

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-505164

(P2004-505164A)

(43) 公表日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl.⁷
C09J 153/00F I
C09J 153/00テーマコード (参考)
4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2002-516029 (P2002-516029)	(71) 出願人	501237327
(86) (22) 出願日	平成13年7月27日 (2001.7.27)		テサ・アクチエンゲゼルシヤフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月21日 (2003.1.21)		ドイツ20253ハンプルク・クイックボ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/008736		ルンシュトラッセ24
(87) 国際公開番号	W02002/010307	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	100 36 804.2	(72) 発明者	フゼマン, マルク
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)		ドイツ22605ハンプルク・シュトレー
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ロウベーク48
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US	(72) 発明者	ツエルナー, シュテファン
			ドイツ22043ハンプルク・オスターカ
			ンプ11
		Fターム(参考)	4J040 DM001 GA05 GA07 QA03

(54) 【発明の名称】 P (B) - P (A/C) - P (B) 構造を有するブロック共重合体が基になった接着性材料

(57) 【要約】

本発明は、各ブロック共重合体が中心の共重合体ブロック P (A/C) と末端の重合体ブロック P (B) で構成されている一般型 P (B) - P (A/C) - P (B) で表されるブロック共重合体が基になった接着性材料に関する。本発明は、P (A/C) が単量体 A と C から作られた 0 °C から - 80 °C のガラス転移温度を示す共重合体を表し、成分 C がラジカル重合反応に不活性な様式で挙動しかつ前記ブロック共重合体の凝集力を向上させる目的用いられる少なくとも 1 種の官能基を含有し、P (B) が単量体 B から作られた 20 °C - 175 °C のガラス転移温度を示す重合体を表し、重合体ブロック P (B) が共重合体ブロック P (A/C) に不溶でありかつ P (B) と P (A/C) が混ざり合わないことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

各ブロック共重合体が 1 つの中央共重合体ブロック $P(A/C)$ と 2 つの末端重合体ブロック $P(B)$ で構成されている一般型 $P(B)-P(A/C)-P(B)$ で表されるブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、

- ・ $P(A/C)$ が単量体 A と C の共重合体を表し、ここで、重合体 $P(A/C)$ が 0°C から -80°C のガラス転移温度を示し、成分 C が、フリーラジカル重合反応に不活性な挙動を示しかつ前記ブロック共重合体の凝集力を向上させる働きをする少なくとも 1 種の官能基を有し、

- ・ $P(B)$ が単量体 B の重合体を表し、ここで、重合体 $P(B)$ が 20°C から 175°C のガラス転移温度を示し、

- ・ 重合体ブロック $P(B)$ が共重合体ブロック $P(A/C)$ に不溶でありかつブロック $P(B)$ と $P(A/C)$ が混和しない、

ことを特徴とする感圧接着剤。

10

【請求項 2】

前記共重合体 $P(A/C)$ の凝集力向上効果が個々のブロック共重合体 $P(B)-P(A/C)-P(B)$ の間の結合に伴って 1 つのブロック共重合体高分子の単量体 C の官能基が少なくとも 1 つのさらなるブロック共重合体高分子と相互作用することでもたらされたものであることを特徴とする請求項 1 記載の感圧接着剤。

【請求項 3】

単量体 C の官能基が双極子／双極子相互作用および／または水素結合で前記凝集力向上をもたらししていることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

20

【請求項 4】

単量体 C の官能基がカルボン酸基、ヒドロキシル基または第三ブチル基であることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 5】

下記の群：アクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸 α -ブチル、無水イタコン酸、イタコン酸、アクリルアミド、例えば N - α -ブチルアクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミドまたはジメチルアクリルアミドなど、および無水マレイン酸の群の少なくとも 1 種の化合物が単量体 C として用いられていることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

30

【請求項 6】

単量体 C の官能基が架橋反応で前記凝集力向上をもたらししているが、適宜先行する活性化の後までは凝集力向上をもたらしなかったことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感圧接着剤。

【請求項 7】

前記単量体 C の架橋性官能基が放射線－化学架橋を起こし得る不飽和基、特に紫外線照射または電子ビーム照射によって架橋を起こし得る不飽和基であることを特徴とする請求項 6 記載の感圧接着剤。

40

【請求項 8】

前記単量体 C の架橋性官能基が $C-C$ 二重結合を少なくとも 1 つ含む炭素原子数が 3 から 8 の不飽和アルキル基であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の感圧接着剤。

【請求項 9】

前記単量体 C の架橋性官能基が熱エネルギーの影響によって架橋反応を起こし得る基であることを特徴とする請求項 6 記載の感圧接着剤。

【請求項 10】

前記単量体 C の架橋性官能基がヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ、酸アミド、イソシアナトまたはアミノ基であることを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれか 1 項記載の感

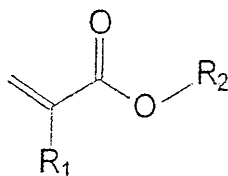
50

圧接着剤。

【請求項 1 1】

下記の一般式

【化 1】



10

〔式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ または CH_3 であり、そして $-\text{OR}_2$ は、前請求項のいずれか 1 項記載の官能基を表すか或は含有する〕

で表される少なくとも 1 種の化合物が単量体 C として用いられたことを特徴とする請求項 6 から 10 のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 2】

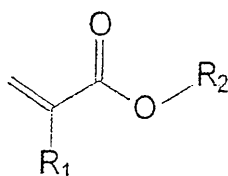
前記共重合体ブロック P (A/C) のガラス転移温度 T_g を $< 0^\circ\text{C}$ にまで下げる少なくとも 1 種の化合物が単量体 C として用いられたことを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 3】

一般式

20

【化 2】



〔式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ または CH_3 であり、そして R_2 は、炭素原子数が 4 - 14 の分枝もしくは未分枝飽和アルキル基の群に属する〕

で表される少なくとも 1 種の化合物が単量体 A として用いられたことを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。 30

【請求項 1 4】

結果として生じる重合体ブロック P (B) が共重合体ブロック P (A/C) と一緒に 2 相ドメイン構造を形成し得るようにする少なくとも 1 種の単量体が単量体 B として用いられたことを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 5】

この感圧接着剤が 5,000 から 600,000 g/mol、特に 10,000 から 300,000 g/mol の範囲の平均分子量を有することを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 6】

40

前記重合体ブロック P (B) の分率が前記ブロック共重合体全体の 10 から 60 重量%、特に 15 から 40 重量% の範囲であることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 7】

単量体 A の重量分率に対する単量体 C の重量分率が 0.1 から 20、特に 0.5 から 5 の範囲であることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 8】

前記ブロック共重合体に樹脂が 0 から 50 重量%、特に 20 から 40 重量% 混合されていることを特徴とする前請求項のいずれか 1 項記載の感圧接着剤。

【請求項 1 9】

50

前請求項のいずれか1項記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記感圧接着剤に添加剤、例えば老化抑制剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、核形成剤、発泡剤、促進剤および／または充填材を製造および／または加工操作過程中に添加することを特徴とする方法。

【請求項20】

前請求項のいずれか1項記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記感圧接着剤を溶融状態で更に加工し、これを特に支持体に付着させることを特徴とする方法。

【請求項21】

前請求項のいずれか1項記載の感圧接着剤の使用であって、前記アクリル系感圧接着剤を支持体の片面または両面に膜として存在させて接着テープで用いる使用。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般型 $P(B) - P(A/C) - P(B)$ のブロック共重合体が基になった感圧接着剤 (pressure sensitive adhesives) に関する。

【0002】

感圧接着剤 (PSA) の分野で被覆技術の技術的進展が継続して起こっていることは新しい進展が継続して求められていることを意味する。本産業では環境規制が益々厳しくなってきたおりかつ溶媒の価格が高くなり続けていることから、PSAを製造する時に無溶媒被覆技術を用いるホットメルト (hot melt) 方法の重要性が増大してきている。従って、PSAテープ製造操作から溶媒をできるだけ排除すべきである。それに関連してホットメルト技術が導入されたことから接着剤に課せられる要求が更に大きくなってきている。特にアクリル系 (acrylic) PSAが改良の目的で非常に広範に調査された主題である。高いレベルの産業用途では、透明性および気候安定性が理由でポリアクリレートが好適である。しかしながら、アクリル系PSAは、そのような利点に加えてまたせん断強度および結合強度に関する厳格な要求も満足させる必要がある。ポリアクリレートに高い分子量と高い極性を持たせることに加えてそれを後で効率良く架橋させると、そのようなプロファイル (profile) の要求が満たされる。しかしながら、そのように高いせん断強度を有する極性PSAはホットメルト押出し加工機操作にあまり適さないと言った欠点を有する、と言うのは、塗布温度を高くする必要がありかつ更に押出し加工機内で起こるせん断によって重合体の分子量が低くなってしまうからである。そのような損傷によって接着剤の特性のレベルが有意に低下してしまう。そのように接着剤に極性部分を持たせるとガラス転移温度が相対的に高くなることから一般に結合強度と粘着性が低くなってしまう。特にホットメルト被覆された (hot melt-coated) アクリル系PSAが示すせん断強度は溶媒被覆された元々のPSAに比較して顕著に低い。従って、現時点では、PSAの押出し加工被覆 (extrusion coating) を容易に行うことができるように流動粘度を下げることを目的としたいろいろな概念が調査されている。

20

30

【0003】

本産業は前記目的を達成するいろいろな概念を探求している。1つの可能性は、支持体に付着させるまでは粘度が低くて非極性のアクリル系接着剤を非常に効率良く架橋させることにある。電子供与基を含むアクリレートと共重合させると、それらはUVまたはEBC (EBC: 電子ビーム硬化) で架橋させている間に生じるフリーラジカルを安定にする。その例は第三級アミン単量体 [WO 96/35725]、第三ブチルアクリルアミド単量体 [米国特許第5, 194, 455号] およびアクリル酸テトラヒドロフリル [EP 0 343 467 B1] である。有効なさらなる架橋概念は、紫外光開始剤を共重合でポリアクリレート鎖に組み込むことにある。例えば、ベンゾインのアクリレートを共重合用単量体として用いそして紫外光を用いて架橋を支持体上で起こさせることが行われた [DE 27 43 979 A1]。他方、米国特許第5, 073, 611号には、ベンゾフェノンおよびアセトフェノンが共重合性単量体として用いられている。

40

【0004】

50

放射線による化学架橋は二重結合を含有するポリアクリレートの場合に非常に効率良く起こる〔米国特許第5,741,543号〕。

【0005】

それとは対照的に、ホットメルト加工可能PSAではスチレンーイソプレンスチレン（SIS）ブロック共重合体が普及している弾性重合体である〔製造方法：米国特許第3,468,972号、米国特許第3,595,941号、PSA用途：米国特許第3,239,478号、米国特許第3,935,338号〕。分子量を比較的低くしかつ特定の形態を持たせると良好な加工特性が達成される〔EP 0 451 920 B1〕。このようなPSAは、中央ブロックに二重結合が多数含まれていることから、光開始剤の存在下で紫外光を用いるか或は電子ビーム（EB）を用いることで非常に効率良く架橋し得る。 10

【0006】

それにも拘らず、そのような弾性重合体は欠点を有し、例えば酸素／オゾンを含有する大気中では紫外光の下で（言い換えれば日光でも同様に）ひどい老化を起こすなどの欠点を有する。適用に非常に不利な別の特性は熱せん断強度が相対的に低い点にある。従って、そのようなPSAは屋外で比較的長期に渡って接着させる場合には適さずかつ温度が比較的高い範囲の用途にも適さない。このことはまた二重結合を少なくとも1つ含有する中央ブロックを有する他のブロック共重合体にも当てはまる〔米国特許第5,851,664号〕。

【0007】

老化、ホットメルト加工性、高い凝集力および放射線による効率良い化学架橋に関する問題の1つの解決法は、SIS重合体とポリアクリレートを組み合わせることで与えられた解決法である。従って、特許US H1,251には、アクリレートを含有するジエン共重合体をホットメルトで用いることが記述されているが、そのような共重合体も同様に二重結合が多数残存していることが理由で老化を起こし易い。 20

【0008】

米国特許第5,314,962号にA-B-Aブロック共重合体が接着剤用弾性重合体として記述されているが、それらが凝集力をもたらす基準（cohesion-forming criterion）として有するのはAドメイン（domain）の生成のみであり、従って、特に温度が高い時に高いせん断強度を示さない。 30

【0009】

EP 0 921 170 A1にもA-B-Aブロック共重合体が記述されており、ここでは、それに樹脂を添加することによる修飾を受けさせている。ここでは架橋が全く実施されておらず、その結果として、この場合に記述されたPSAのせん断強度も同様に非常に低い。

【0010】

従って、本発明の目的は、従来技術の欠点を示すとしても低い度合のみでありかつ凝集力向上の達成を可能にしそして特にホットメルト工程による加工に適しかつPSAとして用いるに有利な特性を失うことなくホットメルト接着剤として用いるに適したポリアクリレートが基になった改良感圧接着剤を提供することにある。 40

【0011】

本目的を本主請求項に明記する如き発明の感圧接着剤を用いて達成するが、これは驚くべきことでありかつ予想外のことである。副請求項は本感圧接着剤の改良態様、これらの製造方法およびこれらの使用に関する。

【0012】

従って、本主請求項は、一般型P（B）-P（A/C）-P（B）で表されるブロック共重合体〔各ブロック共重合体は1つの中央共重合体ブロックP（A/C）と2つの末端重合体ブロックP／（B）で構成されている〕が基になった感圧接着剤に関し、ここで、
・ P（A/C）は、単量体AとCから作られた0℃から-80℃のガラス転移温度を示す共重合体を表し、成分Cは、フリーラジカル重合反応に不活性な挙動を示しかつ前記ブ 50

ロック共重合体の凝集力を向上させる働きをする少なくとも1種の官能基を有し、

・ P (B) は、単量体 B から作られた 20℃ から 175℃ のガラス転移温度を示す重合体を表し、

・ 重合体ブロック P (B) は共重合体ブロック P (A/C) に不溶でありかつブロック P (B) と P (A/C) は混和しない。

【0013】

本発明の意味で非常に有利には、個々のブロック共重合体 P (B) - P (A/C) - P (B) の間の結合に伴って1つのブロック共重合体高分子の成分 C の官能基がさらなるブロック共重合体高分子と相互作用することで、前記共重合体 P (A/C) の凝集力向上効果がもたらされる。

10

【0014】

この種類の結合は、本発明の意味で、単純に物理的引力から化学的反應に由来する結合（例えば共有結合、イオン結合、ファンデルワールス結合）に至る範囲のあらゆる結合である。ここでは、高分子またはこれに存在する側鎖の間のインターリンク (interlinks)、インターループ (interloops)、インターフック (interhooks) などともまた結合を構成する機能として働き得ると述べることができる。

【0015】

本発明の1つの有利な1番目の態様における成分 C は、双極子-双極子相互作用および/または水素結合を生じ得る官能基を少なくとも1つ含有し、この成分 C の官能基は、そのような双極子-双極子相互作用および/または水素結合、特にさらなるブロック共重合体との水素結合によって凝集力の向上をもたらす。この場合、成分 A の場合に比べてガラス転移温度が高くなる。

20

【0016】

本発明の非常に有利な2番目の態様は、成分 C の官能基が架橋反應を起こす能力を有し（これは適宜先行する活性化後のみであるが）そして成分 C の官能基がそのような架橋反應によって凝集力の向上をもたらす感圧接着剤を用いて与える態様である。

【0017】

そのような先行する活性化または架橋の開始を有利には供給するエネルギーに差を付けることで起こさせることができる。

【0018】

本感圧接着剤の1つの変形における成分 C の架橋性官能基は、放射線-化学架橋、特に紫外線照射または電子ビーム照射による架橋を起こし得る不飽和基である。

30

【0019】

この場合の成分 C の架橋性官能基は、非常に有利には、C-C 二重結合を少なくとも1つ含む炭素原子数が3から20の不飽和アルキル基である。

【0020】

二重結合による修飾を受けているアクリレートでは、アクリル酸アリルおよびアクリレート化 (acrylated) 桂皮酸エステルが本発明の意味で特に有利である。

【0021】

成分 C として、アクリル系単量体に加えて、また、(フリーラジカル) 重合中に反應を起こさない二重結合を有するビニル化合物も非常に有利に使用可能である。特に好適な例はイソプレンおよびブタジエンである。

40

【0022】

架橋性基による修飾を受けている感圧接着剤のさらなる変形における成分 C の架橋性官能基は、熱エネルギーの影響下で架橋反應を起こし得る基である。

【0023】

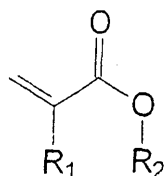
前記2つの変形では、成分 C の架橋性官能基としてヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ、酸アミド、イソシアナトまたはアミノ基を選択するのが非常に有利であることを確認した。

【0024】

50

成分Cとして、アクリル系単量体またはビニル単量体を単独または単量体Aと組み合わせて用いて共重合体ブロックP (A/C) のガラス転移温度を0℃未満にまで下げるのが好適である。本発明の方法の1つの有利な変法では、アクリル系単量体、特に下記の一般式【0025】

【化3】



10

【0026】

〔式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ または CH_3 であり、そして基 $-\text{OR}_2$ は、本感圧接着剤の凝集力を向上させる官能基を表すか或は含有する〕

に相当するアクリル系単量体を用いる。成分Cの例はアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル、アクリル酸 α -ブチル、アリルアルコール、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、ベンゾインのアクリレート、アクリレート化ベンゾフェノン、アクリルアミド（例えばN- α -ブチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミドなど）、およびメタアクリル酸グリセリジルであるが、このリストは確定的ではない。

20

【0027】

これに関連して、

a) 双極子-双極子相互作用および／または水素結合形成特性に関しては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸ばかりでなくまたアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、アクリルアミド、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸メチルを選択し、

b) 高エネルギー放射線による架橋では、ベンゾインのアクリレート、アクリレート化ベンゾフェノンを選択し、

c) 熱による架橋では、アクリル酸ヒドロエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸、メタアクリル酸、アリルアルコール、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、メタアクリル酸グリセリジルばかりでなくまた全てのアクリルアミドを選択する、

30

のが好適である。アクリル酸 α -ブチルと例えばアクリル酸ステアрилを用いるとガラス転移温度の追加的上昇がもたらされる。その結果として生じる重合体は相対的に高い分子量と制限された可動性を示す。

【0028】

単量体Aとして、アクリル系単量体またはビニル単量体の使用が有利であり、特にそれらを単独または成分Cと組み合わせて用いて共重合体ブロックP (A/C) のガラス転移温度を0℃未満にまで下げるのが好適である。

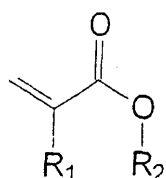
40

【0029】

本発明の感圧接着剤の成分Aとして、下記の一般式：

【0030】

【化4】



50

【0031】

で描写可能な1種以上の化合物を用いるのが非常に有利である。ここで、 $R^1 = H$ または CH_3 であり、基 R_2 は、炭素原子数が4から14の分枝もしくは未分枝の飽和アルキル基から成る群から選択される。

【0032】

本発明の感圧接着剤の成分Aとして優先的に用いるアクリル系単量体には、炭素原子数が4から14、好適には炭素原子数が4から9のアルキル基を有するアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルが含まれる。具体例は、下記のリストで限定することを望むものでないが、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ノニルおよびそれらの分枝異性体、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルなどである。

10

【0033】

単量体Aとして追加的に場合により下記の群のビニル単量体を用いることも可能である：ビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、 α 位に芳香環を有するビニル化合物および α 位に複素環を有するビニル化合物。

【0034】

ここでも再び排他的でない下記のいくつかの例を挙げることができる：酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、ビニルピリジン、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル。

【0035】

成分Bとして、共重合体ブロックP(A/C)と一緒に2相ドメイン(2-phase domain)構造を形成し得る単量体を選択するのが好適である。それにはブロックP(B)とブロックP(A/C)が混和しないことが前提条件である。そのような2相ドメイン構造の中に異なる(およびまた適宜同じ)鎖を有するP(B)ブロックが互いに混ざり合っている領域を生じさせる。そのようなドメインは、公知のように、P(A/C)マトリックスの中に埋め込まれている。この種類の2相ドメイン構造物は特徴的にガラス転移温度を2つ示す。

20

【0036】

異なる特性を有する2つの相が生じるように軟質ブロックP(A/C)の横側に硬質ブロックP(B)を生じさせる。

30

【0037】

成分Bとして使用可能な化合物の有利な例は、ビニル芳香族、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルである。成分Bの特に好適な例はメタアクリル酸メチルおよびスチレンである。

【0038】

そのようなブロック共重合体P(B)-P(A/C)-P(B)の好適なさらなる特徴は、その分子量が5,000から600,000g/mol、より好適には10,000から300,000g/molの範囲である点にある。重合体ブロックP(B)の分率を有利にはブロック共重合体全体の10から60重量パーセント、より好適には15から40重量%の範囲にする。成分Aに対する成分Cの重量分率を非常に有利には0.1から20、より好適には0.5から5の範囲にする。

40

【0039】

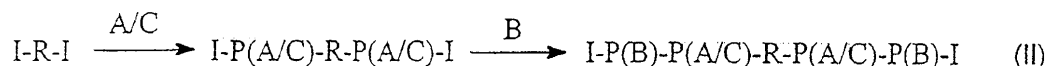
本発明のブロック共重合体の調製では、フリーラジカル機構に従って進行する如何なる成長制御(controlled-growth)重合も使用可能であり、例えばATRP(原子移動ラジカル重合)、ニトロキサイドまたはTEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシピロリジニルオキシル)および/またはこれの誘導体で制御する重合、またはRAFT方法[迅速添加フラグメンテーション(rapid addition-fragmentation)連鎖移動]などによる重合も使用可能である。この調製では、例えば、1番目の段階で単量体AとCの(共)重合を開始させた後に2番目の段階で成分Bを共重合させて末端ブロック(II)の導入をもたらす二官能開始

50

剤を用いることができるが、この場合、任意選択として、中間体を単離することも可能である。以下に示す反応式中の I-R-I は官能基 I を含有する二官能開始剤を表す。

【0040】

【化5】



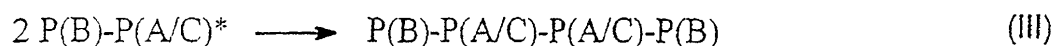
【0041】

加うるに、巨大単量体 P(B)-P(A/C)* (III) をフリーラジカルで再化合させることでトリブロック共重合体を生じさせることも可能である。

10

【0042】

【化6】



【0043】

そのようなブロック共重合体の重合では、フリーラジカルを制御する目的でニトキサイドである調節剤 (regulators) を用いるのが好適である。この重合を1種以上の有機溶媒の存在下および／または水の存在下または無溶媒で実施してもよい。溶媒の使用量をできるだけ少なくするのが好適である。重合時間は変換率および温度に応じて6から48時間の範囲である。

20

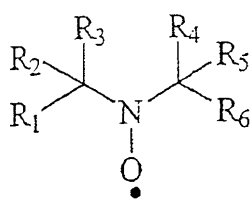
【0044】

溶液重合の場合に用いる好適な溶媒は、飽和カルボン酸のエステル (例えば酢酸エチル)、脂肪族炭化水素 (例えばn-ヘキサンまたはn-ヘプタン)、ケトン (例えばアセトンまたはメチルエチルケトン)、特別な沸点を示すスピリット、またはこのような溶媒の混合物である。重合を水性媒体または有機溶媒と水性溶媒の混合物中で行う場合には、乳化剤および重合用安定剤を添加するのが好適である。用いる重合開始剤にはラジカルを発生する通常の化合物、例えば過酸化物、アゾ化合物およびペルオキシ硫酸塩などが含まれる。また、開始剤の混合物の使用も卓越して適する。フリーラジカル安定化では、タイプ (IVa) または (IVb) のニトロキサイド：

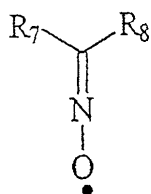
30

【0045】

【化7】



(IVa)



(IVb)

40

【0046】

[ここで、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ および R₈ は、互いに独立して、下記の化合物または原子を表す：

- i) ハライド、例えば塩素、臭素またはヨウ素など、
 - ii) 飽和、不飽和および芳香族であってもよい炭素原子数が1-20の線状、分枝、環状および複素環式炭化水素、
 - iii) エステル-COOR₉、アルコキサイド-OR₁₀ および／またはホスホネート-PO(OR₁₁)₂ (ここで、R₉、R₁₀ または R₁₁ は群 ii の基を表す)]
- を用いる。

【0047】

50

化合物（I V a）または（I V b）はまた如何なる種類の重合体鎖に結合していてもよく、従って、それらを本ブロック共重合体合成時に巨大ラジカル（macroradicals）または巨大調節剤（macroregulators）として用いることも可能である。この種類の巨大分子は例えば重合操作中に生じ得る。

【0048】

重合を制御する調節剤として下記のリストの化合物を用いるのがより好適である：

- ・ 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシル（PROXYL）、3-カルバモイル-PROXYL、2, 2-ジメチル4, 5-シクロヘキシル-PROXYL、3-オキソ-PROXYL、3-ヒドロキシイミン-PROXYL、3-アミノメチル-PROXYL、3-メトキシ-PROXYL、3-tert-ブチル-PROXYL、3, 4-ジ-tert-ブチル-PROXYL、
- ・ 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシピロリジニルオキシ（TEMPO）、4-ベンゾイルオキシ-TEMPO、4-メトキシ-TEMPO、4-クロロ-TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-オキソ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシル、2, 2, 6-トリメチル-6-エチル-1-ピペリジニルオキシル、
- ・ N-tert-ブチル-1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-tert-ブチル-1-(2-ナフチル)-2-メチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-tert-ブチル-1-ジエチルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-tert-ブチル-1-ジベンジルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-(1-フェニル-2-メチルプロピル)-1-ジエチルホスホノ-1-メチルエチルニトロキサイド、
- ・ ジ-tert-ブチルニトロキサイド、
- ・ ジフェニルニトロキサイド、
- ・ tert-ブチル tert-アミルニトロキサイド。

【0049】

さらなる制御重合方法として原子移動ラジカル重合（ATRP）を用いることも可能であり、この場合には、一官能性もしくは二官能性の第二もしくは第三ハロゲン化物を開始剤として用いるのが好適であり、そしてこのようなハロゲン化物のオブストラクション（obstruction）でCu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Cu、AgまたはAuの錯体を用いるのが好適である〔EP 0 824 111、EP 0 826 698、EP 0 824 110、EP 0 841 346、EP 0 850 957〕。ATRPのいろいろな可能性が米国特許第5, 945, 491号、米国特許第5, 854, 364号および米国特許第5, 789, 487号に記述されている。

【0050】

好適な製造変法としてRAFT方法〔リバーシブルアディクションフラグメンテーション（reversible addition-fragmentation）連鎖移動〕を実施する。このような方法はWO 98/01478およびWO 99/31144に詳述されている。ブロック共重合体を生じさせる時にはトリチオカーボネート〔Macromolecules 2000, 33, 234-245〕が特に有利に適切であり、この場合には、1番目の段階でタイプAおよびCの単量体をランダムに共重合させ、そしてその後単離を行うか或は直接用いて、次に単量体Bを重合させる。

【0051】

感圧接着剤を生じさせる時、この上に記述したブロック共重合体を溶液または熔融物の状態で更に処理する。適切な溶媒は1種以上の有機溶媒である。感圧接着テープを製造する時、前記ブロック共重合体に有利には樹脂による修飾を受けさせる。使用可能な樹脂の例にはテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C₅およびC₉炭化水素樹脂、ピネン樹脂

、インデン樹脂およびロジンが含まれ、これらは単独または互いの組み合わせで使用可能である。しかしながら、原則として、相当するポリアクリレート P (A/C) に可溶なあらゆる樹脂を用いることができるが、特に、脂肪族、芳香族、アルキル芳香族炭化水素樹脂、純粋な単量体が基になった炭化水素樹脂、水添炭化水素樹脂、官能炭化水素樹脂およびまた天然樹脂の全部を挙げることができる。

【0052】

前記ブロック共重合体に含める樹脂の重量分率を好適には 0 から 50 重量%、より好適には 20 から 40 重量%の範囲にする。

【0053】

加うるに、場合により添加剤、例えば老化抑制剤、配合剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、核形成剤、発泡剤、促進剤および／またはいろいろな充填材（例えばカーボンブラック、TiO₂、ガラスまたは他の材料の固体状もしくは中空球、核形成剤）を製造および／または加工操作過程中に添加してもよい。

【0054】

本発明の 1 つの有利な進展、特に 2 番目の有利な態様では、P (A/C) に可溶であるか或は P (A/C) に相溶し得る架橋剤物質を添加する。適切な架橋剤の例には、金属のキレート化合物、多官能イソシアネート、多官能アミンまたは多官能アルコールが含まれる。また、有利には多官能アクリレートを架橋剤として添加することも可能である。

【0055】

紫外光を用いて架橋を起こさせる場合の 1 つの有利な進展では、紫外光開始剤を前記ブロック共重合体に添加する。本発明の意味で非常に良好な効果で使用可能な有用な光開始剤は、ベンゾインのエーテル、例えばベンゾインメチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルなど、置換アセトフェノン、例えば 2, 2-ジエトキシアセトフェノン (Ciba Geigy から Irgacure 651 として入手可能)、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、ジメトキシヒドロキシアセトフェノンなど、置換アルファ-ケトール、例えば 2-メトキシ-2-ヒドロキシプロピオフェノンなど、芳香族スルホニルクロライド、例えば 2-ナフチルスルホニルクロライドなど、そして光活性オキシム、例えば 1-フェニル-1, 2-プロパンジオンの 2- (O-エトキシカルボニル) オキシムなどである。

【0056】

本発明の方法が特に接着テープなどの製造にとって有利である 1 つのさらなる進展の特徴は、述べた態様および変法の全部に関して、本感圧接着剤を溶融物の状態で更に加工しそしてそれを特に支持体に塗布することにある。

【0057】

本文脈では、例えば接着テープ用の支持体材料として、技術者に良く知られている通常の方法、例えばフィルム（ポリエステル、PET、PE、PP、BOPP、PVC）、不織布、発泡体、織物および織りフィルムなど、そしてまた剥離紙（グラシン、HDPE、LDPE）などを用いることができる。このリストは決定的ではない。

【0058】

本発明のホットメルト感圧接着剤を架橋させる場合、これを、出力が例えば 80 から 200 W/cm の市販の標準的高圧もしくは中圧水銀ランプを用いて 200-400 nm の範囲の紫外線照射を短時間行うか或は 70-140 °C の範囲の温度の熱で架橋を起こさせるか或はイオン化放射線、例えば電子ビームなどによる硬化で達成する。紫外線による架橋では、ランプの出力をウェブ (web) の速度に適合させるか或はウェブの移動速度が遅い場合にはそれをある程度遮蔽することでそれが受ける熱応力を低くするのが適切であり得る。照射時間を個々のランプの構造および出力で管理する。

【0059】

本発明は、更に、そのようにして得た感圧接着剤を接着テープで用いることにも関し、この場合には、本アクリル系感圧接着剤を支持体の片面または両面に膜として存在させる。

【0060】

本発明の感圧接着剤は、異なる2種類の有利な態様を有する結果として、異なる特性を有する2つの群に分類分け可能である。即ち、1番目の有利な態様では、本質的に高分子間の物理的相互作用を通して凝集力の向上をもたらす。そのような凝集力の向上をもたらす操作が可逆的であるように熱エネルギーおよび／または水分の導入を通してそのような相互作用をなくさせることができる。2番目の有利な態様は架橋が化学的に不可逆的な点にあり、その結果として、本発明の相当する感圧接着剤は熱せん断強度に関して良好な特性を有することに加えて高い熱安定性を有することで区別される。本発明を従来技術と比較した時の実質的な利点は、官能基を適切に選択することで本発明の感圧接着剤が感圧接着剤の凝集力の可逆的向上から不可逆的向上に至る範囲を網羅する点にあり、その結果として、この感圧接着剤を個々の最終使用に最適に適合させることができる点にある。

10

【0061】

以下に示す多数の実施例の意図は本発明を説明することであり、それに不必要な制限を受けさせることを決して望むものでない。

【0062】

アクリル系ホットメルト (acrylic hot melts) で望まれる技術的接着特性の関数として、アクリル系単量体およびビニル系単量体の選択を用いる。量、比率およびパーセント分率は単量体の総量を基準にしている。

【0063】

ここで、実施例1. 1から1. 7に1番目の有利な態様を記述し、実施例2. 1から2. 12に本発明の2番目の有利な態様を記述する。

20

【0064】

(実施例)

試験方法

調製したPSAの技術的接着特性を評価する目的で下記の試験方法を用いた。試験では、ポリエチレングリコールテレフタレート製フィルム (実施例1から6) またはシリコン被覆 (siliconized) 剥離紙 (実施例7から12) を接着剤で50 g/m² の比率になるように覆った。

せん断強度 (試験A1、A2、A3)

幅が13 mmの接着テープ片を綺麗にしておいた滑らかな鋼表面に付着させた。付着面積は20 mm x 13 mm (長さ x 幅) であった。その後、下記の手順を実施した：

30

試験A1：室温で1 kgの重りを接着テープに固定しそしてこの重りが落下するまでの時間を記録した。

試験A2：室温で2 kgの重りを接着テープに固定しそしてこの重りが落下するまでの時間を記録した。

試験A3：70 °Cで1 kgの重りを接着テープに固定しそしてこの重りが落下するまでの時間を記録した。

【0065】

測定せん断安定性時間 (shear stability times) の各々を分で記録し、これは3回行った測定の平均に相当する。

180° 結合強度試験 (試験B)

40

幅が20 mmのアクリレート感圧接着剤片をポリエステルに膜として塗布した後、これを鋼板に付着させた。2 kgの重りを用いて前記PSA片を前記基質の上に2回押し付けた。その後直ちに前記接着テープを前記基質から180° の角度で300 mm/分で剥がした。前記鋼板をアセトンで2回そしてイソプロパノールで1回洗浄した。全ての測定を気候制御 (climate-controlled) 条件下室温で実施した。測定結果をN/cmで報告し、これは3回行った測定の平均である。

ローリングボール (Rolling ball) (試験C)

幅が25 mmの接着剤片を測定用レールの上に試験接着剤付着側が下方に向くように置く。遮断具を解放するとV2 A鋼で出来ている直径が11 mmの測定用ボールが傾斜路を転がり落ちそして接着剤で覆っておいた水平領域を転がる。接着剤膜の上を移動した距離 (

50

mm) を粘着性の尺度として用いる。

ゲル指数 (試験 D)

注意深く乾燥させた後の無溶媒接着剤サンプルをポリエチレン製不織布 (Tyvek ウェブ) で出来ているパウチの中に入れて溶着させる。トルエンを用いた抽出を受けさせる前のサンプルの重量と抽出を受けさせた後のサンプルの重量の差、言い換えればトルエンに不溶な重合体の重量分率を用いてゲル指数を決定する。

サンプルの調製

使用したアクリレート、メタアクリレートおよびスチレンは商業的に入手可能である。ベンゾインのアクリレートの調製を DE 27 43 979 A1 に従って行った。これらの単量体を使用する前に蒸留による精製を行った。

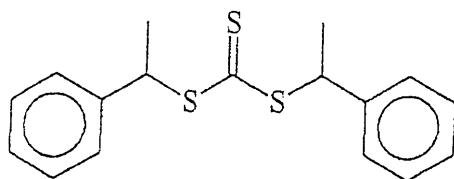
10

トリチオカーボネートの調製:

調節剤としてのトリチオカーボネート (V) の調製を Macromolecules 2000、33、243-245 および Synth. Commun. 1988、18、1531-1536 に従って行った。

【0066】

【化8】



(V)

20

【0067】

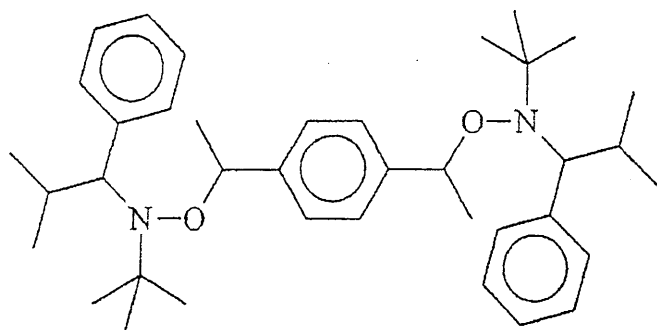
二官能アルコキシアミン (VI) の調製:

Journal of American Chemical Society、121、16、3904-3920、1999の実験指示に類似した手順に従った。1,4-ジビニルベンゼンとニトロキサイド (VI) を出発材料として用いた。

【0068】

【化9】

30



(VI)

40

【0069】

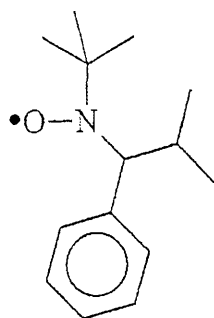
ニトロキサイド (VII) (2,2,5-トリメチル-4-フェニル-3-アザヘキサン-3-ニトロキサイド) の調製:

Journal of American Chemical Society、121、16、3904-3920、1999の実験指示に類似した手順に従った。

【0070】

【化10】

50



(VII)

10

【0071】

重合手順トリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) :

500 ml の Schlenk 容器にスチレンを 400 ml およびトリチオカーボネート (V) を 3.47 g (0.01172 モル) 仕込んで、この容器に脱気を 3 回受けさせた後、重合をアルゴン下で実施した。反応混合物を攪拌しながら 110 °C に加熱することで重合を開始させて重合を 30 時間実施した。単離では、反応混合物を RT に冷却し、重合体を 1000 ml のジクロロメタンに溶解させた後、激しく攪拌しながら 7.5 L のメタノールを用いて沈澱させた。この沈澱物をフリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 34,200$ 、 $M_w / M_n = 1.17$)。

20

トリチオカーボネート官能化ポリメタアクリル酸メチル (B) :

1000 ml の Schlenk 容器にメタアクリル酸メチルを 351 g、トルエンを 500 ml、トリチオカーボネート (V) を 1.34 g (0.0056 モル) および 1,1'-アザビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) [Du Pont の Vazo 88 (商標)] を 1.00 g (0.0037 モル) 仕込んで、この容器に脱気を 3 回受けさせた後、重合をアルゴン下で実施した。この反応混合物を攪拌しながら 80 °C に加熱することで重合を開始させて 4 時間実施した。単離では、反応混合物を RT に冷却し、重合体を 800 ml のジクロロメタンに溶解させた後、激しく攪拌しながら 8.0 L のメタノールを用いて沈澱させた。この沈澱物をフリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 27,500$ 、 $M_w / M_n = 1.30$)。

30

実施例 2.7 から 2.12 (C) の一般的重合手順

アルコキシアミン (VI) とニトロキサイド (VII) [アルコキシアミン (VI) を基準にして 10 モル%] の混合物を単量体 A および C と一緒に混合し、その結果として得た混合物を -78 °C に冷却しながらこれに脱気を数回受けさせた後、加圧下の密封容器内で 110 °C に加熱する。36 時間の反応時間後に単量体 B を加えて重合を前記温度で 24 時間継続する。分子量の測定および多分散性の測定を GPC で行う。

ブロック共重合体

40

比較実施例 1.1

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g、アクリル酸 n-ブチルを 357 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60 °C に加熱して、この温度に 24 時間保持した。

【0072】

単離では、反応混合物を RT に冷却した後、ブロック共重合体 PS-PBuA-PS を GPC で分析した ($M_n = 181,000$ 、 $M_w / M_n = 1.39$)。

【0073】

50

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A および B を実施した。

比較実施例 1. 2

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g 、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 447 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に 24 時間保持した。

【0074】

単離では、反応混合物を RT に冷却した後、ブロック共重合体 PS-P E H A-P S を GPC で分析した ($M_n = 169,000$ 、 $M_w / n = 1.38$)。

【0075】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A および B を実施した。

実施例 1. 3

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g 、アクリル酸 n-ブチルを 352 g 、アクリル酸を 7 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に 24 時間保持した。

【0076】

単離では、反応混合物を RT に冷却した後、ブロック共重合体 PS-P (B u A / A A) - P S を GPC で分析した ($M_n = 174,000$ 、 $M_w / n = 1.51$)。

【0077】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A および B を実施した。

実施例 1. 4

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g 、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 442 g 、N-t-ブチルアクリルアミドを 4.5 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に 24 時間保持した。

【0078】

単離では、反応混合物を RT に冷却した後、ブロック共重合体 PS-P (E H A / N T B A M) - P S を GPC で分析した ($M_n = 173,000$ 、 $M_w / n = 1.47$)。

【0079】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A および B を実施した。

実施例 1. 5

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g 、アクリル酸 n-ブチルを 352 g 、アクリル酸ヒドロキシエチルを 7 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に 24 時間保持した。

【0080】

単離では、反応混合物を RT に冷却した後、ブロック共重合体 PS-P (B u A / H E A

10

20

30

40

50

)-PSをGPCで分析した ($M_n = 178,000$ 、 $M_w / n = 1.48$)。

【0081】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で15分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法AおよびBを実施した。

比較実施例 1. 6

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリメタアクリル酸メチル (B) を 32 g 、アクリル酸 n -ブチルを 357 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを20分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを2回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に24時間保持した。

10

【0082】

単離では、反応混合物をRTに冷却した後、ブロック共重合体 PMMA-PBuA-PMMA をGPCで分析した ($M_n = 173,000$ 、 $M_w / n = 1.43$)。

【0083】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で15分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法AおよびBを実施した。

実施例 1. 7

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリメタアクリル酸メチル (B) を 32 g 、アクリル酸 n -ブチルを 352 g 、アクリル酸を 7 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを20分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを2回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に24時間保持した。

20

【0084】

単離では、反応混合物をRTに冷却した後、ブロック共重合体 PMMA-P(BuA/A)-PMMA をGPCで分析した ($M_n = 172,000$ 、 $M_w / n = 1.53$)。

【0085】

その後、前記ブロック共重合体をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で15分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法AおよびBを実施した。

30

比較実施例 2. 1

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g 、アクリル酸 n -ブチルを 357 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを20分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを2回行った後、これを攪拌しながら 60°C に加熱して、この温度に10時間保持した。

【0086】

単離では、反応混合物をRTに冷却し、ブロック共重合体 PS-PBuA-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、 6.0 L のメタノール (-78°C に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPCで分析した ($M_n = 180,000$ 、 $M_w / n = 1.39$)。

40

【0087】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Herculesの) を25重量分率およびCatenex 945 (商標) (Shellの) を5重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、 120°C で15分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法A、BおよびCを実施した。

比較実施例 2. 2

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A)

50

を 32 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 447 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60 °C に加熱して、この温度に 10 時間保持した。

【0088】

単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P EHA-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78 °C に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 169,000$ 、 $M_w / n = 1.38$)。

【0089】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Hercules の) を 25 重量分率および Catenex 945 (商標) (Shell の) を 5 重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、120 °C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A、B および C を実施した。

実施例 2. 3

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g、アクリル酸 n-ブチルを 355 g、アクリル酸ヒドロキシエチルを 2 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60 °C に加熱して、この温度に 10 時間保持した。

【0090】

単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P (BuA/HEA)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78 °C に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 174,000$ 、 $M_w / n = 1.51$)。

【0091】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Hercules の) を 25 重量分率、Catenex 945 (商標) (Shell の) を 5 重量分率および 1,6-ジイソシアナトヘキサンを 1.45 g 添加した。この溶解させてブレンドした接着剤をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、120 °C で 15 分間乾燥させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A、B および C を実施した。

実施例 2. 4

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 32 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 442 g、アクリル酸を 4.5 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60 °C に加熱して、この温度に 10 時間保持した。

【0092】

単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P (EHA/AA)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78 °C に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 173,000$ 、 $M_w / n = 1.47$)。

【0093】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Hercules の) を 25 重量分率、アセチルアセトンアルミニウムを 0.3 g (25 ml のトルエンに入っている溶液の状態) および Catenex 945 (商標) (Shell の) を 5 重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆した後、120 °C で 15 分間乾燥させた。技術

10

20

30

40

50

的接着特性を分析する目的で試験方法A、BおよびCを実施した。

実施例 2. 5 および 2. 5'

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 38 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 450 g、ベンゾインのアクリレート を 2.8 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60℃ に加熱して、この温度に 10 時間保持した。

【0094】

単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P(EHA/BzA)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78℃ に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 191,000$ 、 $M_w/n = 1.45$)。 10

【0095】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Norsolene M1080 (商標) (Cray Valley の) を 25 重量分率および Catene x 945 (商標) (Shell の) を 5 重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態 で 50 g/m² になるように被覆し、120℃ で 15 分間乾燥させた後、これに中圧水銀ランプ (120 W/cm) を用いた照射を受けさせたが、この照射では、それを前記ランプに 20 m/分 で 4 回通すことで照射を行った。参考として、照射を受けさせていない PSA テープにも同様な試験を受けさせた (実施例 5')。技術 20

実施例 2. 6 および 2. 6'

フリーラジカル重合用の通常の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (A) を 38 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 450 g、アクリレート化ベンゾフェノン [UCB の Ebecryl 36 (商標)] を 2.8 g およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を 0.12 g 仕込んだ。この反応槽にアルゴンを 20 分間通しそして反応槽に脱気を受けさせることを 2 回行った後、これを攪拌しながら 60℃ に加熱して、この温度に 10 時間保持した。

【0096】

単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P(EHA/BnA)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78℃ に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した後、GPC で分析した ($M_n = 199,000$ 、 $M_w/n = 1.53$)。 30

【0097】

200 g のトルエンに前記ブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Norsolene M1080 (商標) (Cray Valley の) を 25 重量分率および Catene x 945 (商標) (Shell の) を 5 重量分率添加した。この複合塊から溶媒を除去した後、シリコン被覆剥離紙の上に 145℃ の溶融物の状態でホットメルトとして 50 g/m² になるように被覆し、これに中圧水銀ランプ (120 W/cm) を用いた照射を受けさせたが、この照射では、それを前記ランプに 20 m/分 で 4 回通すことで照射を行 40

実施例 2. 7

一般的重合手順 (C) と同様にして、二官能開始剤 (VI) を 0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII) を 0.0287 g、アクリル酸 n-ブチルを 480 g、イソプレンを 20 g およびスチレンを 80 g 用いた。重合体の単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P(BuA/I)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78℃ に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPC で分析した ($M_n = 230,000$ 、 $M_w/n = 1.59$)。 50

【0098】

200 gのトルエンにその調製したブロック共重合体を100 g溶解させた後、Foral 85 (商標) (Herculesの)を25重量分率およびCateneX 945 (商標)を5重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で50 g/m²になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを30 kGyのEB線量で230 kVの加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法A-Dを実施した。

比較実施例 2. 8

一般的重合手順 (C)と同様にして、二官能開始剤 (VI)を0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII)を0.0287 g、アクリル酸n-ブチルを500 gおよびスチレンを80 g用いた。重合体の単離では、反応混合物をRTに冷却し、ブロック共重合体PS-P (BuA)-PSを750 mlのジクロロメタンに溶解させた後、6.0 Lのメタノール (-78℃に冷却)を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPCで分析した ($M_n = 220,000$ 、 $M_w / n = 1.45$)。 10

【0099】

200 gのトルエンにその調製したブロック共重合体を100 g溶解させた後、Foral 85 (商標) (Herculesの)を25重量分率およびCateneX 945 (商標)を5重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で50 g/m²になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを30 kGyのEB線量で230 kVの加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法A-Dを実施した。 20

実施例 2. 9

一般的重合手順 (C)と同様にして、二官能開始剤 (VI)を0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII)を0.0287 g、アクリル酸n-ブチルを240 g、アクリル酸2-エチルヘキシルを240 g、イソプレンを20 gおよびスチレンを80 g用いた。重合体の単離では、反応混合物をRTに冷却し、ブロック共重合体PS-P (BA/EHA/I)-PSを750 mlのジクロロメタンに溶解させた後、6.0 Lのメタノール (-78℃に冷却)を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPCで分析した ($M_n = 2,150,000$ 、 $M_w / n = 1.63$)。 30

【0100】

200 gのトルエンにその調製したブロック共重合体を100 g溶解させた後、Foral 85 (商標) (Herculesの)を25重量分率およびCateneX 945 (商標)を5重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で50 g/m²になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを30 kGyのEB線量で230 kVの加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法A-Dを実施した。

実施例 2. 10

一般的重合手順 (C)と同様にして、二官能開始剤 (VI)を0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII)を0.0287 g、アクリル酸2-エチルヘキシルを480 g、イソプレンを20 gおよびスチレンを80 g用いた。重合体の単離では、反応混合物をRTに冷却し、ブロック共重合体PS-P (EHA/I)-PSを750 mlのジクロロメタンに溶解させた後、6.0 Lのメタノール (-78℃に冷却)を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPCで分析した ($M_n = 2,080,000$ 、 $M_w / n = 1.57$)。 40

【0101】

200 gのトルエンにその調製したブロック共重合体を100 g溶解させた後、Foral 85 (商標) (Herculesの)を25重量分率およびCateneX 945 (商標)を5重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で50 g/m²になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを30 kGyのEB線量で230 kVの加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分 50

析する目的で試験方法A-Dを実施した。

実施例 2. 1 1

一般的重合手順 (C) と同様にして、二官能開始剤 (VI) を 0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII) を 0.0287 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 460 g、イソブレンを 40 g およびスチレンを 80 g 用いた。重合体の単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P (EHA/I)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78℃に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPC で分析した ($M_n = 2,150,000$ 、 $M_w / M_n = 1.63$)。

【0102】

200 g のトルエンにその調製したブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Hercules の) を 25 重量分率および Catenex 945 (商標) を 5 重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを 30 kGy の EB 線量で 230 kV の加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A-D を実施した。

実施例 2. 1 2

一般的重合手順 (C) と同様にして、二官能開始剤 (VI) を 0.739 g、遊離ニトロキサイド (VII) を 0.0287 g、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 480 g、イソブレンを 20 g およびスチレンを 120 g 用いた。重合体の単離では、反応混合物を RT に冷却し、ブロック共重合体 PS-P (EHA/I)-PS を 750 ml のジクロロメタンに溶解させた後、6.0 L のメタノール (-78℃に冷却) を用いて激しく攪拌しながら沈澱させた。この沈澱物を冷却フリットで濾別した。GPC で分析した ($M_n = 2,460,000$ 、 $M_w / M_n = 1.68$)。

【0103】

200 g のトルエンにその調製したブロック共重合体を 100 g 溶解させた後、Foral 85 (商標) (Hercules の) を 25 重量分率および Catenex 945 (商標) を 5 重量分率添加した。この複合塊をシリコン被覆剥離紙の上に溶液の状態で 50 g/m^2 になるように被覆し、120℃の乾燥用オーブン内で乾燥させた後、これを 30 kGy の EB 線量で 230 kV の加速電圧を伴わせて架橋させた。技術的接着特性を分析する目的で試験方法 A-D を実施した。

結果

実施例 1. 1 から 1. 5 :

下記の表に前記組成物の技術的接着特性を挙げる。

【0104】

【表 1】

表 1			
実施例	SST RT/A1	SST RT/A2	BS-鋼 [N/cm]/B
1.1	+10000	164	2.6
1.2	+10000	68	2.9
1.3	+10000	+10000	4.0
1.4	+10000	2375	3.4
1.5	+10000	4486	3.6

【0105】

塗布率：50 g/m²

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

実施例 1. 1 および 1. 2 は通常通り製造したポリスチレンーポリアクリレートーポリスチレン PSA である。せん断荷重（shear weight）を 1 kg にした時のせん断強度には大きな差がないことは明らかである。差を引き出すことができたのは荷重をより大きくした時のみである。実施例 1. 3 から 1. 5 で荷重を 2 kg にするとせん断強度が顕著に高くなったが、これは、凝集力を向上させる共重合用単量体であるアクリル酸、N-tert-ブチルアクリルアミドおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを用いたことによる。その上、架橋を全く起こさせなくても高い凝集力が達成される。

10

実施例 1. 6 および 1. 7

下記の表 2 にこれらの実施例の技術的接着特性を挙げる。

【0106】

【表 2】

表 2			
実施例	SST RT/A1	SST RT/A2	BS- 鋼 [N/cm] /B
1.6	+10000	95	2.8
1.7	+10000	+10000	3.2

20

【0107】

塗布率：50 g/m²

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

実施例 1. 6 と 1. 7 を比較することにより、PMMA 末端ブロックを伴わせた時にも中央ブロックに修飾を受けさせることで凝集力の向上が同様に得られることを示している。ここでも再び実施例 1. 7 では 20 N 試験でせん断強度が顕著に高くなる。

30

実施例 2. 1 から 2. 4

下記の表 3 に前記組成物の技術的接着特性を挙げる。

【0108】

【表 3】

表 3				
実施例	SST RT/A1	SST 70°C/A3	BS- 鋼 [N/cm] /B	RB [cm] /C
2.1	+10000	85	6.8	155
2.2	+10000	45	7.0	180
2.3	+10000	3585	5.5	210
2.4	+10000	4350	5.2	235

40

【0109】

50

塗布率：50 g/m²

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

RB：ローリングボール試験

実施例 2. 1 および 2. 2 は通常様式でブレンドしたポリスチレンーポリアクリレートーポリスチレン P S A である。架橋用の官能基を全く存在させていないことから、良好なせん断強度が達成されたのは室温の時のみである。実施例 2. 3 および 2. 4 では、中央ブロックにアクリル酸ヒドロキシエチルまたはアクリル酸を共重合用単量体として含有させた。ヒドロキシル基およびカルボン酸基は両方とも架橋で利用され得ることから、ポリスチレン単位によるドメインが生じることに加えてまた凝集力（せん断強度）を向上させる目的で 2 番目の架橋機構を用いることが可能になる。実施例 2. 3 では二官能性イソシアネートを用いて熱による架橋を起こさせ、実施例 2. 4 ではアルミニウムのキレート化合物を用いて熱による架橋を起こさせた。70℃におけるせん断安定性時間は、接着剤を追加的に架橋させると凝集力が顕著に高くなることを示している。

10

実施例 2. 5 および 2. 6

下記の表 4 にこれらの実施例の技術的接着特性を挙げる。

【0110】

【表 4】

20

表 4				
実施例	SST RT/A1	SST 70°C/A3	BS- 鋼 [N/cm]/B	RB [cm]/C
2.5	+10000	2890	5.5	195
2.6	+10000	2565	5.7	205
2.5'	+10000	125	6.3	140
2.6'	+10000	145	6.5	155

30

【0111】

塗布率：50 g/m²

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

RB：ローリングボール試験

これらの実施例は、光開始剤をランダム共重合で中央ブロックの中に入り込ませることも同様に可能であることを示している。その上、PMMA もまた安定化およびドメイン生成用の末端ブロックとして用いるに適する。中央ブロックを紫外線照射で効率良く架橋させることができ、従って、それによって熱せん断強度が顕著に上昇する（実施例 2. 5 および 2. 6 を 2. 5' および 2. 6' と比較することで分かる）。実施例 2. 6 では被覆をホットメルトとして行ったが、これは前記ブロック共重合体を熔融物の状態で加工することができることを示している。

40

実施例 2. 7 および 2. 8

表 5 に試験方法 A-D で得た技術的接着剤評価結果を示す。

【0112】

【表 5】

表 5						
実施例	重 合 体	SST RT/A1	SST 70°C/A3	BS- 鋼 [N/cm]/B	RB [cm]/C	ゲル 指数 [%]
2.7	PS-P(BA/I)-PS	+10000	1265	6.1	280	35
2.8	PS-PBA-PS	+10000	245	6.4	245	10

【0113】

10

塗布率：50 g/m²；電子ビーム線量30 kGy

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

RB：ローリングボール試験

実施例2.7と2.8を比較することで、二重結合を中央ブロックに沿って導入すると電子ビームによる架橋が顕著に向上することが分かる。EB線量を30 kGyにした時に実施例2.7が達成したゲル指数は35%であったが、二重結合を伴わない比較実施例2.8が達成したゲル指数は10%である。架橋効率が高ければ高い程結果として凝集力が高くなり、特に熱い条件下の凝集力が高くなる。従って、硬質ポリスチレンドメインを生じさせかつ電子ビームによる架橋を効率良く起こさせると、結果として高いせん断強度を有する感圧接着剤を生じさせることが可能になる。

20

実施例2.9から2.12

表6に試験方法A-Dで得た技術的接着剤評価結果を示す。

【0114】

【表6】

表 6						
実施例	重 合 体	SST RT/A1	SST 70°C/A3	BS- 鋼 [N/cm]/B	RB [cm]/C	ゲル 指数 [%]
2.9	PS- P(BA/EHA/I)- PS	+10000	1455	6.3	275	38
2.10	PS-P(EHA/I)- PS	+10000	1050	6.6	220	40
2.11	PS-P(EHA/I)- PS	+10000	3430	6.0	320	52
2.12	PS-P(EHA/I)- PS	+10000	2825	6.0	330	37

30

40

【0115】

塗布率：50 g/m²；電子ビーム線量30 kGy

SST：せん断安定性時間（分）

RT：室温

BS：鋼への接着強度

RB：ローリングボール試験

50

実施例 2. 9 から 2. 1 2 は、本発明の感圧接着剤は多様性を有することを示している。実施例 2. 9 では、アクリル酸ブチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルとイソプレンがランダムに重合した中央ブロックを用いた。実施例 2. 1 1 では、中央ブロックに含まれる二重結合の分率を高くした。電子ビームによる架橋を起こさせると再びゲル指数が他の実施例に比較して顕著に高くなった。比較的長い P S 末端ブロックを伴う重合体もまた感圧接着剤用弾性重合体として使用可能である。

【国際公開パンフレット】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10307 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C09J 153/00 [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLLNER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08736

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juli 2001 (27.07.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 36 804.2 28. Juli 2000 (28.07.2000) DE Veröffentlicht: — ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc

(54) Title: ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(B)-P(A/C)-P(B) STRUCTURE

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEMASSEN AUF BASIS VON BLOCKCOPOLYMEREN DER STRUKTUR P(B)-P(A/C)-P(B)

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(B)-P(A/C)-P(B), wherein each block copolymer consists of a central copolymer block P(A/C) and terminal polymer blocks P(B). The invention is characterised in that P(A/C) represents a copolymer from monomers A and C, which has a glass transition temperature of 0 °C - 80 °C, wherein component C contains at least one functional group which behaves in an inert manner in a radical polymerisation reaction, and which is used to increase the cohesion of said block copolymer; P(B) represents a polymer from monomers B, which has a glass transition temperature of 20 °C - 175 °C; the polymer-block P(B) is insoluble in the copolymer-block P(A/C), and P(B) and P(A/C) are unmixable.

(57) Zusammenfassung: Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, dadurch gekennzeichnet, dass P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0 °C bis -80 °C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren dient, P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt, der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

WO 02/10307 A2

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

5

Beschreibung**Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(B)-P(A/C)-P(B)**

- 10 Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B).

Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebmassen eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr schiefesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebmassen fallen - im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse - deutlich ab. Daher werden zur Zeit unter-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

2

schiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebemassen untersucht.

In der Technik werden verschiedene Konzepte verfolgt, um dieses Ziel zu erreichen. Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren

- 5 Acrylatklebemasse erst auf dem Träger. Acrylate mit elektronendrückenden Gruppen werden copolymerisiert und stabilisieren während der UV- oder ESH-Vernetzung (ESH: Elektronenstrahlhärtung) entstehende Radikale. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine enthaltende Monomere [W0 96/35725], tertiäres Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455] und Tetrahydrofurylacrylate [EP 0 343 467 B1]. Ein weiteres Konzept der effizienten Ver-
- 10 netzung ist die Copolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z.B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet.
- 15 Eine sehr effiziente Vernetzung findet strahlenchemisch bei Doppelbindungen enthaltenen Polyacrylaten statt [US 5,741,543].
- Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebemassen [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebemassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Ver-
- 20 arbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebemassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung (ES) vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten.
- Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise die starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozon-haltigen Atmo-
- 25 sphäre. Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft ist die relativ geringe Wärmescherfestigkeit. Diese Haftklebemassen sind daher für längerfristige Außenverklebungen und für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymere, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664].
- 30 Eine Lösung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten. So wurden im Patent US H1,251 Acrylat enthaltende Dien-Copolymere für Hotmelt-Anwendungen beschrieben, die jedoch ebenfalls – bedingt durch die hohe Anzahl der verbleibenden Doppelbindungen – der Alterung unterliegen.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

3

In der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die aber als kohäsionsbildendes Kriterium nur die A-Domänenbildung besitzen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherfest sind.

- 5 In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherfestigkeit der beschriebenen Haftklebmassen nur sehr gering ist.

- 10 Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, wobei eine Erhöhung der Kohäsion erzielt werden kann, und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebmasse günstigen Eigenschaften verloren gehen.

- 15 Gelöst wird die Aufgabe überraschend und nicht vorhersehbar durch die erfindungsgemäße Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

- 20 Dementsprechend betrifft der Hauptanspruch eine Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, und wobei

- 25 • P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0 °C bis –80 °C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymers dient,
- 30 • P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

- 35 Sehr vorteilhaft im Sinne der vorgestellten Erfindung wird die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymers P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymer-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

4

ren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente C eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.

- 5 Derartige Bindungen im erfinderischen Sinne sind alle Bindungen von rein physikalischen Attraktionskräften bis hin zu Bindungen aufgrund einer chemischen Reaktion (beispielsweise kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Van-der-Waals-Bindungen). Es sei hier erwähnt, daß im Sinne einer Bindungsbildung auch Verknüpfungen, Verschlingungen, Verhakungen oder dergleichen der Makromoleküle oder daran befindlicher Seitenketten dienen können.

10

- In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform dieser Erfindung enthält die Komponente C zumindest eine funktionelle Gruppe, welche in der Lage ist, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere mit weiteren Blockcopolymeren, die Steigerung der Kohäsion hervorruft. Hierbei wird die Glasübergangstemperatur gegenüber der Komponente A heraufgesetzt.

- 20 Eine zweite sehr vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung wird durch eine Haftklebmasse gegeben, bei der die funktionelle Gruppe der Komponente C eine Vernetzungsreaktion hervorrufen kann, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung, und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Vernetzungsreaktionen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.

- 25 Die vorherige Aktivierung bzw. die Initiierung der Vernetzung kann dabei in günstiger Weise durch unterschiedliche Energiezuführung geschehen:

- In einer Variante der Haftklebmasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere durch eine Vernetzung, welche durch UV-
30 Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

- Sehr vorteilhaft ist dabei die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, welcher mindestens
35 eine C-C-Doppelbindung aufweist.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

5

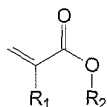
Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Sinne Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Komponente C auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

In einer weiteren Variante der mit vernetzenden Gruppen modifizierten Haftklebemasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

Für diese beiden Varianten hat es sich als sehr günstig herausgestellt, für die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe zu wählen.

Als Monomere C werden in bevorzugter Weise Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer A – auf unterhalb 0 °C herabsetzen. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Acrylmonomere eingesetzt, insbesondere solche entsprechend der folgenden allgemeinen Formel:



wobei R₁ = H oder CH₃ ist und der Rest -OR₂ die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet.

Beispiele für die Komponente C sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, t-Butylacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamide (wie beispielsweise N-t-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

6

Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, Dimethylacrylamid) und Glyceridylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Dabei werden bevorzugt gewählt:

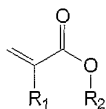
- 5 a) für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen- und/oder Wasserstoffbrücken-bildenden Eigenschaften:
Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, aber auch Hydroxyethylacetat, Hydroxypropylacetat, Allylalkohol, Acrylamide, Hydroxyethylmetacrylat, Methylmethacrylat
 - b) zur Vernetzung mit energiereicher Strahlung:
Benzoinacrylat, acyliertes Benzophenon
 - 10 c) zur thermischen Vernetzung:
Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, aber auch alle Acrylamide.
- Mit t-Butylacrylat und beispielsweise Stearylacrylat wird eine zusätzliche Steigerung der
- 15 Glasübergangstemperatur bewirkt. Diese daraus resultierenden Polymere weisen ein höheres Molekulargewicht und eine eingeschränkte Beweglichkeit auf.

Als Monomer A werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, besonders bevorzugt solche, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks

- 20 P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer C – auf unterhalb 0 °C herabsetzen.

In sehr vorteilhafter Weise für die erfindungsgemäße Haftklebemasse wird als Komponente A eine oder mehrere Verbindungen, welche sich durch die folgende allgemeinen Formel beschreiben lassen, eingesetzt.

25



30

Dabei ist R₁ = H oder CH₃, der Rest R₂ wird gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

7

Acrylmonomere, die bevorzugt für die erfinderische Haftklebemasse als Komponente A eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat.

Weiterhin werden optional als Monomer A Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt:

Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung.

Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

Als Komponente B werden bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer-Blöcken P(A/C) auszubilden. Voraussetzung hierfür ist die Nichtmischbarkeit der Blöcke P(B) mit den Blöcken P(A/C). In der 2-Phasen-Domänenstruktur bilden sich Bereiche aus, in welchen sich die P(B)-Blöcke unterschiedlicher (und gegebenenfalls auch gleicher) Ketten miteinander mischen. Diese sogenannten Domänen sind eingebettet in einer P(A/C)-Matrix. Als Charakteristikum besitzt eine solche 2-Phasen-Domänenstruktur zwei Glasübergangstemperaturen.

Mit der Ausbildung zweier Phasen unterschiedlicher Eigenschaften erhält man harte Blöcke P(B) neben weichen Blöcken P(A/C).

Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

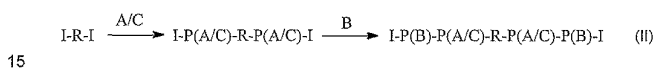
Ein weiteres bevorzugtes Charakteristikum dieser Blockcopolymere P(B)-P(A/C)-P(B) ist, daß das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 10.000 und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent. Der Gewichtsanteil der Komponente C liegt im Verhältnis zur Komponente A in sehr vorteilhafter Weise zwischen 0,1 und 20, mehr bevorzugt zwischen 0,5 und 5.

WO 02/10307

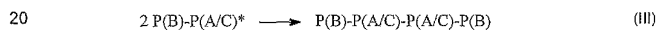
PCT/EP01/08736

8

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z.B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z.B. ein difunktionaler Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die (Co)Polymerisation der Monomeren A und C initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponente B zur Einführung der Endblöcke einpolymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann. I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionalen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.



Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(B)-P(A/C)^* hergestellt werden (III).



Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

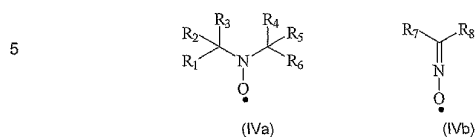
Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyllethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindun-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

9

gen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



10 wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 – 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- 15 iii) Ester –COOR₉, Alkoxide –OR₁₀ und/oder Phosphonate –PO(OR₁₁)₂,
wobei R₉, R₁₀ oder R₁₁ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden. Derartige Makromoleküle können beispielsweise während des Polymerisationsprozesses entstehen.

20

Mehr bevorzugt werden zur kontrollierten Regelung für die Polymerisation Verbindungen aus der folgenden Aufstellung eingesetzt:

- 25 • 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 30 • 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- 35 • N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

10

- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
 - N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
 - Di-t-Butylnitroxid
 - Diphenylnitroxid
- 5 • T-Butyl-t-amyl Nitroxid

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion der Halogenide

10 Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind in US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

15 Als bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], die in einem ersten Schritt Monomere des Typs A und C statistisch copolymerisieren und daraufhin isoliert

20 werden können oder direkt zur anschließenden Polymerisation von Monomer B genutzt werden.

Zur Herstellung einer Haftklebemasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymeren in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich

25 ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes wird das Blockcopolymer vorteilhaft mit Harzen modifiziert. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat P(A/C) löslichen Harze verwenden,

30 insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt bevorzugt zwischen 0 und 50 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.-%.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

11

Weiterhin werden im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses optional Additive wie Alterungsschutzmittel, Compoundierungsmittel, Lichtschutzmittel, Ozon-
schutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder
5 verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder
anderen Materialien, Keimbildner) zugesetzt.

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung, insbesondere für die zweite vorteilhafte Ausführ-
ungsform der Erfindung, werden in P(A/C) lösliche bzw. mit P(A/C) verträgliche Vernet-
zersubstanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z.B. Metallchelate, multifunktion-
10 nelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunk-
tionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer zusetzen.

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung für die Vernetzung mit UV-Licht werden den
Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche im
15 erfinderischen Sinne sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z.B. Benzoin-
methylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z.B. 2,2-
Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-
phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie
z.B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z.B. 2-
20 Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-
ethoxycarbonyl)oxim.

Eine Weiterentwicklung für alle der genannten Ausführungsformen und Varianten, die
das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispiels-
25 weise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebemasse aus der
Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufge-
tragen wird.

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fach-
30 mann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP,
PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine,
HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

Die gegebenenfalls stattfindende Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaft-
35 klebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 – 400 nm mit

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

12

handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm oder durch thermische Vernetzung in einem Temperaturbereich zwischen 70 – 140 °C oder durch ionisierende Strahlung, wie z.B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahn-
5 geschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Haftklebemasse für ein
10 Klebeband, wobei die Acrylathaftklebemasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen lassen sich durch die zwei unterschiedlichen vorteilhaften Ausführungsformen in zwei Gruppen unterschiedlicher Eigenschaften auf-
15 teilen: In der ersten vorteilhaften Ausführungsform kommt die Kohäsionssteigerung im Wesentlichen durch physikalische Wechselwirkungen der Makromoleküle untereinander zustande. Diese Wechselwirkungen lassen sich durch thermische Energie bzw. durch Zufuhr von Feuchtigkeit wieder lösen, so daß der Prozeß der Steigerung der Kohäsion reversibel ist.

20 Die zweite vorteilhafte Ausführungsform wird chemisch irreversibel vernetzt, so daß sich die entsprechenden erfindungsgemäßen Haftklebemassen durch eine hohe thermische Stabilität mit guten Eigenschaften bezüglich ihrer Wärmescherfestigkeit auszeichnen. Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik ist es, daß die erfindungsgemäßen Haftklebemassen durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen
25 das Spektrum von reversibler zu irreversibler Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse abdecken, so daß die Haftklebemasse auf den jeweiligen Verwendungszweck hin optimal abgestimmt werden kann.

Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich
30 hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathotmelts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

13

Die Beispiele 1.1 bis 1.7 beschreiben dabei die erste vorteilhafte Ausführungsform, die Beispiele 2.1 bis 2.12 die zweite vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung.

5

Beispiele

Testmethoden

- 10 Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren. Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglycolterephthalat (Beispiele 1 bis 6) bzw. silikonisierte Trennpapiere (Beispiele 7 bis 12) mit einem Masseauftrag von 50 g/m² beschichtet.

15 Scherfestigkeit (Test A1, A2, A3)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

- Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und
20 die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.
Test A2: Bei Raumtemperatur wurde ein 2 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.
Test A3: Bei 70 °C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.
25 Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180° Klebkrafttest (Test B)

- Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylat-haftklebmasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde
30 anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.
35 Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

14

Rolling-Ball (Test C)

Ein 25 mm breiter Klebestreifen wird mit der zu prüfenden Klebmasseseite auf eine Meßschiene gelegt. Durch Lösen der Sperrvorrichtung rollt eine V2A-Meßkugel mit 11 mm Durchmesser die Rampe hinunter und auf einer waagerechten, mit der Klebmasse beschichteten Massefläche entlang.

5

Die durchlaufende Distanz auf der Klebstoffschicht in mm dient als Maß für den Tack.

Gelwert (Test D)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben- gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

10

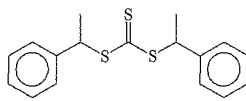
15 Herstellung der Proben

Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich. Benzoin- acrylat wurde gemäß DE 27 43 979 A 1 hergestellt. Die Monomere wurden vor dem Ein- satz destillativ gereinigt.

20 Herstellung des Trithiocarbonats:

Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243- 245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 hergestellt.

25



(V)

30 Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (VI):

Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden die 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (VI) eingesetzt.

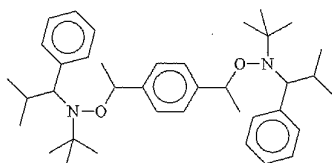
35

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

15

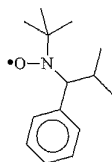
5



(VI)

- 10 Herstellung des Nitroxids (VII) (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxide):
Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen.

15



20

(VII)

Durchführung der Polymerisationen

25

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A):

- In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110 °C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 34200$, $M_w/M_n = 1.17$).

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

16

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B):

- In einem 1000 ml Schlenkgefäß wurden 351 g Methylmethacrylat, 500 ml Toluol, 1,34 g des Trithiocarbonates (V) (0,0056 mol) und 1,00 g (0,0037 mol) 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitril) (Vazo 88™, Fa. DuPont) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80 °C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 27500$, $M_{wh} = 1.30$).

10

Allgemeine Durchführung der Polymerisationen für die Beispiele 2.7 bis 2.12 (C):

- Eine Mischung aus dem Alkoxyamin (VI) und dem Nitroxid (VII) (10 Mol-% zu Alkoxyamin (VI)) werden mit den Monomeren A und C gemischt, mehrmals unter herabkühlen auf -78 °C entgast und anschließend in einem geschlossenen Behälter unter Druck auf 110 °C erhitzt. Nach 36 h Reaktionszeit wird das Monomer B hinzugegeben und weitere 24 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Messung der Polydispersität erfolgte via GPC.

20 BlockcopolymereVergleichsbeispiel 1.1

- Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PBuA-PS via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{wh} = 1.39$).

- 30 Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

17

Vergleichsbeispiel 1.2

- Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.
- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PEHA-PS via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/m} = 1.38$).
- Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.3

- Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.
- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/AS)-PS via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/m} = 1.51$).
- Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.4:

- Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g N-tert.-Butylacrylamid und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.
- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(EHA/NTBAM)-PS via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/m} = 1.47$).

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

18

Das Blockcopolymer wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

5 Beispiel 1.5

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24

10. h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS via GPC analysiert ($M_n = 178000$, $M_{w/M_n} = 1.48$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur

15 Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1.6

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

20 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-PBuA-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/M_n} = 1.43$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

30

Beispiel 1.7

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

19

zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-P(BuA/AS)-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 172000$, $M_{w/n} = 1.53$).

- 5 Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

10 Vergleichsbeispiel 2.1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur

- 15 gehalten.
Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PBuA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1.39$).

- 20 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundingierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C

- 25 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.2

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 30 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PEHA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

20

ren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/n} = 1.38$).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundingierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

10 Beispiel 2.3

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 355 g n-Butylacrylat, 2 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10

15 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/n} = 1.51$).

20 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) und 1.45 g 1,6-Diisocyanatohexan hinzugegeben. Die gelöste sowie abgemischte Klebmasse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen

25 Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.4

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10

30 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/AS)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rüh-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

21

ren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.47$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 0,3 g Acetylaluminiumacetat (gelöst in 25 ml Toluol) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.
- 10 Beispiele 2.5 und 2.5'
Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g Benzoinacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.
- 15 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BzA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 191000$, $M_{w/n} = 1.45$).
- 20 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080™ (Fa. Cray Valley), und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet und mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 5'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.
- 25

Beispiele 2.6 und 2.6'

- 30 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g acyliertes Benzophenon (Ebecryl 36™, Fa. UCB) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

22

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BnA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 199000$, $M_{w/n} = 1.53$).

- 5 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080™ (Fa. Cray Valley) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze als Hotmelt bei 145 °C mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen sowie mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler
- 10 (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 6'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.7

- 15 In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g n-Butylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Nieder-
- 20 schlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 230000$, $M_{w/n} = 1.59$).
- 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes
- 25 Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.8

- 30 In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 500 g n-Butylacrylat und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine
- 35 gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 220000$, $M_{w/n} = 1.45$).

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

23

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

Beispiel 2.9

In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 240 g n-Butylacrylat, 240 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BA/EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse

ergab ($M_n = 2150000$, $M_{w/n} = 1.63$). 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

Beispiel 2.10

In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2080000$, $M_{w/n} = 1.57$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

24

mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

Beispiel 2.11

- 5 In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 460 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Nieder-
- 10 schlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2150000$, $M_{wh} = 1.63$).
- 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundingierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes
- 15 Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

Beispiel 2.12

- 20 In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 120 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Nieder-
- 25 schlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2460000$, $M_{wh} = 1.68$).
- 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundingierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes
- 30 Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A - D durchgeführt.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

25

ResultateBeispiele 1.1 bis 1.5:

In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

5

Tabelle 1			
Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ RT /A2	KK-Stahl [N/cm] /B
1.1	+10000	164	2.6
1.2	+10000	68	2.9
1.3	+10000	+10000	4.0
1.4	+10000	2375	3.4
1.5	+10000	4486	3.6

Masseauftrag: 50g/m².
 SSZ: Scherstandzeiten [min]
 RT: Raumtemperatur
 KK: Klebkraft auf Stahl

10

Die Beispiele 1.1 und 1.2 sind konventionell hergestellte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Mit 1 kg Schergewicht zeigen sich keine großen Unterschiede bezüglich der Scherfestigkeit. Erst bei höherer Belastung lassen sich die Unterschiede herausarbeiten. Mit 2 kg Belastung steigt mit den Beispielen 1.3 bis 1.5 die Scherfestigkeit deutlich an durch die Kohäsions-steigernden Comonomere Acrylsäure, N-tert.-Butylacrylamid und Hydroxyethylacrylat. Die hohe Kohäsion wird zudem ohne jegliche Vernetzung erzielt.

15

20 Beispiele 1.6 und 1.7:

In der folgenden Tabelle 2 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

Tabelle 2			
Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ RT /A2	KK-Stahl [N/cm] /B
1.6	+10000	95	2.8
1.7	+10000	+10000	3.2

Masseauftrag: 50g/m².
 SSZ: Scherstandzeiten [min]
 RT: Raumtemperatur
 KK: Klebkraft auf Stahl

25

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

26

Der Vergleich der Beispiele 1.6 und 1.7 zeigt, daß auch mit PMMA-Endblöcken durch die Modifizierung des Mittelblocks eine Kohäsionssteigerung erzielt wird. Auch hier steigt im Beispiel 1.7 die Scherfestigkeit im 20 N Test deutlich an.

5

Beispiele 2.1 bis 2.4:

In der folgenden Tabelle 3 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 3				
Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A3	KK-Stahl [N/cm] /B	RB [cm] /C
2.1	+10000	85	6.8	155
2.2	+10000	45	7.0	180
2.3	+10000	3585	5.5	210
2.4	+10000	4350	5.2	235

10

Masseauftrag: 50g/m².
 SSZ: Scherstandzeiten [min]
 RT: Raumtemperatur
 KK: Klebkraft auf Stahl
 RB: Rolling-Ball-Test

- 15 Die Beispiele 2.1 und 2.2 sind konventionell abgemischte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Da keine funktionellen Gruppen zur Vernetzung vorhanden sind, wird nur bei Raumtemperatur eine gute Scherfestigkeit erreicht. Die Beispiele 2.3 und 2.4 enthalten Hydroxyethylacrylat oder Acrylsäure als Comonomere im Mittelblock. Die Hydroxy- als auch die Carbonsäuregruppe kann zur Vernetzung genutzt werden, so daß
- 20 neben der Domänenbildung durch die Polystyroleinheiten auch ein zweiter Vernetzungsmechanismus zur Erhöhung der Kohäsion (Scherfestigkeit) angewendet werden kann. Beispiel 2.3 wurde mit einem difunktionellen Isocyanat, Beispiel 2.4 mit einem Aluminiumchelat thermisch vernetzt. Die Scherstandzeiten bei 70 °C zeigen eine deutlich erhöhte Kohäsion für die zusätzlich vernetzten Klebmassen.

25

Beispiele 2.5 und 2.6:

In der folgenden Tabelle 4 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

27

Tabelle 4				
Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A3	KK-Stahl [N/cm] /B	RB [cm] /C
2.5	+10000	2890	5.5	195
2.6	+10000	2565	5.7	205
2.5'	+10000	125	6.3	140
2.6'	+10000	145	6.5	155

Masseauftrag: 50g/m²

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

5

Die Beispiele zeigen, daß auch Photoinitiatoren statistisch in den Mittelblock einpolymerisiert werden können. Ferner eignen sich auch PMMA als Endblöcke zur Stabilisierung und Domänenbildung. Durch UV-Bestrahlung läßt sich der Mittelblockeffizient vernetzen und somit wird wiederum die Wärmescherfestigkeit deutlich angehoben (s. Vergleich Beispiele 2.5 und 2.6 mit 2.5' und 2.6'). Beispiel 2.6 wurde als Hotmelt beschichtet und verdeutlicht die Möglichkeit der Verarbeitung dieser Blockcopolymere aus der Schmelze.

15 Beispiele 2.7 und 2.8

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A – D dargestellt.

Tabelle 5						
Beispiel	Polymer	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A3	KK-Stahl [N/cm] /B	RB [cm] /C	Gelwert [%]
2.7	PS-P(BA/I)-PS	+10000	1265	6.1	280	35
2.8	PS-PBA-PS	+10000	245	6.4	245	10

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

20

25 Der Vergleich der Beispiele 2.7 und 2.8 zeigt, daß durch die Einführung der Doppelbindungen entlang des Mittelblocks die Elektronenstrahlvernetzbarkeit deutlich verbessert wird. Beispiel 2.7 erreicht bei 30 kGy ES-Dosis einen Gelwert von 35 %, Vergleichsbei-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

28

spiel 2.8 ohne Doppelbindungen einen Gelwert von 10 %. Durch die effizientere Vernetzung steigt die Kohäsion – insbesondere in der Wärme – an. Durch die Bildung der harten Polystyrol-Domänen und durch die effiziente Elektronenstrahl-Vernetzung lassen sich somit hochscherfeste Haftklebmassen herstellen.

5

Beispiele 2.9 bis 2.12:

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A – D dargestellt.

Tabelle 6						
Beispiel	Polymer	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A3	KK-Stahl [N/cm] /B	RB [cm] /C	Gelwert [%]
2.9	PS-P(BA/EHA/I)-PS	+10000	1455	6.3	275	38
2.10	PS-P(EHA/I)-PS	+10000	1050	6.6	220	40
2.11	PS-P(EHA/I)-PS	+10000	3430	6.0	320	52
2.12	PS-P(EHA/I)-PS	+10000	2825	6.0	330	37

10

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

15

Die Beispiele 2.9 bis 2.12 zeigen die Variabilität der erfindungsgemäßen Haftklebmassen. Im Beispiel 2.9 wurde ein Mittelblock aus Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Isopren statistisch polymerisiert eingesetzt. Im Beispiel 2.11 wurde der Anteil der Doppelbindungen im Mittelblock erhöht. Nach der Elektronenstrahl-Vernetzung ist der Gelwert gegenüber den anderen Beispielen nochmals deutlich angestiegen. Auch Polymere mit längeren PS Endblöcken lassen sich als Elastomere für Haftklebmassen einsetzen.

20

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

29

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß
 - P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, wobei das Polymer P(A/C) eine Glasübergangstemperatur von 0 °C bis -80 °C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren dient,
 - P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, wobei das Polymer P(B) eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt,
 - der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.
2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymeren P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen wird, wobei die funktionelle Gruppe eines Blockcopolymer-Makromoleküls der Monomere C mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.
3. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Monomere C mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.
4. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Monomere C eine Carbonsäuregruppe, eine Hydroxygruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist.
5. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere C zumindest eine Verbindung aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methacrylsäure, Methyl-

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

30

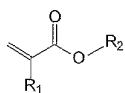
methacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamide, wie z.B. N-tert.-Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid oder Dimethylacrylamid, und Maleinsäureanhydrid.

- 5 6. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die funktionelle Gruppe der Monomere C mittels einer Vernetzungsreaktion die
Steigerung der Kohäsion hervorruft, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung.
- 10 7. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Monomere C eine ungesättigte
Gruppe ist, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere
durch eine Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit
Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.
- 15 8. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß
die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Monomere C ein ungesättigter
Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, welcher mindestens eine C-C-Doppel-
20 bindung aufweist.
9. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Monomere C eine solche
Gruppe ist, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreak-
25 tion befähigt ist.
10. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Monomere C eine Hydroxy-,
30 eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Amino-
gruppe ist.
11. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß
35 als Monomere C zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel

WO 02/10307

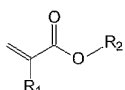
PCT/EP01/08736

31



eingesetzt wird, wobei $R_1 = H$ oder CH_3 und $-OR_2$ die funktionelle Gruppe nach einem der oberen Ansprüche darstellt oder beinhaltet.

- 5 12. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
als Monomere C zumindest eine Verbindung eingesetzt wird, welche die Glasübergangstemperatur des Copolymer-Blocks P(A/C) auf $T_g < 0^\circ C$ herabsetzt.
- 10 13. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
als Monomere A zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



- eingesetzt wird, wobei $R_1 = H$ oder CH_3 und R_2 aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 – 14 Kohlenstoffatomen.
- 15
14. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
als Monomere B zumindest ein Monomer eingesetzt wird, so daß die entstehenden
- 20 Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer-Blöcken P(A/C) auszubilden.
15. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 10.000 und 300.000 g/mol besitzt.

WO 02/10307

PCT/EP01/08736

32

16. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.
- 5
17. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
der Gewichtsanteil der Monomere C im Verhältnis zu dem der Monomere A zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5 liegt.
- 10
18. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
die Blockcopolymere mit 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% eines Harzes gemischt werden.
- 15
19. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
der Haftklebmasse im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt werden.
- 20
20. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.
- 25
21. Verwendung der Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.
- 30

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10307 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: **C09J 153/00**,
B32B 27/28, C08F 293/00

[DE/DE]: Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE); **ZÖLL-
NER, Stephan** [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08736

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 804 2 28. Juli 2000 (28.07.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 2. Mai 2002

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TESA AG** [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Ham-
burg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUSEMANN, Marc**

(54) Title: ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(B)-P(A/C)-P(B) STRUCTURE

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBEMASSEN AUF BASIS VON BLOCKCOPOLYMEREN DER STRUKTUR P(B)-P(A/C)-P(B)

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(B)-P(A/C)-P(B), wherein each block copolymer consists of a central copolymer block P(A/C) and terminal polymer blocks P(B). The invention is characterised in that P(A/C) represents a copolymer from monomers A and C, which has a glass transition temperature of 0 °C - 80 °C, wherein component C contains at least one functional group which behaves in an inert manner in a radical polymerisation reaction, and which is used to increase the cohesion of said block copolymer; P(B) represents a polymer from monomers B, which has a glass transition temperature of 20 °C - 175 °C; the polymer-block P(B) is insoluble in the copolymer-block P(A/C), and P(B) and P(A/C) are unmixable.

(57) Zusammenfassung: Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, dadurch gekennzeichnet, dass P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0 °C bis 80 °C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren dient, P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20 °C bis 175 °C besitzt, der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

WO 02/10307 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/08736
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J153/00 B32B27/28 C08F293/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J B32B C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14 June 2000 (2000-06-14) claims 1,3,6,7; examples 2,3 ---	1-21
X	EP 0 921 170 A (ATOCHER ELF SA) 9 June 1999 (1999-06-09) page 4, line 15 - line 45; claims 1,26; examples 21,22 ---	1-21
X	EP 0 349 270 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3 January 1990 (1990-01-03) claim 1; examples 2,3 ---	1-21
X	US 5 314 962 A (OTSU TAKAYUKI ET AL) 24 May 1994 (1994-05-24) examples 1,2 --- -/--	1-21
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 February 2002		Date of mailing of the international search report 07/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Krail, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No
PCT/EP 01/08736

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US H1251 H (SOUTHWICK JEFFREY G) 2 November 1993 (1993-11-02) cited in the application column 10, line 11; claim 1 -----	1-3

1

Form PCT/ISA(210) (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 Inter: International Application No
 PCT/EP 01/08736

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1008640	A	14-06-2000	JP EP	2001115124 A 1008640 A1	24-04-2001 14-06-2000
EP 0921170	A	09-06-1999	FR EP	2771747 A1 0921170 A1	04-06-1999 09-06-1999
EP 0349270	A	03-01-1990	AU AU BR DE DE EP ES JP MX ZA	614140 B2 3523989 A 8903178 A 68917657 D1 68917657 T2 0349270 A2 2057127 T3 2103277 A 169747 B 8904874 A	22-08-1991 04-01-1990 13-02-1990 29-09-1994 23-03-1995 03-01-1990 16-10-1994 16-04-1990 22-07-1993 27-03-1991
US 5314962	A	24-05-1994	JP JP DE DE EP	1026619 A 2553134 B2 3878959 D1 3878959 T2 0286376 A2	27-01-1989 13-11-1996 15-04-1993 14-10-1993 12-10-1988
US H1251	H	02-11-1993	NONE		

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/08736

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US H1251 H (SOUTHWICK JEFFREY G) 2. November 1993 (1993-11-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 10, Zeile 11; Anspruch 1 -----	1-3

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALE [®] RECHERCHENBERICHT				Intern. Klass. Altkennzeichen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 01/08736	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 1008640	A	14-06-2000	JP 2001115124 A EP 1008640 A1	24-04-2001 14-06-2000	
EP 0921170	A	09-06-1999	FR 2771747 A1 EP 0921170 A1	04-06-1999 09-06-1999	
EP 0349270	A	03-01-1990	AU 614140 B2 AU 3523989 A BR 8903178 A DE 68917657 D1 DE 68917657 T2 EP 0349270 A2 ES 2057127 T3 JP 2103277 A MX 169747 B ZA 8904874 A	22-08-1991 04-01-1990 13-02-1990 29-09-1994 23-03-1995 03-01-1990 16-10-1994 16-04-1990 22-07-1993 27-03-1991	
US 5314962	A	24-05-1994	JP 1026619 A JP 2553134 B2 DE 3878959 D1 DE 3878959 T2 EP 0286376 A2	27-01-1989 13-11-1996 15-04-1993 14-10-1993 12-10-1988	
US H1251	H	02-11-1993	KEINE		