

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

## (19) Weltorganisation für geistiges

**Eigentum**  
Internationales Büro

**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
1. Juni 2015 (11.06.2015)**



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/082142 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C08F 255/10* (2006.01)      *C08L 51/06* (2006.01)  
*C09J 151/06* (2006.01)      *C08L 91/00* (2006.01)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/073305

(22) **Internationales Anmeldedatum:**  
30. Oktober 2014 (30.10.2014)

(25) **Einreichungssprache:** Deutsch

(26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2013 224 772.9  
3. Dezember 2013 (03.12.2013) DE

(71) **Anmelder:** TESA SE [DE/DE]; Quickbornstraße 24,  
20253 Hamburg (DE).

(72) **Erfinder:** PAPENBROOCK, Marten; Christian-Förster-  
Str. 7, 20253 Hamburg (DE). PRENZEL, Alexander;  
Eppendorfer Weg 46, 20259 Hamburg (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Bar code for this publication is located on the back cover.

WO 2015/082142 A1

**(54) Title:** MULTI-PHASE POLYMER COMPOSITION

**(54) Bezeichnung :** MEHRPHASIGE POLYMERZUSAMMENSETZUNG

**(57) Abstract:** The invention relates to a multi-phase polymer composition comprising a comb copolymer (A) which forms a continuous acrylate phase and a discontinuous hydrocarbon phase, and at least one hydrocarbon compound (B) which is soluble in the hydrocarbon phase of the comb polymer (A). The invention also relates to an adhesive mass comprising the claimed multi-phase polymer composition and to the use of the adhesive mass for sticking objects, in particular objects with non-polar surfaces.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrphasige Polymerzusammensetzung, umfassend ein Kammcopolymer (A), das eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase ausbildet, sowie wenigstens eine in der Kohlenwasserstoffphase des Kammcopolymers (A) lösliche Kohlenwasserstoffverbindung (B). Die Erfindung betrifft ferner Haftklebstoffe, umfassend die erfindungsgemäße mehrphasige Polymerzusammensetzung sowie die Verwendung der Haftklebstoffe zur Verklebung von Gegenständen, insbesondere von Gegenständen mit unpolaren Oberflächen.

5

**Beschreibung****Mehrphasige Polymerzusammensetzung****10 Technisches Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrphasige Polymerzusammensetzung umfassend ein Kammcopolymer (A) mit einer kontinuierlichen Acrylatphase und einer diskontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase sowie wenigstens zwei Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2), die in der Kohlenwasserstoffphase des Kammcopolymers (A) löslich sind, sowie, optional, weitere Additive. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Haftklebmassen, umfassend die erfindungsgemäße mehrphasige Polymerzusammensetzung sowie die Verwendung dieser Haftklebmasse zur Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Gegenständen mit unpolaren Oberflächen. Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zum Herstellen der mehrphasigen Polymerzusammensetzung.

**Allgemeiner Stand der Technik**

Haftklebrige Polymerzusammensetzungen auf Basis von Acrylaten sind aus dem Stand der Technik bekannt. Acrylat-basierte Klebmassen sind aufgrund ihrer Chemikalienbeständigkeit besonders für die Verklebung in industriellen Anwendungen geeignet, und die im Stand der Technik beschriebenen Polymerzusammensetzungen finden Anwendung bei der Verklebung verschiedener Substrate. Nachteil der bekannten Zusammensetzungen ist jedoch, dass ihre Anwendung auf Substraten mit Oberflächen niedriger Energie (sogenannte „low surface energy“ Materialien, im folgenden auch „LSE“-Materialien) schwierig ist. Dies äußert sich einerseits in der Klebkraft der bekannten Haftklebmassen auf unpolaren Substraten wie Polypropylen oder mit LSE-Lacken beschichtetem Stahl, sowie, andererseits, in der Geschwindigkeit, mit der die maximalen Klebkräfte erzielt werden. Als Hauptursache für die niedrigen Klebkräfte bekannter Acrylat-basierter Haftklebmassen auf unpolaren Oberflächen wird der Unterschied der

Oberflächenenergien der bekannten Polymerzusammensetzungen und der LSE-Materialien sowie das Fehlen geeigneter Anknüpfungspunkte innerhalb der LSE-Oberflächen für kovalente oder stark nicht-kovalente Bindungen betrachtet. Die Adhäsion zwischen bekannten, acrylatbasierten Polymerzusammensetzungen und LSE-Oberflächen 5 beruht insofern im Wesentlichen auf schwächeren van-der-Waals-Kräften.

Ein Ansatz zum Ausbilden höherer Klebkräfte zwischen LSE-Oberflächen und Polymerzusammensetzungen auf Basis von Polyacrylaten besteht in der Verwendung von Klebharzen. Ein anderer Ansatz verwendet sogenannte Primer, d.h. Haftvermittler, um die 10 Oberflächenenergie der LSE-Substrate anzuheben. Während der Einsatz von Primern aufwendig ist, führt die Verwendung von Klebharzen zu einer Abnahme der Kohäsion der Polymerzusammensetzung, was zu einem Bruch der Verbindung unter Last führen kann.

US 2010/0266837 A1 offenbart vor diesem Hintergrund Haftklebmassen, umfassend ein 15 Kammcopolymer und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit einem Molekulargewicht von wenigstens 1.000 g/mol. Die Ergebnisse dieser im Stand der Technik beschriebenen Haftklebmassen sind jedoch noch immer nicht befriedigend, und es besteht ein grundsätzlicher Bedarf an Haftklebmassen, die gute Klebkräfte auf unpolaren Oberflächen 20 aufweisen, ohne dass Kompromisse hinsichtlich der Kohäsion gemacht werden müssten. Solche Haftklebmassen sollten ferner eine gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen und hohe Klebkräfte bereits nach kurzer Zeit ausbilden.

### Aufgabe der vorliegenden Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt insofern die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte 25 Polymerzusammensetzung bereitzustellen.

### Zusammenfassung der vorliegenden Erfindung

Die vorliegende Erfindung adressiert diese Aufgabe und die Probleme des Standes der 30 Technik, indem eine mehrphasige Polymerzusammensetzung bereitgestellt wird, umfassend

- 30-64 Gewichtsteile, bevorzugt 45-60 Gewichtsteile eines Kammcopolymers (A), das erhältlich ist durch Polymerisation eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend 35

aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren, und das eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase Kw ausbildet;

- 36-70 Gewichtsteile, bevorzugt 40-55 Gewichtsteile wenigstens zweier in der Kohlenwasserstoffphase Kw des Kammcopolymers (A) löslicher Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2);
- sowie, optional, bis zu 20 Gewichtsteile, bevorzugt 0-5 Gewichtsteile weiterer Additive, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung,

10 wobei das Comonomerengemisch umfasst: 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische

15 Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen; und 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen

Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

20 Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von 40 °C oder weniger, bevorzugt

25 °C oder weniger aufweisen, vorzugsweise ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat; und

25 wobei die wenigstens zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ein Kohlenwasserstoffharz (B-1) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und ein Kohlenwasserstoffharz (B-2) mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C umfassen.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Herstellen der mehrphasigen Polymerzusammensetzung, umfassend die Schritte

- Polymerisieren eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren, unter Ausbildung eines Kammcopolymers (A) mit einer Acrylat-

Hauptkette und Kohlenwasserstoff-Seitenketten, wobei das Comonomerengemisch umfasst:

- 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen; und
  - 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von 40 °C oder weniger, bevorzugt 25 °C oder weniger aufweisen, vorzugsweise ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat;
- Mischen von 30-64 Gewichtsteilen des so erhaltenen Kammcopolymers (A) mit 36-70 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung, wenigstens zweier Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2), die mit den Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) kompatibel sind, wobei(B-1) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und (B-2) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C ist;
- ggf. Mischen mit weiteren Additiven;
- sowie, optional, das Vernetzen reaktiver, funktioneller Gruppen.

Das hierin beschriebene Kammcopolymer (A) bildet eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase Kw aus, sobald eine Vielzahl von Polymerketten einzelner Kammcopolymer-Moleküle miteinander in Kontakt kommen, beispielsweise nach Entfernen eines Lösungsmittels. Hierbei assoziieren sich die Acrylat-  
5 Hauptketten und die Kohlenwasserstoff-Seitenketten derart, dass eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase entstehen.

Die erfindungsgemäßen, mehrphasigen Polymerzusammensetzungen weisen wenigstens zwei Phasen, nämlich wenigstens eine Kohlenwasserstoff-Phase Kw1 und eine

10 Acrylatphase auf. Dass diese Phasen vorliegen, ergibt sich aus der Bestimmung der statischen Glasübergangstemperaturen der Polymerzusammensetzung mittels DSC. Alternativ hierzu oder ergänzend kann das Vorliegen der unterschiedlichen Phasen mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) (Messmethode A3) nachgewiesen werden. Hierbei werden in einer sogenannten temperature sweep-Messung zwei oder mehrere  
15 Glasübergänge gemessen, die sich aus den einzelnen Bestandteilen der Zusammensetzung ergeben. Aufgrund der besonderen Kombination des Kammcopolymers (A) und der Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) in den genannten Verhältnissen ist die Zusammensetzung trotz der unterschiedlichen Phasen stabil, das heißt es kommt zu keiner makroskopischen Phasentrennung in das  
20 Kammcopolymer (A) einerseits und die Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) andererseits.

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymerzusammensetzungen haben sich als besonders geeignet bei der Verklebung von Gegenständen mit LSE-Oberflächen erwiesen.

25 Sie sind ferner chemikalien- und UV-beständig und zeigen sowohl bei Raumtemperatur (25°C) als auch bei hohen Temperaturen eine hohe Kohäsion, was sich in hohen Scherfestigkeiten äußert. Überraschender Weise gewährleisten die Polymerzusammensetzungen trotzdem ein schnelles Auffließen auf Oberflächen von Gegenständen niedriger Energie und mit LSE-Lacken beschichteten Oberflächen sowie  
30 auf anderen LSE-Materialien, was die Ausbildung hoher Klebkräfte nach kurzer Zeit ermöglicht. Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymerzusammensetzungen erlauben ferner die Bereitstellung transparenter Haftklebmassen. In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung insofern Haftklebmassen, bevorzugt transparente Haftklebmassen, umfassend die hierin beschriebene mehrphasige  
35 Polymerzusammensetzung. Ferner wird die Verwendung der Haftklebmasse zur Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Gegenständen mit

niedrigen Oberflächenenergien (LSE-Materialien) beschrieben. Unter solchen LSE-Materialien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Materialien verstanden, die eigentlich keine LSE-Materialien darstellen, deren Oberflächen sich jedoch gegenüber Klebmassen aufgrund einer Beschichtung, z.B. mit einer Schicht eines LSE-Lackes, wie 5 LSE-Materialien verhalten.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

10

Erfindungsgemäß wird die oben beschriebene Aufgabe gelöst durch eine mehrphasige Polymerzusammensetzung, umfassend

- 30-64 Gewichtsteile, bevorzugt 45-60 Gewichtsteile eines Kammcopolymers (A), das erhältlich ist durch Polymerisation eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren, und das eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase Kw ausbildet;
- 36-70 Gewichtsteile, bevorzugt 40-55 Gewichtsteile wenigstens zweier in der Kohlenwasserstoffphase Kw des Kammcopolymers (A) löslicher Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2);
- sowie, optional, bis zu 20 Gewichtsteile, bevorzugt 0-5 Gewichtsteile weiterer Additive, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung,

25

wobei das Comonomerengemisch umfasst: 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, 30 Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen; und 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg),

gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von 40 °C oder weniger, bevorzugt 25 °C oder weniger aufweisen, vorzugsweise ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat; und

5

wobei die wenigstens zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ein Kohlenwasserstoffharz (B-1) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und ein Kohlenwasserstoffharz (B-2) mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C umfassen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die hierin beschriebene Polymerzusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass das Kammcopolymer (A) durch Polymerisation aus einer Mischung umfassend 50-99 Gewichtsprozent des Comonomerengemisches sowie 1-50 Gewichtsprozent des Makromers, bevorzugt 75-95 Gewichtsprozent des Comonomerengemisches sowie 5-25 Gewichtsprozent des  
15 Makromers, besonders bevorzugt 85-90 Gewichtsprozent des Comonomerengemisches sowie 10-15 Gewichtsprozent des Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, erhältlich ist.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung zusätzlich eine Kohlenwasserstoffverbindung (C), deren zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) mehr als 1.000 g/mol beträgt. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Polymerzusammensetzung wenigstens ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Weichmachern, Ölen und in der Acrylatphase des Kammcopolymers (A) löslichen Harzen, bevorzugt Kolophoniumestern und/oder Terpenphenolharzen.

25

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung einer mehrphasigen Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

30

- Polymerisieren eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylene-Makromeren, unter Ausbildung eines Kammcopolymers (A) mit einer Acrylat-Hauptkette und Kohlenwasserstoff-Seitenketten, wobei das Comonomerengemisch umfasst:

35

- 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen; und
  - 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von 40 °C oder weniger, bevorzugt 25 °C oder weniger aufweisen, vorzugsweise ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat;
- Mischen von 30-64 Gewichtsteilen des so erhaltenen Kammcopolymers (A) mit 36-70 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung, wenigstens zweier Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2), die mit den Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) kompatibel sind, wobei(B-1) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und (B-2) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C ist;
- ggf. Mischen mit weiteren Additiven;
- sowie, optional, das Vernetzen reaktiver, funktioneller Gruppen.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Haftklebmassen, umfassend eine mehrphasige Polymerzusammensetzung wie hierin beschrieben, sowie die Verwendung der Haftklebmasse zur Verklebung von Gegenständen, insbesondere von Gegenständen mit Oberflächen, die eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen (LSE-Materialien).

Nachfolgend werden die Komponenten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung und der Haftklebmasse, umfassend die Polymerzusammensetzung näher beschrieben.

5

### **Kammcopolymer (A)**

Als Kammcopolymere (engl. comb-type graftcopolymer) werden Polymere bezeichnet, für deren Aufbau charakteristisch ist, dass sie an ihrer Hauptkette (Polymerrückgrat) 10 Seitenketten tragen, die aufgrund ihrer Länge bereits für sich als Polymer angesehen werden könnten.

Wie hierin verwendet, soll das Kammcopolymer (A) für ein Copolymer stehen, dass insbesondere durch freie radikalische Polymerisation eines Comonomerengemisches in 15 Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren erhältlich ist.

#### *Comonomerengemisch*

20

Das Comonomerengemisch, das – wie hierin beschrieben – durch Polymerisation in Gegenwart des wenigstens einen Makromers zu dem Kammcopolymer (A) polymerisiert wird, umfasst 2-7, bevorzugt 2-6, noch bevorzugter 3-5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, 25 wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren (sogenannten hoch-Tg-) Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode (Messmethode A2), von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen. 30 Das Comonomerengemisch umfasst ferner 43-97, bevorzugt 70-95, besonders bevorzugt 80-87 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (sogenannten niedrig-Tg-) Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der 35 DSC Methode (Messmethode A2), von 40 °C oder weniger, bevorzugt 25 °C oder weniger aufweisen, vorzugsweise ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18

Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Comonomerengemisch 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, 5 wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid sowie 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 10 (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe, bevorzugt Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat.

Mit anderen Worten besteht das Comonomerengemisch aus wenigstens drei Comonomeren von denen eines ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 15 Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode, von mehr als 40 °C, bevorzugt mehr als 80 °C aufweisen (im Folgenden auch als „hoch-Tg-Comonomer“ bezeichnet). Der Ausdruck „hoch-Tg-Monomer“ orientiert sich an der statischen Glasübergangstemperatur der 20 Homopolymere, wie in J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4th Edition, 1998, beschrieben. Bevorzugt enthält das Comonomerengemisch lediglich eines dieser hoch-Tg-Comonomere, besonders bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure. Erfindungsgemäß wird dieses hoch-Tg-Comonomer in einer Menge von 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches 25 und des wenigstens einen Makromers, verwendet, bevorzugt in einer Menge von 2-6, besonders bevorzugt in einer Menge von 3-5 Gewichtsprozent.

Die wenigstens zwei (Meth-)Acrylatcomonomere, die Bestandteil des hierin beschriebenen Comonomerengemisches sind, werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 30 Monomeren, deren Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode von 40°C oder weniger, bevorzugt 25°C oder weniger aufweisen (im folgenden auch als „niedrig-Tg-Comonomere“ bezeichnet). Der Ausdruck „niedrig-Tg-Monomer“ orientiert sich an der statischen Glasübergangstemperatur der Homopolymere, wie in J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4th 35 Edition, 1998, beschrieben. Die wenigstens zwei (Meth-)Acrylatcomonomere sind bevorzugt ausgewählt aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der

Estergruppe, bevorzugt mit einem C4-C10 Alkylrest in der Estergruppe. Bevorzugte Beispiele dieser niedrig-Tg-Comonomere sind Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und Decylacrylat sowie Isomere hiervon. Besonders bevorzugt werden Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat und/oder Decylacrylat  
5 verwendet. Besonders bevorzugt wird wenigstens eines der mindestens zwei (Meth-)Acrylatcomonomere ausgewählt aus Monomeren, deren Homopolymer eine statische Glasübergangstemperatur (Tg) von 0°C oder weniger aufweisen. Dieses wenigstens eine der mindestens zwei (Meth-)Acrylatcomonomere ist bevorzugt Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat oder Decylacrylat.

10

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Comonomerengemisch zusätzlich bis zu 20 Gewichtsprozent, bevorzugt bis zu 15 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers) wenigstens eines weiteren copolymerisierbaren Monomers, ausgewählt aus der Gruppe  
15 bestehend aus Isobornylacrylat, Stearylacrylat, Isostearylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrate, Vinylvalerat, Vinylversatate, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, bevorzugt ausgewählt aus Isobornylacrylat, Stearylacrylat, Isostearylacrylat, Vinylacetat,  
20 Vinylbutyrate, Vinylpropionat, Vinylisobutyrate, Vinylvalerat, Vinylversatate, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Comonomerengemisch keine Hydroxyalkyl(meth)acrylate. Die Erfinder gehen davon aus, dass Comonomerengemische, die keine Hydroxyalkyl(meth)acrylate enthalten, besonders  
25 geeignet für die Bereitstellung vorteilhafter Kammcopolymeren (A) sind.

Bevorzugt werden die einzelnen Comonomere des Comonomerengemisches so ausgewählt, dass das Polyacrylatrückgrat (auch als „Acrylatrückgrat“, „Polyacrylathauptkette“, „Acrylathauptkette“ oder „Hauptkette“ bezeichnet), d.h. die  
30 kontinuierliche Acrylatphase des Kammcopolymers (A) eine statische Glasübergangstemperatur (gemessen nach der DSC Methode) von weniger als -10°C, bevorzugt von -60°C bis -20°C aufweist.

Besonders bevorzugte Comonomerengemische enthalten Acrylsäure, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Isobornylacrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure, Butylacrylat und  
35 2-Ethylhexylacrylat.

Beispielhafte, bevorzugte Comonomerengemische bestehen aus 3-7 Gewichtsprozent Acrylsäure, 45-65 Gewichtsprozent Butylacrylat, 20-27 Gewichtsprozent 2-Ethylhexylacrylat und bis zu 15 Gewichtsprozent Isobornylacrylat, wobei sich die Angaben 5 in Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers beziehen.

*Makromer*

- 10 Das Comonomerengemisch wird in Gegenwart wenigstens eines Makromers unter Ausbildung eines Kammcopolymers (A) polymerisiert. Makromere sind relativ niedermolekulare Polymere mit einer reaktiven, copolymerisierbaren funktionellen Gruppe an einem oder mehreren Enden des Polymers. Das wenigstens eine Makromer ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-  
15 Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren. Die Makromerhauptketten dieser Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromere sind bevorzugt vollständig hydriert. Sie sind erhältlich mittels anionischer Polymerisation der entsprechenden Monomere. Ein bekanntes Verfahren umfasst beispielsweise eine anionische Polymerisation zur Herstellung  
20 Hydroxyl-terminierter, konjugierter Dienpolymere aus Monomeren wie 1,3-Butadien und/oder Isopren. Geeignete kautschukartige Monoole wie das Kraton® L 1203 werden von der Firma Kraton Polymers Company angeboten. In einem anschließenden Schritt kann die terminale Hydroxyfunktion zu einer Acryloyl- oder Methacryloylfunktionalität umgesetzt werden.  
25 Das Makromer weist erfindungsgemäß ein Molekulargewicht von bevorzugt 2.000 bis etwa 30.000 g/mol, besonders bevorzugt 2.000 bis 10.000 g/mol auf (gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Polysytrol als Standard, Messmethode A1) auf. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Makromer eine  
30 Glasübergangstemperatur, gemessen nach der DSC-Methode, von -30°C oder weniger, bevorzugt von -70°C bis -50°C. Entsprechende Makromere sind kommerziell erhältlich, z.B. von der Firma Kuraray Co., Ltd. Ein bevorzugtes Makromer ist L-1253 der Firma Kuraray Co., Ltd. Makromere, wie hierin verwendet, sind relativ niedermolekulare Polymere mit einer funktionellen, copolymerisierbaren reaktiven Gruppe, insbesondere einer Acrylat-  
35 oder Methacrylat-funktionellen Gruppe an einem oder mehreren Enden des Polymers.

Durch Polymerisation, vorzugsweise durch freie radikalische Polymerisation des Comonomerengemisches in Gegenwart des wenigstens einen Makromers entsteht das Kammcopolymer (A). Bei dem Kammcopolymer (A) handelt es sich um ein kammartiges Copolymer, das mitunter auch als „Pfropfcopolymer“ bezeichnet wird. Die Bezeichnung „Pfropfcopolymer“ ist hierbei jedoch insofern missverständlich, weil sich das Kammcopolymer vorliegend durch Polymerisation der Comonomere des Comonomerengemisches in Gegenwart der Makromermoleküle bilden lässt. Statt durch Pfropfcopolymerisation, bei der ein bereits bestehendes Polymerrückgrat als Anknüpfungspunkt für Ketten weiterer Monomere dient, werden die Seitenketten des Kammcopolymers (A), wie hierin verwendet, also bevorzugt während der Polymerisation der Comonomere mit den copolymerisierbaren reaktiven Gruppen des Makromers, bevorzugt mit den Acrylat- oder Methacrylat-funktionellen Gruppen des Makromers, über die Makromerketten eingeführt. Die copolymerisierbaren reaktiven Gruppen des Makromers werden insofern bereits während der Polymerisation des Comonomerengemisches in das Polyacrylatrückgrat (Hauptkette) eingebaut. Die Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und/oder Isobutylene-Ketten des Makromers bilden die Seitenketten des Kammcopolymers (A) (hierin auch als Kohlenwasserstoff-Seitenketten des Kammcopolymers (A) bezeichnet). Aufgrund seiner Struktur wird das Kammcopolymer (A) auch als „Flaschenbürstenpolymer“ (engl.: bottle brush polymer) bezeichnet. In der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung führt diese Struktur und der lipophile Charakter der Kohlenwasserstoffseitenketten zur Ausbildung einer kontinuierlichen Acrylatphase und einer diskontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase Kw des Kammcopolymers (A). Die Kohlenwasserstoffphase Kw liegt bevorzugt mikrophasensepariert vor. Es wird vermutet, dass das phasenseparierte, bevorzugt mikrophasenseparierte Kammcopolymer (A) aufgrund der Ausbildung der kontinuierlichen Acrylatphase und der diskontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase Kw unterschiedliche Materialeigenschaften, nämlich einen kautschukartigen, d.h. vorliegend einen hydrophoben, thermoplastischen Charakter der Seitenketten und die inhärent haftklebrigen Eigenschaften des Polyacrylatrückgrates miteinander vereint.

Der Anteil des wenigstens einen Makromers beträgt bevorzugt 1 bis 50 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 5 bis 25 Gewichtsprozent, und besonders bevorzugt 10 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Comonomerengemisch und dem wenigstens einen Makromer.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation des Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines weiteren, nicht-polyolefinischen Makromers durchgeführt. Dieses zusätzliche, nicht-polyolefinische Makromer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Polymethylacrylate, der Polystyrole, der  
5 Polydimethylsiloxane, der Polyethylenoxide und der Polypropylenoxide. Auch bei diesen weiteren nicht-polyolefinischen Makromeren handelt es sich um copolymerisierbare Makromere. Mit anderen Worten weisen auch diese nicht-polyolefinischen Makromere bevorzugt eine funktionelle Acrylat- oder Methacrylatgruppe am Ende der Polymerkette des Makromers auf. In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil des  
10 wenigstens einen weiteren, nicht-polyolefinischen Makromers bis zu 20, bevorzugt bis zu 10, besonders bevorzugt bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Comonomerengemisch und den Makromeren.

#### *Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2)*

15 Die mehrphasige Polymerzusammensetzung umfasst wenigstens zwei Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2), die in der Kohlenwasserstoffphase des Kammcopolymers (A) löslich sind. Der Ausdruck „löslich“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) mit den  
20 Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) kompatibel sind, sodass sich innerhalb der Polymerzusammensetzung eine gemeinsame Kohlenwasserstoffphase Kw1 ausbildet, die aus den Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) und den Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) besteht. Das Vorliegen dieser gemeinsamen Kohlenwasserstoffphase kann mittels DSC Methode nachgewiesen werden:  
25 Sofern sich die Zusammensetzung bestehend aus Kammcopolymer (A) und Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) bei der DSC Messung lediglich hinsichtlich der Beträge der statischen Glasübergangstemperaturen von dem Kammcopolymer (A) vor der Zugabe der Verbindungen (B-1) und (B-2) unterscheidet, liegt keine zusätzliche Phase vor, die im Sinne einer zusätzlichen statischen Glasübergangstemperatur hätte ermittelt  
30 werden können. Die Kohlenwasserstoffphase Kw1 der Polymerzusammensetzung wird vielmehr über ihre statische Glasübergangstemperatur, Tg(Kw1), charakterisiert. Entsprechend ist auch die Acrylatphase innerhalb der Polymerzusammensetzung, zu der das Acrylatrückgrat des Kammcopolymers (A) beiträgt, mittels DSC hinsichtlich ihrer Glasübergangstemperatur (Tg(Ac)) bestimbar.

Bei der Kohlenwasserstoffverbindung (B-1) handelt es sich um ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C, bevorzugt 70 bis 150 °C, besonders bevorzugt 80 bis 120 °C. Die Kohlenwasserverbindung (B-2) ist ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C. Die jeweiligen Erweichungspunkte der

5 Kohlenwasserstoffharze (B-1) und (B-2) sind Ring- und Ball-Erweichungspunkte (gemessen nach ASTM E28-99). Das Kohlenwasserstoffharz (B-1) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C wird im Folgenden auch als „Festharz“ bezeichnet. Das Kohlenwasserstoffharz (B-2) mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C wird im Folgenden auch als „Weichharz“ bezeichnet.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Kohlenwasserstoffharz (B-1) und/oder das Kohlenwasserstoffharz (B-2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) (bestimmt mittels GPC, Methode A1) von 1.000 g/mol oder weniger auf. Die Kohlenwasserstoffharze (B-1) und (B-2) liegen bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis, (B-1) : (B-2), von 41:59 bis

15 70:30 vor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil an Kohlenwasserstoffharz (B-1) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C zwischen 41 und 70 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 50 und 60 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge aller Kohlenwasserstoffharze der mehrphasigen Polymerzusammensetzung.

20

Geeignete Festharze sind Erdöl-basierte synthetische Kohlenwasserstoffe. Beispiele umfassen Harze basierend auf aliphatischen Olefinen. Entsprechende Harze sind erhältlich von Cray Valley unter der Bezeichnung Wingtack® 95, von Exxon unter dem Handelsnamen Escorez®, von Arakawa Chemical unter dem Handelsnamen Arkon® (P-Reihe), von Hercules Speciality Chemicals unter dem Handelsnamen Regalrez® (1030-, 25 2000-, 5000-Serie) und unter der Bezeichnung Regalite® (R-Reihe), und von Yasuhara Yushi Kogyo Company unter dem Handelsnamen Clearon®.

30 Geeignete Weichharze sind das C5-Harz Wingtack® 10 von Cray Valley, das Polyterpenharz Dercolyte® LTG sowie die vollhydrierten Kohlenwasserstoffharze Regalite® 1010 und Piccotac® 1020.

35 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der wenigstens zwei in der Kohlenwasserstoffphase des Kammcopolymers (A) löslichen Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) an der Kohlenwasserstoffphase der

Polymerzusammensetzung, deren Tg, Tg(Kw1), mittels DSC bestimmbar ist, mindestens 80 Gewichtsprozent bezogen auf den Gewichtsanteil der Kohlenwasserstoffphase an der Polymerzusammensetzung, d.h. bezogen auf die Menge an Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) und der Kohlenwasserstoffharze 5 (B-1) und (B-2).

Es hat sich überraschend herausgestellt, dass sich die Kohlenwasserstoffharze (B-1) und (B-2) zur Bereitstellung besonders vorteilhafter Polymerzusammensetzungen eignen, wenn die Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) in einem Anteil von 36 bis 70 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 40 bis 45 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung, vorliegen. Im Falle hoher Anteile der Kohlenwasserstoffverbindung (B-2) an der Polymerzusammensetzung kann es zur Ausbildung einer zusätzlichen Kohlenwasserstoffphase innerhalb der Acrylatphase kommen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das Weichharz (B-2) in einer Menge 15 zugegeben wird, die die Löslichkeitsgrenze der Kohlenwasserstoffverbindung (B-2) innerhalb der Kohlenwasserstoffphase des Kammcopolymers (A) übersteigt. Diese zusätzliche Kohlenwasserstoffphase kann beispielsweise mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) (Messmethode A3) nachgewiesen werden.

## 20 Additive und Klebharze

Neben dem Kammcopolymer (A) und den Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) kann die Polymerzusammensetzung wenigstens ein Additiv und/oder Klebharz enthalten. Additive wie hierin verwendet umfassen 25 Weichmacher, Öle und in der Acrylatphase des Kammcopolymers (A) lösliche Harze, bevorzugt Kolophoniumester und/oder Terpenphenolharze. Bevorzugte Kolophoniumester sind hydrierte Kolophoniumester. Bevorzugte Terpenphenolharze sind alterungsbeständige Terpenphenolharze.

30 Ebenfalls möglich ist die Zugabe eines oder mehrerer – von den Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) verschiedener - Klebharze. Die Additive und Klebharze liegen, sofern vorhanden, bevorzugt in einer Menge von bis zu 20 Gewichtsteilen, bevorzugt von bis zu 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung vor.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerzusammensetzung eine zusätzliche Kohlenwasserstoffverbindung (C), deren zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) mehr als 1.000 g/mol beträgt. Bevorzugt handelt es sich bei dieser zusätzlichen Kohlenwasserstoffverbindung (C) um ein weiteres Weichharz. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung bildet die Kohlenwasserstoffverbindung (C) eine diskontinuierliche Phase innerhalb der Acrylatphase der Polymerzusammensetzung. Mit anderen Worten liegen in dieser besonderen Ausführungsform zwei unterschiedliche diskontinuierliche Phasen innerhalb der kontinuierlichen Phase der Polymerzusammensetzung vor. Gemäß dieser Ausführungsform liegt die statische Glasübergangstemperatur dieser zusätzlichen Phase innerhalb der Polymerzusammensetzung,  $T_g$  (C), zwischen den Glasübergangstemperaturen  $T_g(Kw1)$  und  $T_g(Ac)$  der Polymerzusammensetzung.

Weiterhin können Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel und Ozonschutzmittel als Additive verwendet werden. Als Alterungsschutzmittel können Irganox® Typen der Fa. BASF bzw. Hostanox® der Firma Clariant, bevorzugt primäre, z.B. 4-Methoxyphenol oder Irganox® 1076, und sekundäre Alterungsschutzmittel, z.B. Irgafos® TNPP oder Irgafos® 168 der Fa. BASF, auch in Kombination miteinander eingesetzt werden. Weitere geeignete Alterungsschutzmittel sind Phenothiazin (C-Radikalfänger) sowie Hydrochinonmethylether in Gegenwart von Sauerstoff sowie Sauerstoff selbst. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber (Cyasorb®-serie) oder sterisch gehinderte Amine (Tinuvin®-Serie) verwendet werden.

## 25 **Verfahren zur Herstellung der mehrphasigen Polymerzusammensetzungen**

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen können hergestellt werden, indem zunächst das hierin beschriebene Comonomerengemisch in Gegenwart des wenigstens einen Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-, Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren unter Ausbildung des Kammcopolymers (A) polymerisiert wird. Das Kammcopolymer (A) kann hierbei durch herkömmliche dem Fachmann geläufige Polymerisationstechniken hergestellt werden. Diese Verfahren umfassen Lösungspolymerisations-, Suspensionspolymerisations-, Emulsionspolymerisations- und Substanzpolymerisationsverfahren. Bevorzugt werden die Kammcopolymere (A) in Lösung mittels freier radikalischer Polymerisation hergestellt. Bevorzugte Lösungsmittel und

Lösungsmittelgemische gewährleisten eine ausreichende Löslichkeit der Makromere und sind Ethylacetat, Aceton, Methylisopropylketon, Hexan und/oder Heptan sowie Toluol und Mischungen der sogenannten Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach der Polymerisation der Restmonomergehalt unter Verwendung 5 bekannter Verfahren aus dem Stand der Technik reduziert.

Das Acrylatrückgrat und die Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers liegen nach Entfernen des Lösungsmittels (sofern vorhanden) in Form einer phasenseparierten, bevorzugt mikrophasenseparierten Struktur vor, bei der die Kohlenwasserstoffphase Kw1, 10 die aus den Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) und den in dieser Kohlenwasserstoffphase löslichen Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2) gebildet wird, diskontinuierlich in der kontinuierlichen Acrylatphase der Polymerzusammensetzung vorliegt. Kontinuierlich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Acrylatphase die einzelnen Abschnitte der diskontinuierlichen 15 Kohlenwasserstoffphase (auch Domänen genannt) wie eine Matrix umhüllt. Das Vorliegen einer mikrophasenseparierten Struktur äußert sich in Form eines transparenten Erscheinungsbildes der Polymerzusammensetzung. In einer solchen Polymerzusammensetzung haben die Domänen der Kohlenwasserstoffphase eine Größe, die unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (390-780 nm) liegt.

20

### ***Haftklebmasse***

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Haftklebmassen, umfassend die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung. Überraschend wurde gefunden, dass sich 25 die Haftklebmassen besonders zur Verklebung von Substraten mit unpolaren Oberflächen eignen. Die Haftklebmassen der vorliegenden Erfindung sind dabei dennoch zur Verklebung polarer Oberflächen geeignet. Unter unpolaren Oberflächen werden Substrate mit einer niedrigen Oberflächenenergie bzw. niedrigen Oberflächenspannung verstanden, insbesondere mit einer Oberflächenspannung von kleiner als 45 mN/m, bevorzugt von 30 kleiner als 40 mN/m und besonders bevorzugt von kleiner 35 mN/m. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wird der Kontaktwinkel nach DIN EN 828 gemessen.

Die erfindungsgemäße Haftklebmasse wird bevorzugt in Filmform bereitgestellt. Hierzu kann die Polymerzusammensetzung entweder als solche oder nach Zusatz von 35 Klebharzen mittels geläufiger Beschichtungsverfahren aus Lösung zu einer Haftklebmasseschicht auf einem Trägermaterial (Folie, Schaum, syntaktischer Schaum,

Gewebe, Papier) ausgeformt werden, wobei die Haftklebmasseschicht ein Flächengewicht von 40 bis 100 g/m<sup>2</sup> aufweist.

Erfindungsgemäße Klebebänder können gestaltet sein als

- 5 - einschichtige, beidseitig selbstklebende Klebebänder - sogenannte „Transfertapes“ - aus einer einzigen Schicht der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bzw. der erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymerzusammensetzung;
- einseitig selbstklebend ausgerüstete Klebebänder - nachfolgend „einseitige Selbstklebebänder“ - bei denen die erfindungsgemäße Haftklebmasse bzw. die 10 erfindungsgemäße mehrphasige Polymerzusammensetzung in einem mehrschichtigen Produkt bereitgestellt wird, zum Beispiel in Form von Zweischichtsystemen bestehend aus einer Schicht der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bzw. der erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymerzusammensetzung und einer geschäumten oder ungeschäumten Trägerschicht,
- 15 - mehrschichtige, beidseitig selbstklebend ausgerüstete Klebebänder mit zwei Haftklebmasseschichten – nachfolgend „doppelseitige Selbstklebebänder“ – von denen wenigstens eine die erfindungsgemäße mehrphasige Polymerzusammensetzung umfasst;
- doppelseitige Klebebänder mit einer hitzeaktivierbaren Klebeschicht auf einer der Klebebandseiten und einer Schicht der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bzw. der erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymerzusammensetzung auf der anderen Klebebandseite. Hierzu können die beiden Schichten auf unterschiedlichen Seiten wenigstens eines geschäumten oder ungeschäumten Trägers oder auf 20 unterschiedlichen Seiten eines mehrschichtigen Systems aufgetragen werden.

25

Dabei können die doppelseitigen Produkte, egal ob zur Verklebung oder zur Dichtung gedacht, einen symmetrischen oder einen asymmetrischen Produktaufbau aufweisen.

Das Klebeband ist für Transport, Lagerung oder Stanzprozesse vorzugsweise mindestens 30 einseitig mit einem Liner versehen, also zum Beispiel mit einer silikonbeschichteten Folie oder einem Silikonpapier.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand konkreter Beispiele näher erläutert.

35

## Experimenteller Teil

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

### Messmethoden (allgemein):

#### 10 Gelpermeationschromatographie GPC (Messmethode A1):

Die Angaben der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte  $M_n$  und  $M_w$  sowie der Polydispersität PD in dieser Schrift beziehen sich auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie. Die Bestimmung erfolgt an 100 µL klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 4 g/L). Als Eluent wird Tetrahydrofuran mit 0,1 Vol.-%

15 Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 µm, 10³ Å, ID 8,0 mm · 50 mm verwendet. Zur Auf trennung werden die Säulen des Typs PSS-SDV, 5 µm, 10³ Å sowie 10⁵ Å und 10⁶ Å mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer Shodex RI71). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 mL pro Minute.

20 Die Kalibrierung erfolgt gegen PMMA-Standards (Polymethylmethacrylat-Kalibrierung) im Falle der Kammpolymere und PS-Standards (Polystyrolkalibrierung) im Falle der Kohlenwasserstoffharze.

### Statische Glasübergangstemperatur Tg (Messmethode A2)

25 Die Bestimmung der statischen Glasübergangstemperatur erfolgt über Dynamische Differenzkalorimetrie nach DIN 53765. Die Angaben zur Glasübergangstemperatur Tg beziehen sich auf den Glasumwandlungstemperatur-Wert Tg nach DIN 53765:1994-03, sofern im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

#### 30 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) (Messmethode A3)

Der Test wird in einem schergeschwindigkeitskontrollierten Rheometer der Firma Ares unter Torsionsbelastung gefahren, wobei eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Plattendurchmesser von 25 mm verwendet wird. Für die Temperatursweep-Messung beträgt die Messfrequenz 10 rad/s, der Temperaturbereich -40 °C bis 130 °C, die

35 Aufheizrate 2,5°C/min und die Deformation 1 %.

Feststoffgehalt (Messmethode A4):

Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht verdampfbaren Bestandteilen in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für

- 5 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank die verdampfbaren Anteile abdampft und den Rückstand zurückwiegt.

Messmethoden (insbesondere Haftklebemassen):

- 10 180° Klebkrafttest (Messmethode H1):

Die Bestimmung der Klebkraft Stahl erfolgt bei einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte.

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht, die zuvor zweimal mit Aceton sowie einmal 15 mit Isopropanol gewaschen wurden und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem Anpressdruck entsprechend einem Gewicht von 2 kg auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min und in einem Winkel von 180° vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei 20 Raumtemperatur durchgeführt.

Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Analog wurde die Klebkraft auf Polyethylen (PE) und Lack bestimmt. Als Lack wurde jeweils der Lack Uregloss® Colorless (Produkt-Nr. FF79-0060 0900) der Fa. BASF verwendet.

25

Scherstandzeit (Messmethode H2):

Ein 13 mm breiter und mehr als 20 mm (beispielsweise 30 mm) langer Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Verklebungsfläche betrug 20 mm · 13 mm 30 (Länge · Breite), wobei das Klebeband die Prüfplatte am Rand überragt (beispielsweise um 10 mm entsprechend oben angegebener Länge von 30 mm). Anschließend wurde das Klebeband viermal mit einem Anpressdruck entsprechend einem Gewicht von 2 kg auf den Stahlträger gedrückt. Diese Probe wurde senkrecht aufgehängt, so dass das überstehende Ende des Klebebandes nach unten zeigt.

Bei Raumtemperatur wurde ein Gewicht von 1 kg an dem überstehenden Ende des Klebebandes befestigt. Die Messung wird bei Normalklima (23 °C +/- 1 °C, 55 % +/- 5 % Luftfeuchtigkeit) und bei 70 °C in einem Wärmeschrank durchgeführt, wobei für diese Messung die Probe mit einem Gewicht von 0,5 kg belastet wurde.

- 5 Die gemessenen Scherstandzeiten (Zeiten bis zum vollständigen Ablösen des Klebebandes vom Untergrund; Abbruch der Messung bei 10.000 min) sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

#### Kommerziell erhältliche, eingesetzte Chemikalien

Chemische Verbindung	Handelsname	Hersteller	CAS-Nr.
1,3-Butadien, Homopolymer, hydriert, hydroxy-terminiert, Monomethacrylat	L-1253	Kuraray	260057-97-4
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
Bis-(4- <i>tert</i> -butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
Kohlenwasserstoffharz (auf C <sub>5</sub> -Basis, geringer Aromatenanteil, Erweichungspunkt (Ring & Ball) 94°C)	Piccotac® 1095-N	Eastman	-
Kohlenwasserstoffharz (hydriert, Erweichungspunkt (Ring & Ball) 88°C)	Reagalite® R1090	Eastman	-
flüssiges Kohlenwasserstoffharz (C <sub>5</sub> -Basis)	Wingtack® 10	Cray Valley	26813-14-9
Terpenphenolharz (Erweichungspunkt 110 °C; M <sub>w</sub> = 500 – 800 g/mol; D = 1,50)	Dertophene® T110	DRT resins	25359-84-6
Aluminium acetylacetonat	-	Sigma-Aldrich	13963-57-0
N,N,N',N'-Tetrakis(2,3-epoxypropyl)m-xylol-a,a'-diamin	Erisys™ GA-240	CVC Speciality Chemicals Inc.	63738-22-7

#### Herstellung der Kammcopolymere (A) - P 1 bis P 6 und Vergleichsbeispiel P 7

Im Folgenden wird die Präparation beispielhafter Kammcopolymere (A) beschrieben.

Beispiel P.1:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 100 L-Glasreaktor wurde mit 1,2 kg

Acrylsäure (AS, 3 %), 20,97 kg Butylacrylat (BA, 52,43 %), 9,83 kg 2-Ethylhexylacrylat

5 (EHA, 24,57 %), 4,0 kg Isobornylacrylat (IBOA, 10 %), 4,0 kg Makromer L-1253 (10 %) und

20,8 kg Aceton/ Benzin 60/95 (1:1) gefüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von

Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,8 kg Vazo® 67

hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die

Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit

10 wurden wiederum 0,8 kg Vazo® 67 hinzugegeben. Über einen Zeitraum von 5 h (gerechnet

ab der letzten Zugabe von Vazo® 67) wurde jeweils stündlich je nach Viskositätsanstieg

mit jeweils 5,0 bis 10,0 kg Benzin 60/95 verdünnt, so dass eine ausreichende

Durchmischung gewährleistet war. Zur Reduktion der Restmonomere wurden nach 6 und

nach 7 h nach Reaktionsstart jeweils 1,5 kg Bis-(4-*tert*-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat

15 hinzugegeben und zwischendurch noch mit 15 kg Benzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion

wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen.

Kammcopolymere (A) - P 2 bis P 6 und Vergleichsbeispiel P.7

Die Herstellung der Kammcopolymere P 2 bis P 6 und des Vergleichsbeispiels VP 7

20 erfolgte analog dem Beispiel P 1. Die prozentualen Massenangaben der jeweils

verwendeten Monomere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Hybridpolymere P 2 bis P 6 und Vergleichsbeispiele VP 7

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>Vergleichs- beispiel VP 7</b>
AS	3,0 %	3,0 %	3 %	5,0 %	7 %	8 %
BA	60,1 %	56,6 %	49 %	54,5 %	53 %	52 %
EHA	26,9 %	25,4 %	23 %	25,5 %	25 %	25 %
IBOA	-	-	15 %	-	-	-
L-1253	10,0 %	15,0 %	10 %	15,0 %	15 %	15 %

25 In Tabelle 2 sind jeweils die mittels GPC gemessenen Molmassenverteilungen und mittels DSC gemessenen statischen Glasübergangstemperaturen der Kammcopolymere P 1 bis P 6 und des Vergleichsbeispiels VP 7 dargestellt.

Tabelle 2: Polymerdaten Polymere P 1 bis P 6 sowie Vergleichsbeispiel VP 7

	M <sub>n</sub> [g/mol] <sup>b)</sup>	M <sub>w</sub> [g/mol] <sup>b)</sup>	PD [-] <sup>b)</sup>	stat. Tg [°C] <sup>c)</sup>
<b>P 1</b>	63.800	1.640.000	25,71	-37
<b>P 2</b>	63.900	1.650.000	25,85	-48
<b>P 3</b>	58.700	1.670.000	28,44	-48
<b>P 4</b>	64.100	1.620.000	25,27	-33
<b>P 5</b>	78.800	1.690.000	21,48	-34
<b>P 6</b>	68.700	1.590.000	23,14	-28
<b>VP7</b>	62.100	1.550.000	24,96	-27

<sup>b)</sup> Gemessen nach Messmethode A1.

<sup>c)</sup> Gemessen nach Messmethode A2. Die Glasübergangstemperatur der Kohlenwasserstoff-Phase der Kammcopolymeren konnte nicht ermittelt werden, da diese unterhalb der Starttemperatur der Messung von -50°C liegt.

## II Herstellung mehrphasiger Polymerzusammensetzungen PSA 1 bis PSA 10 sowie der Vergleichsbeispiele V 11 bis V 12

Es wurden mehrphasige Polymerzusammensetzungen PSA 1 bis PSA 10 sowie V11 bis V 12 aus den Kammcopolymeren P 1 bis P6 hergestellt. Das Polymer VP7 wurde zur Herstellung der Polymerzusammensetzung V13 verwendet. Dazu wurde das oben 15 erhaltene Kammcopolymer PSA1 bis PSA10 bzw. VP7 jeweils auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Benzin verdünnt. Anschließend wurden der in Tabelle 3 genannte Vernetzer (entweder 0,3 Gew.-% Aluminium acetylacetonat (Aluminiumchelat) (A) oder 0,075 Gew.- % Erisys GA240 (B)) und das bzw. die in Tabelle 3 genannte(n) Harz(e) zu der Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde und auf eine 36 µm dicke PET-Folie (Kemafoil HPH 20 100, Fa. Covema) beschichtet und anschließend getrocknet (Beschichtungsgeschwindigkeit 2,5 m/min, Trockenkanal 15 m, Temperaturen Zone 1: 40 °C, Zone 2: 70 °C, Zone 3: 95 °C, Zone 4: 105 °C). Der Masseauftrag betrug jeweils 50 g/m<sup>2</sup>.

Tabelle 3: Hybridhaftklebemassebeispiele PSA 1 bis PSA 10 sowie Vergleichsbeispiele V 11 bis V 16

	Polymer	Vernetzer <sup>d)</sup>	Regalite R1090 [%]	Piccotac 1095-N [%]	Wingtack 10 [%]	Harzanteil gesamt [%]	Makromer [%]	Harzanteil auf Makromer [%]	Anteil auf Gesamtharz [%]	Festharz
<b>PSA 1</b>	P 1	A	24,2	-	16,2	40,4	83,3	60,0		
<b>PSA 2</b>	P 2	A	23,1	-	23,1	46,2	85,7	50,0		
<b>PSA 3</b>	P 2	A	25,8	-	22,8	48,6	86,5	53,1		
<b>PSA 4</b>	P 3	A	25,8	-	22,8	48,6	81,0	53,1		
<b>PSA 5</b>	P 4	A	24,4	-	24,4	48,8	86,5	50		
<b>PSA 6</b>	P 5	A	-	29,4	24,3	53,7	83,0	54,8		
<b>PSA 7</b>	P 5	A	-	28,2	23,8	52,0	82,4	54,3		
<b>PSA 8</b>	P 5	A	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5		
<b>PSA 9</b>	P 5	B	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5		
<b>PSA 10</b>	P 6	A	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5		
<b>V 11</b>	P 1	A	30,0	-	-	30,0	75,0	100,0		
<b>V 12</b>	P 3	B	21,1	-	14,0	35,1	72,7	60,0		
<b>V 13</b>	VP 7	A	-	24,0	16,0	40,0	63,4	60,0		

<sup>d)</sup> Vernetzer A: 0,3 Gew.-% Aluminiumchlorat, Vernetzer B: 0,075 Gew.-% Erisys GA240.

Alle klebtechnischen Daten der Beispiele PSA 1 bis PSA 10 sowie der Vergleichsbeispiele sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Klebtechnische Daten der mehrphasigen Polymerzusammensetzungen PSA 1 bis PSA 10 sowie der Vergleichsbeispiele V 11 bis V 14

Bsp.	KK sofort Stahl [N/cm]	KK sofort FF-79 [N/cm]	KK sofort PE [N/cm]	SSZ RT [min]
<b>PSA 1</b>	9,54	8,28	4,62	10.000
<b>PSA 2</b>	11,97	8,89	6,98	10.000
<b>PSA 3</b>	12,79	10,52	7,02	10.000
<b>PSA 4</b>	10,40	9,14	6,16	10.000
<b>PSA 5</b>	12,71	9,12	2,94	10.000
<b>PSA 6</b>	14,54	14,02	6,55	5905 (K)
<b>PSA 7</b>	15,12	14,94	8,6	7464 (K)
<b>PSA 8</b>	15,74	15,39	7,56	7108 (K)
<b>PSA 9</b>	14,12	13,38	7,22	10.000
<b>PSA 10</b>	7,68	7,88	4,01	10.000
<b>V 11</b>	7,18	3,84	2,60	3682 (A)
<b>V 12</b>	8,40	4,02	3,18	7246 (A)
<b>V 13</b>	7,02	4,13 (R)	1,23 (R)	10.000

Die Messungen Klebkraft (KK) sofort erfolgten gemäß Messmethode H1, die Messungen der Scherstandszeiten (SSZ) bei Raumtemperatur erfolgte gemäß Messmethode H2. A: Adhäsionsbruch, K: Kohäsionsbruch, R: Rattern (slip stick failure).

Die Vergleichsbeispiele V 11 bis V 12 veranschaulichen die Kombination der Kammcopolymeren (A) mit einer unvorteilhaften Menge der Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2). Die Verwendung von Hybridpolymeren mit einer zu hohen Acrylsäurekonzentration führt zu einer drastischen Absenkung der Klebkräfte auf den getesteten unpolaren Oberflächen PE und dem Lack FF-79 (V 13).

**Patenansprüche**

## 1. Mehrphasige Polymerzusammensetzung, umfassend

- 30-64 Gewichtsteile eines Kammcopolymers (A), das erhältlich ist durch Polymerisation eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylen-Makromeren, und das eine kontinuierliche Acrylatphase und eine diskontinuierliche Kohlenwasserstoffphase Kw ausbildet; und
- 36-70 Gewichtsteile wenigstens zweier in der Kohlenwasserstoffphase Kw des Kammcopolymers (A) löslicher Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2);

wobei das Comonomerengemisch umfasst: 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymeren eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode, von mehr als 40 °C aufweisen; und 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren, deren Homopolymeren eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode, von 40 °C oder weniger aufweisen; und

wobei die wenigstens zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ein Kohlenwasserstoffharz (B-1) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und ein Kohlenwasserstoffharz (B-2) mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C umfassen.

## 2. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass das Kammcopolymer (A) durch Polymerisation aus einer Mischung umfassend 50-99 Gewichtsprozent des Comonomerengemisches sowie 1-50 Gewichtsprozent des Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, erhältlich ist.

3. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomergemisch 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid; und 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth-)Acrylatcomonomeren mit einem C1-C18 Alkylrest in der Estergruppe.
4. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomergemisch 2-7 Gewichtsprozent Acrylsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, umfasst.
5. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomergemisch zusätzlich bis zu 20 Gewichtsprozent wenigstens eines weiteren copolymerisierbaren Monomers enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Stearylacrylat, Isostearylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylvalerat, Vinylversatat, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.
6. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines weiteren, nicht-polyolefinischen Makromers durchgeführt wird.
7. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Kohlenwasserstoffharze (B-1) und (B-2), (B-1):(B-2), 41:59 bis 70:30 beträgt.
8. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffharze (B-1) und (B-2) jeweils ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 1.000 g/mol oder weniger, bestimmt mittels GPC-Methode, aufweisen.

9. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung zusätzlich eine Kohlenwasserstoffverbindung (C) enthält, deren zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) mehr als 1.000 g/mol, bestimmt mittels GPC-Methode, beträgt.

10. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung wenigstens ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Weichmachern, Ölen und in der Acrylatphase des Kammcopolymers löslichen Harzen, enthält.

11. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomerengemisch kein Hydroxyalkyl(meth)acrylat enthält.

12. Verfahren zum Herstellen einer mehrphasigen Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

- Polymerisieren eines Comonomerengemisches in Gegenwart wenigstens eines Makromers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisierbaren Ethylen-Butylen-, Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen-Propylen- und Isobutylene-Makromeren, unter Ausbildung eines Kammcopolymers (A) mit einer Acrylat-Hauptkette und Kohlenwasserstoff-Seitenketten, wobei das Comonomerengemisch umfasst:

- 2-7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens eines Comonomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und weiteren Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), gemessen nach der DSC Methode, von

mehr als 40 °C aufweisen; und

- 43-97 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und des wenigstens einen Makromers, wenigstens zweier (Meth-)Acrylatcomonomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren, deren Homopolymere eine statische Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen nach der DSC Methode, von 40 °C oder weniger aufweisen;
- Mischen von 30-64 Gewichtsteilen des so erhaltenen Kammcopolymers (A) mit 36-70 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymerzusammensetzung, wenigstens zweier Kohlenwasserstoffverbindungen (B-1) und (B-2), die mit den Kohlenwasserstoffseitenketten des Kammcopolymers (A) kompatibel sind, wobei(B-1) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von mindestens 70°C und (B-2) ein Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von höchstens 20°C ist.

13. Haftklebmasse, umfassend eine mehrphasige Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-11.

14. Verwendung einer Haftklebmasse gemäß Anspruch 13 zur Verklebung von Gegenständen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/073305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
INV.	C08F255/10	C09J151/06	C08L51/06
ADD.			

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)  
C08F C09J 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 479 231 A1 (AVERY DENNISON CORP [US]) 25 July 2012 (2012-07-25) paragraphs [0015], [0030], [0035], [0038], [0059], [0074]; claims 1-15; table 1 -----	1-14
A	US 2003/166767 A1 (FOREMAN PAUL B [US] ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraph [0025]; claims 31-33; example 10 -----	1-14
A	EP 1 211 269 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD [JP]) 5 June 2002 (2002-06-05) paragraphs [0037], [0038], [0097], [0098], [0102]; claims 1-14; examples 3, 6, -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 January 2015	02/02/2015

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Madalinski, Maciej

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/073305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 2479231	A1 25-07-2012	NONE		
US 2003166767	A1 04-09-2003	TW 593614 B		21-06-2004
		US 2003166767 A1		04-09-2003
EP 1211269	A1 05-06-2002	AU 762483 B2		26-06-2003
		AU 2695200 A		21-11-2000
		CA 2369599 A1		16-11-2000
		EP 1211269 A1		05-06-2002
		US 6608143 B1		19-08-2003
		WO 0068288 A1		16-11-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/073305

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08F255/10 C09J151/06 C08L51/06 C08L91/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09J C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 479 231 A1 (AVERY DENNISON CORP [US]) 25. Juli 2012 (2012-07-25) Absätze [0015], [0030], [0035], [0038], [0059], [0074]; Ansprüche 1-15; Tabelle 1 -----	1-14
A	US 2003/166767 A1 (FOREMAN PAUL B [US] ET AL) 4. September 2003 (2003-09-04) Absatz [0025]; Ansprüche 31-33; Beispiel 10 -----	1-14
A	EP 1 211 269 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD [JP]) 5. Juni 2002 (2002-06-05) Absätze [0037], [0038], [0097], [0098], [0102]; Ansprüche 1-14; Beispiele 3, 6, -----	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Januar 2015		02/02/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Madalinski, Maciej

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/073305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2479231	A1 25-07-2012	KEINE	
US 2003166767	A1 04-09-2003	TW 593614 B US 2003166767 A1	21-06-2004 04-09-2003
EP 1211269	A1 05-06-2002	AU 762483 B2 AU 2695200 A CA 2369599 A1 EP 1211269 A1 US 6608143 B1 WO 0068288 A1	26-06-2003 21-11-2000 16-11-2000 05-06-2002 19-08-2003 16-11-2000