



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 665 T2** 2009.06.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 397 392 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 665.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/21995**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 761 081.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/000743**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/46** (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

850784 **08.05.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**STEBBINGS, William L., Saint Paul, MN
55133-3427, US; LANDGREBE, Kevin D., Saint
Paul, MN 55133-3427, US; PERRY, Dale C., Saint
Paul, MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM REDUZIEREN DER KLEBRIGKEIT VON KLEBSTOFFEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff mit einer klebrigkeitsreduzierten Oberfläche. Diese Erfindung betrifft auch Gegenstände, die nach diesem Verfahren erhältlich sind.

[0002] Lichtempfindliche Bilophinisomere sind bekannt. US-A-3,479,185 und US-A-3,549,367 beschreiben beispielsweise photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die ein 2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimer enthalten, das aus zwei Lophinradikalen besteht, die über eine einzelne kovalente Bindung miteinander verbunden sind. Das Dimer dissoziiert bei Bestrahlung in freie Radikale, die mit einem Radikalerzeugungsmittel reagieren, welches in der Zusammensetzung enthalten ist. Diese Materialien sind als Bilderzeugungssysteme brauchbar. US-A-4,459,349 beschreibt eine photopolymerisierbare Harzzusammensetzung, die gegenüber ultravioletten Strahlen hochempfindlich ist, dennoch aber thermisch stabil ist. Das Initiationssystem für die Photopolymerisation enthält ein 2-polycyclisches Aryl-4,5-diphenylimidazolyl-Dimer. GB-A-997,396 beschreibt 2,4,5-Triphenylimidazol-Dimere, die bei Einwirkung von Licht ihre Farbe verändern. GB-A-1,047,569 beschreibt lichtempfindliche Zusammensetzungen, die einen Leukofarbstoff und ein 2,4,5-Triarylimidazolylradikal enthalten. Die Zusammensetzungen wechseln bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ihre Farbe von farbig nach transparent und sind in Bilderzeugungssystemen brauchbar. Photobildgebungszusammensetzungen, die Leukofarbstoffe und Triarylimidazole enthalten, sind auch in US-A-3,445,234 (2,2',4,4',5,5'-Hexaaryl-bisimidazol) und in EP-B1-0 024 629 beschrieben (2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimer).

[0003] Polyarylimidazole sind in US-A-3,707,475 und US-A-3,772,441 beschrieben, um Entzündung bei Säugern zu inhibieren. In Beispiel X von US-A-3,707,475 und Beispiel V von US-A-3,772,441 sind Triphenylimidazolylzusammensetzungen enthalten.

[0004] Es sind verschiedene Verfahren zur Klebrigkeitsreduktion bekannt. US-A-3,861,950 beschreibt ein Verfahren zur Klebrigkeitsreduktion von Kautschuk unter Verwendung einer substituierten Phenylgruppe mit einem Sulphenylchloridsubstituenten. US-A-4,857,372 beschreibt eine Graphikzusammensetzung, die ein thermisch klebrigkeitsreduzierbares Klebevormaskiertape enthält. Es wird eine Diaziridinverbindung beschrieben, um in diesem Vormaskiertape für Anfangsvernetzung zu sorgen, während eine Melaminverbindung das Tape extensiv vernetzt, um während einer später erfolgenden Einwirkung von erhöhten Temperaturen, wie sie während eines Automobillack-Einbrennzyklus vorkommen, seine Klebrigkeit zu reduzieren. US-A-4,202,696 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen der Oberflächenklebrigkeit von einem gehärteten Harz, wie es in Druckplatten vom Photoreliefotyp verwendet wird, indem das Harz mit speziellen Carbonylverbindungen, wie Benzophenonen und Anthrachinonen, behandelt wird. Die Oberflächenschicht des gehärteten Harzes wird mit der Verbindung imprägniert, danach wird die imprägnierte Schicht mit speziellen aktinischen Strahlen bestrahlt. US-A-4,286,047 beschreibt ein Klebesystem, das eine Oxiranring tragende Komponente und einen Photoinitiator enthält. Wenn dieser Haftklebstoff ultraviolettem Licht ausgesetzt wird, wird die Adhäsion reduziert.

[0005] US-A-4,024,312 offenbart ein normalerweise klebriges und haftklebriges Klebetape mit Filmträger, welches in hohem Maße dehnbar und hochelastisch ist. Das Tape kann leicht von einer Oberfläche, auf die es angewendet worden ist, entfernt werden, indem es in Längsrichtung in einer Richtung, die im Wesentlichen parallel zu der Ebene der Oberfläche verläuft, gereckt wird. Der Filmträger ist aus elastomeren und thermoplastischen Blockcopolymeren gebildet. Eine bevorzugte Verwendung dieses Tapes ist in einem Pflaster. US-A-5,989,708 beschreibt ein Klebetape, das von einem Substrat entfernbar ist, indem es in einer Richtung, die im Wesentlichen parallel zu der Oberfläche des Substrats verläuft, gereckt wird. Der Tapeträger wird als in hohem Maße dehnbar und im Wesentlichen unelastisch beschrieben.

[0006] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff mit einer klebrigkeitsreduzierten Oberfläche, umfassend den Schritt des Aufbringens eines Härtungsmittels auf eine Kleboberfläche eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff, wobei das Härtungsmittel eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4,5-Triarylimidazol-, Bilophin- und Lophinradikalen umfasst.

[0007] Die vorliegende Erfindung liefert in einem anderen Aspekt einen Gegenstand, der einen Klebstoff mit einer klebrigkeitsreduzierten Oberfläche aufweist. Dieser Gegenstand ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

[0008] Hier gilt, dass

"Aryl" eine aromatische C₆- bis C₂₀-Gruppe bedeutet, die substituiert sein kann, und

"substituiert" Substituenten aufweisend bedeutet, die das gewünschte Produkt nicht stören; Substituenten können beispielsweise Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano, Nitro, usw. sein.

[0009] Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, Klebematerial mit unterschiedlichen Eigenschaften zu liefern, beispielsweise einen Klebstoff mit unterschiedlicher Klebrigkeit auf jeder Hauptseite, während die Kohäsionseigenschaften der Masse oder des Inneren des Klebstoffs im Wesentlichen unverändert bleiben. Dies ist nützlich, um Schäl- und/oder Scher-Adhäsionstrenneigenschaften anzupassen, wenn zwei unterschiedliche Materialien gebondet werden.

[0010] Eine Hauptoberfläche eines Klebstoffs kann außerdem in größerem Ausmaß als die gegenüberliegende Hauptoberfläche vernetzt sein. Es kann beispielsweise ein Klebetape hergestellt werden, wobei eine Hauptoberfläche des Klebstoffs ein Haftklebstoff bleibt, während die gegenüberliegende Hauptoberfläche des Klebstoffs nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in erheblichem Maße gehärtet ist, um einen im Wesentlichen nichtklebrigen, integralen Träger für den Haftklebstoff zu liefern.

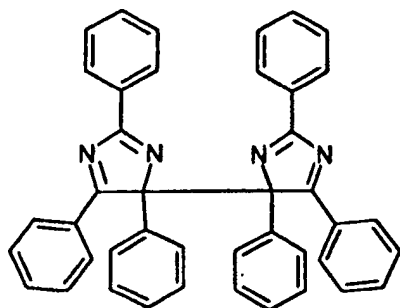
[0011] Die vorliegende Erfindung ist in einem Scher-Debonding-Klebstoff nützlich, wobei eine Hauptoberfläche des Klebstoffs andere Adhäsionseigenschaften, wie Scherung, Schälen und Klebrigkeit, als die gegenüberliegende Oberfläche des Klebstoffs hat. Ein derartiger Klebstoff ist zum Anbringen von Graphiken an Oberflächen brauchbar, wie jenen von Lastwagen, Eisenbahnwaggons, Gebäuden und Plakaten.

[0012] Die vorliegende Erfindung beschreibt außerdem ein Klebeverpackungsverfahren, das mit einem Klebstoffabgabeverfahren und/oder -anwendungsverfahren kombiniert werden kann. Eine Außenseite eines Klebestifts oder eine Außenseite einer Klebstoffmassenmenge kann beispielsweise klebrigkeitsreduziert werden, ohne die letztendlich vorgesehene Verwendung des Klebstoffs nachteilig zu beeinflussen. Die Erfindung beschreibt einen dünnen, thermoplastischen Mantel, welcher nicht klebrig ist und sich während der Anwendung in den Klebstoff mischt und das vollständige Aufbrauchen des Produkts nicht unbedingt stört.

[0013] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff mit einer klebrigkeitsreduzierten Oberfläche, umfassend den Schritt des Aufbringens eines Härtungsmittels auf eine Klebeoberfläche eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff, wobei das Härtungsmittel eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4,5-Triarylimidazol-, Bilophin- und Lophinradikalen umfasst.

[0014] In einer Ausführungsform wird ein Verfahren zum Härten eines polymerisierbaren Materials, das ethylenisch ungesättigte Bindungen enthält, bei einer Temperatur von 60°C oder darunter beschrieben. Bei diesem Verfahren wird ein Härtungsmittel, umfassend eine wirksame Menge eines lichtstabilen Isomers eines 2,4,5-Triarylimidazolyl-Dimers, bereitgestellt und durch Anwenden eines Aktivators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lösungsmittel und Reibung aktiviert. Dann wird das polymerisierbare Material mit dem aktivierten Härtungsmittel kombiniert. Dieses Härtungsverfahren kann auf der Klebeoberfläche des Gegenstands verwendet werden.

[0015] Ein bevorzugtes Härtungsmittel ist 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-4,4'-biimidazol, das auch als Bilophin bezeichnet wird, welches die folgende Struktur hat.



[0016] Zu den nicht lichtbeständigen Isomeren gehören

- 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-1,1'-bisimidazol,
- 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-1,2'-bisimidazol,
- 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-1,4'-bisimidazol,
- 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-2,2'-bisimidazol,
- 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-2,4'-bisimidazol.

[0017] Das Härtungsmittel kann mit einem Amin, vorzugsweise einem sekundären oder tertiären Amin, gemischt werden. Ein bevorzugtes Amin ist N-Methyldiethanolamin (NMDEA). Wenn ein derartiges Amin enthalten ist, können die Schritte des Bereitstellens des 2,4,5-Triarylimidazolyl-Dimer-Härtungsmittels, Aktivierens des Härtungsmittels und/oder Kombinierens des Härtungsmittels mit dem polymerisierbaren Material in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff durchgeführt werden.

[0018] Der Aktivator ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lösungsmittel und Reibung. Es sind weder Wärme noch Licht erforderlich. Das Lösungsmittel kann allgemein jedes organische Lösungsmittel sein, welches das gewählte Härtungsmittel löst und bei der Reaktionstemperatur eine Flüssigkeit ist. Die Reaktionstemperatur ist vorzugsweise eine Temperatur zwischen -40°C und 80°C , insbesondere zwischen -20°C und 60°C , insbesondere zwischen 0°C und 60°C , bevorzugter zwischen 20°C und 40°C und am meisten bevorzugt Raumtemperatur. Die Polarität des als Lösungsmittel ausgewählten Materials sollte zwischen derjenigen von Ethanol und derjenigen von Hexan liegen, und die Dielektrizitätskonstante des ausgewählten Lösungsmittels sollte kleiner als 24,3 und größer als 1,9 sein. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol.

[0019] Erfindungsgemäß kann ein reaktives Verdünnungsmittel als Lösungsmittel wirken. Beispielsweise kann ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, Oligomer, Polymer mit niederm Molekulargewicht oder Mischungen davon das Härtungsmittel aktivieren und danach entweder allein oder zusammen mit einem anderen polymerisierbaren Material in ein Polymer eingebaut werden. Das Lösungsmittel kann selbst somit ein polymerisierbares Material sein oder kann ein reaktives Verdünnungsmittel und/oder anderes polymerisierbares Material enthalten. Ein bevorzugtes Beispiel ist Ethylacrylat. Die Reaktion ist möglicherweise langsamer, wenn das Lösungsmittel polymer ist, als wenn es ein eher traditionelles Lösungsmittel ist, da Mischen des Bilophins und des Lösungsmittels durch Diffusion erforderlich ist.

[0020] Das Härtungsmittel kann durch Reibung aktiviert werden. Wenn Bilophin als Härtungsmittel ausgewählt wird, sollte es gemahlen werden, bis sich eine tiefviolette Farbe entwickelt. Diese Farbe erscheint sehr rasch, wenn fester Druck verwendet wird, wie beispielsweise unter Verwendung von Mörser und Pistill. Bei einem weiteren brauchbaren Beispiel zur Anwendung von Reibung zur Aktivierung des Härtungsmittels wird das Härtungsmittel auf das Gewinde einer Schraube angewendet und danach eine entsprechende Mutter über dieses Gewinde geschraubt, um das Härtungsmittel zu mahlen. Es sind viele andere Verfahren zur Anwendung von Reibung bekannt und für den versierten Fachmann offensichtlich, der diese Offenbarung in den Händen hält.

[0021] Das polymerisierbare Material ist ein Monomer, Oligomer oder Polymer, das ethylenisch ungesättigte Bindungen enthält. Zu geeigneten Monomeren gehören Acrylate, Methacrylate, multifunktionale Acrylate und Methacrylate und Vinylarylverbindungen. Zu geeigneten Polymeren gehören jene mit einem niederen Molekulargewicht, so dass sie leicht verarbeitet werden, wie in Lösungsmitteln oder mittels Schmelzverarbeitungstechniken. Das polymerisierbare Material kann ein Klebstoff sein, der klebrig gemacht sein kann. Klebstoffe auf Kautschukbasis und Acrylklebstoffe sind Beispiele. Das polymerisierbare Material ist nicht vollständig vernetzt, so dass in dem polymerisierbaren Material ethylenisch ungesättigte Bindungen verbleiben, die in dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren genutzt werden.

[0022] Zu Beispielen für brauchbare polymerisierbare Materialien gehören Mono-, Di- und Polyacrylate und -methacrylate (beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiolacrylat, 1,3-Propandiolmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantriolmethacrylat, 1,4-Cyclohexandiolacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]propoxyphenyldimethylmethan, Trishydroxyethylisocyanurattrimethacrylat, die Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von etwa 200–500, copolymerisierbare Mischungen von acrylierten Monomeren, wie jenen aus US-A-4,652,274, und acrylierte Oligomere, wie jene aus US-A-4,642,126; ungesättigte Amide (beispielsweise Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid und β -Methacrylaminoethylmethacrylat); Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0023] Zu Beispielen für brauchbare ethylenisch ungesättigte Polymere gehören Polymere mit seitenständigen (Meth)acrylatgruppen, beispielsweise mit 1 bis etwa 50 (Meth)acrylatgruppen pro Polymerkette. Zu Beispielen für derartige Polymere gehören aromatische Säure(Meth)acrylat-Halbestharze, wie SarboxTM-Harze, erhältlich von Sartomer (beispielsweise SarboxTM 400, 401, 402, 404 und 405). Andere brauchbare reaktive

Polymere, die durch radikalische Chemie härtbar sind, umfassen jene Polymere mit einem Kohlenwasserstoffgrundgerüst und seitenständigen Peptidgruppen mit daran gebundener, radikalisch polymerisierbarer Funktionalität, wie jene, die in US-A-5,235,015 (Ali et al.) beschrieben sind.

[0024] Gewünschtenfalls können Mischungen von zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren verwendet werden. Zu bevorzugten ethylenisch ungesättigten Spezies gehören Acrylate, aromatische Säure-(Meth)acrylat-Halbestharze und Polymere mit einem Kohlenwasserstoffgrundgerüst und seitenständigen Peptidgruppen mit daran gebundener, radikalisch polymerisierbarer Funktionalität. Bevorzugte Materialien umfassen Trimethylolpropantriacyrat und -trimethacrylat, Pentaerythritoltriacyrat und -trimethacrylat, Pentaerythritoltetracyrat und Ditrimethylolpropanetetraacyrat.

[0025] Das Verfahren wird auf der Oberfläche eines Klebstoffs, wie eines Haftklebstoffs, verwendet, um die Oberflächenklebrigkeit zu reduzieren, minimieren oder sogar zu eliminieren. "Klebrigkeitsreduzieren" beinhaltet hier Reduzieren oder Minimieren der Klebrigkeit. Ein brauchbares Testverfahren zum Quantifizieren des Klebrigkeitsgrads ist in der Technik als der Polyken-Sondenklebrigkeitstest bekannt. Auch qualitative Verfahren sind brauchbar, wie Daumenklebrigkeit oder Anwenden des Klebstoffs auf ein Substrat und Entfernen des Klebstoffs, wodurch bei Durchführung mit unterschiedlichen Materialien Klebrigkeitsunterschiede gezeigt werden können. Die klebrigkeitsreduzierte Oberfläche hat einen Klebrigkeitsgrad unter etwa 20 g (insbesondere unter etwa 10 g, am meisten bevorzugt unter etwa 5 g), gemessen nach dem Polyken-Sondenklebrigkeitstest.

[0026] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Oberfläche eines Klebstoffs mit dem Material und Verfahren vom Bilophintyp klebrigkeitsreduziert. Andere Klebeoberflächen desselben Gegenstands können klebrig bleiben. Beispielsweise kann eine Hauptoberfläche eines Klebstoffs klebrigkeitsreduziert werden, während die gegenüberliegende Hauptoberfläche des Klebstoffs frei von dem Material vom Bilophintyp bleibt und somit klebrig bleibt. Eine Klebebindungslinie, ein freiliegender Abschnitt einer Klebebindungslinie, ein Rand einer Klebefolie, ein Rand eines Klebetapestreifens, ein Rand einer Klebetaperolle, eine Außenseite eines Klebestifts, eine Außenseite einer Klebstoffmassenmenge, eine Rückseite eines einseitigen Tapes und eine Rückseite eines Klebestreifens in einem Heftpflaster sind andere Beispiele, die Klebrigkeitsreduktion aufweisen.

[0027] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Entfernung eines Klebstoffs von einem Substrat durch Recken des Klebstoffs, wobei mindestens eine Hauptoberfläche des Klebstoffs mit dem Härtungsmittel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren klebrigkeitsreduziert oder vernetzt worden ist. In einer solchen Ausführungsform wird der Klebstoff entfernt, indem der Klebstoff auf mindestens etwa 150% (vorzugsweise etwa 300% und insbesondere zwischen etwa 300 und etwa 1200%) seiner Anfangslänge in einem Winkel zu der Ebene des Substrats von unter etwa 45°, vorzugsweise unter etwa 35° und insbesondere nahe etwa 10° gereckt wird. Die innere Adhäsionsfestigkeit (auch als Kohäsionsfestigkeit bezeichnet) beträgt vorzugsweise mehr als ungefähr 150% seiner Adhäsionsfestigkeit.

[0028] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nimmt ein Gegenstand, umfassend einen Klebstoff mit klebrigkeitsreduzierter Oberfläche, die Form eines Klebestreifens in einem Heftpflasterverband an. In diesem Fall umfasst die klebrigkeitsreduzierte Oberfläche einen integralen Träger an dem Klebestreifen. Der integrale Träger besteht vorzugsweise im Wesentlichen aus der klebrigkeitsreduzierten Oberfläche, obwohl in einer speziellen Situation andere Schichten und andere Materialien verwendet werden können. Ein derartiger integrierter Träger ermöglicht ein sehr dünnes und flexibles Heftpflaster, welches sich an die Haut anschmiegt. Ein Verband oder Gazekissen, wie ein Absorbenskissen, von geeigneter Größe kann an die klebrige Oberfläche des Pflasters geklebt werden. Durch den umgebenden klebenden und integralen Träger wird das Kissen dann an Ort und Stelle fixiert.

[0029] Es wird eine Lösung zur Klebrigkeitsreduktion von klebrigem Material beschrieben. Die Lösung umfasst ein lichtstabiles Bilophin, ein sekundäres oder tertiäres Amin und ein geeignetes Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel ein unreaktives Lösungsmittel oder ein reaktives Lösungsmittel sein kann, wobei das reaktive Lösungsmittel ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere oder Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und Mischungen davon ist. Das Lösungsmittel kann allgemein jedes organische Lösungsmittel oder Mischung von Lösungsmitteln sein, welche(s) das gewählte Härtungsmittel löst und bei der Reaktionstemperatur eine Flüssigkeit ist. Die Polarität des Lösungsmittels oder der Mischung von Lösungsmitteln liegt vorzugsweise zwischen derjenigen von Ethanol und derjenigen von Hexan, und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels oder der Lösungsmittelmischung ist vorzugsweise kleiner als 24,3 und größer als 1,9.

[0030] Zu Beispielen für brauchbare unreaktive Lösungsmittel gehören, ohne darauf begrenzt zu sein, Toluol, Xylol, Cumol, Mesitylen, Phenylacetat, Methylbenzoat, Benzylacetat, Ethylbenzoat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Butanol und Propanol. Toluol ist ein bevorzugtes unreaktives Lösungsmittel.

[0031] Zu Beispielen für brauchbare reaktive Lösungsmittel gehören, ohne darauf begrenzt zu sein, Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiol-diacrylat, 1,3-Propandiol-dimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioldimethacrylat, 1,4-Cyclohexandiol-diacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat) und dergleichen sowie Mischungen davon. Ethylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Pentaerythrittriacrylat sind bevorzugte reaktive Lösungsmittel.

[0032] Es wird auch ein zweiteiliges Klebesystem beschrieben. In diesem System wird ein erster Teil, der ein lichtbeständiges Isomer eines 2,4,5-Triarylimidazolyldimers umfasst, zusammen mit einem zweiten Isomer verwendet, das ein sekundäres oder tertiäres Amin und ein polymerisierbares Material, das ethylenisch ungesättigte Bindungen enthält, umfasst. Der zweite Teil kann ein Lösungsmittel wie oben beschrieben enthalten. Ein derartiges Klebesystem kann wie bereits beschrieben durch Anwendung von Reibung oder einem Lösungsmittel aktiviert werden. Das aktivierte Klebesystem wird durch das lichtbeständige Isomer eines 2,4,5-Triarylimidazolyldimers, z. B. Bilophin, vernetzt oder abgebunden. In einem Aspekt dieses Klebesystems kann der vernetzte Klebstoff entfernt werden, indem der Klebstoff in kleinen Winkeln wie oben beschrieben gereckt wird. Das Klebesystem härtet in einem anderen Aspekt zu einem stärker kohäsiver Material oder sogar zu einer steifen Masse mit niedriger Flexibilität oder bindet zu diesem (bzw. dieser) ab.

[0033] Das zweiteilige Klebesystem ist für viele Anwendungen geeignet, beispielsweise als Teil eines Befestigungsmaterials, welches mindestens zwei Teile beinhaltet. Ein derartiges Befestigungssystem umfasst ein erstes Element mit einer ersten Oberfläche, die darauf den ersten Teil der oben genannten zweiteiligen Klebezusammensetzung trägt, und ein zweites Element mit einer Oberfläche, die der ersten Oberfläche des ersten Elements entspricht und mit dieser reibend gekoppelt ist, wobei auf der Oberfläche des zweiten Elements ein zweiter Teil der oben genannten Klebezusammensetzung angeordnet ist. In dieser Ausführungsform werden das erste Element und das zweite Element sicherer aneinander befestigt als zwei Elemente, die das zweiteilige Klebesystem nicht aufweisen. Diese beiden Elemente werden in einem Aspekt durch den Klebstoff permanent verbunden, womit gemeint ist, dass sie untrennbar werden sollen. "Permanent verbunden" umfasst hier das Verbinden, bei dem die nachfolgende Trennung viel schwieriger zu erreichen ist als bei nicht permanent verbundenen Teilen, obwohl erkennbar ist, dass große Gewalt und Entschlossenheit selbst diese permanent verbundenen Teile auseinanderbringen kann. Wenn diese permanent verbundenen Teile mit Gewalt getrennt werden, können ein oder beide Teile verunstaltet oder beschädigt werden.

[0034] In speziellen Beispielen wird das erste Element aus einer Mutter, einem Gewindebereich, einer ersten Folie und einem ersten Abschnitt eines Teleskoprohrs ausgewählt, und das zweite Element wird entsprechend aus einer Schraube, einem passenden Gegengewindebereich, so dass die beiden Bereiche durch das Gewinde verbunden werden können, einer zweiten Folie und einem Abschnitt eines Teleskoprohrs ausgewählt, das dem ersten Abschnitt entspricht. In diesen Beispielen passen die beiden Elemente zueinander, z. B. wie eine Mutter auf eine Schraube. Ein Befestigungselement mit einem speziellen Gewinde kann somit mit dem Klebstoff sicherer oder sogar permanent befestigt werden. Es können viele andere Materialien mit dem Klebstoff verbunden werden, einschließlich Papieren, Filmen, Polymeren, Metallen und Keramiken.

[0035] Die Gegenstände und Vorteile dieser Erfindung werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht, die in diesen Beispielen genannten speziellen Materialien und ihre Mengen sowie andere Bedingungen und Details sollten jedoch nicht als diese Erfindung unangemessen einschränkend angesehen werden.

BEISPIELE

KLEBRIGKEITSREDUKTION VON HAFTKLEBSTOFFEN

BEISPIELE 1-2 UND VERGLEICHBSBEISPIELE C1 BIS C2 (REFERENZBEISPIELE)

[0036] Kraton™ KX-222C (ein niedrigviskoses Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer mit einem Überschuss an seitenständigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, von Shell Chemicals, Houston, TX, USA) wurde

mit 10 Gew.-% Feststoffen in Toluol gelöst. 10 g Portionen der resultierenden Lösung ohne und mit N-Methyldiethanolamin (NMDEA) (erhältlich von Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI, USA) und Bilophin (hergestellt nach dem Verfahren von White und Sonnenberg in J. Am. Chem. Soc., 88: 16, Seiten 3825–29, 1966) wurden als Beschichtung mit einer manuellen Rakel auf Polyesterfilm aufgebracht. Die resultierenden Beschichtungen wurden fünf Minuten lang bei 70°C getrocknet, um zu einer Klebstoffdicke von 10 µm zu führen, und ihre Sondenklebrigkeit wurde nach ASTM Verfahren D 2979–95 mit einem Polyken-Sondenklebrigkeitstestgerät (erhältlich von ChemInstruments, Mentor, OH, USA) getestet. Eine Sonde aus rostfreiem Stahl mit einer flachen Oberfläche mit 5 mm Durchmesser wurde mit einer Abschälrate von 1 cm/s und einer Druckhaltezeit von 1 s verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1: SONDENKLEBRIGKEIT VON KLEBEBESCHICHTUNGEN

Beispiel	Amin	Bilophin	Sondenklebrigkeit (g)
1	96 mg NMDEA	10 mg Bilophin	111
2	96 mg NMDEA	20 mg Bilophin	84
C1	Keins	Keins	425
C2	96 mg NMDEA	Keins	319

[0037] Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass die Zugabe von Bilophin zusammen mit NMDEA zu Kraton-Klebstoff vor dem Beschichten zu einer deutlichen Reduktion der Klebrigkeit des Kraton-Klebstoffs führte.

BEISPIEL 3 UND VERGLEICHBSBEISPIEL C3

[0038] Kraton™ KX-222C Copolymer und Arkon™ M90 (ein hydrierter C₉ Kohlenwasserstoffharz-Klebrigmacher, erhältlich von Arakawa Chemicals, Chicago, IL, USA) wurden in einem Verhältnis von 50 Gewichtsteilen Copolymer zu 50 Gewichtsteilen Klebrigmacher mit 10 Gew.-% Feststoffen in Toluol gelöst. Zwei Portionen der resultierenden Lösung (jeweils 10 g) wurden wie in Beispiel 1 separat als Beschichtungen aufgebracht. Nachdem 5 Minuten bei 60°C getrocknet worden war, wurden 96 mg NMDEA mit einem Baumwollappen auf die Oberfläche gewischt, und 10 mg Bilophin, gelöst in 96 mg NMDEA, wurden in ähnlicher Weise auf die Oberfläche einer anderen Beschichtung aufgebracht. Überschüssiger Oberflächenreaktant wurde durch Abtupfen mit einem in Toluol eingeweichten Papierhandtuch entfernt. Die resultierenden Beschichtungen wurden fünf Minuten bei 60°C getrocknet, und ihre Sondenklebrigkeit wurde wie in Beispiel 1 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2: SONDENKLEBRIGKEIT VON OBERFLÄCHENBESCHICHTETEN KLEBEBESCHICHTUNGEN

Beispiel	Oberflächenadditiv	Sondenklebrigkeit (g)
3	96 mg NMDEA und 10 mg Bilophin	0
C3	96 mg NMDEA	123

[0039] Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass die Oberflächenbehandlung von Kraton-Klebstoff mit Bilophin zusammen mit NMDEA die Klebrigkeit des Kraton-Klebstoffs beseitigte.

BEISPIEL 4 UND VERGLEICHBSBEISPIEL C4

[0040] Eine Lösung von 10 mg Bilophin, etwa 96 mg NMDEA und 0,5 ml Toluol wurde mit einem Applikatorholzstäbchen dick auf die Oberflächen eines Abschnitts eines klebriggemachten Kautschukklebestifts (3M Jet Melt PSA 107489-12, erhältlich von 3M, St. Paul, MN, USA) aufgetragen. Die Sondenklebrigkeit einer unbehandelten Oberfläche des Klebestifts sowie die Sondenklebrigkeit der resultierenden behandelten Oberfläche des Klebestifts wurden wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3: SONDENKLEBRIGKEIT VON KLEBRIG GEMACHTEN KAUTSCHUKKLEBESTIFTOBERFLÄCHEN

Beispiel	Oberflächenbehandlung	Sondenklebrigkeit (g)
4	96 mg NDMEA, 10 mg Bilophin und 0,5 ml Toluol	133
C4	Keine	810

[0041] Die Ergebnisse von Tabelle 3 zeigen, dass die Oberflächenbehandlung eines klebrig gemachten Kautschukklebestifts mit Bilophin zusammen mit N-Methyldiethanolamin die Klebrigkeit der Klebestiftoberflächen deutlich reduzierte.

AUSLÖSBARE HÄRTUNG VON ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN KLEBSTOFFEN

[0042] Beispiele 5 bis 12 sind Referenzbeispiele.

BEISPIEL 5

[0043] Etwa 32 mg NMDEA wurden zu etwa 320 mg Pentaerythrittriacylat (PETA, erhältlich von Polysciences, Warrington, PA, USA) gegeben und durch Rühren mit einem Applikatorstab etwa 10 Sekunden lang gemischt. 1 mg Bilophin wurde zu 0,5 ml Toluol gegeben, und die Mischung wurde geschüttelt, wodurch die anfängliche violette Farbe intensiver wurde. Die Toluolzubereitung und die Pentaerythrittriacylatzubereitung wurden danach 10 Sekunden mit einem Applikatorstab gemischt und gerührt. Die durch die Radikale aus dem Bilophin hervorgerufene violette Farbe verschwand nach kurzer Zeit. Es zeigte nach in etwa 3 Minuten geliertes Polymer, und nach 5 Minuten war die gesamte Masse hart, jedoch mit einem flüssigen Toluolfilm bedeckt. Dies war lediglich mit Umgebungswärme und -licht durchgeführt worden. Diese Ergebnisse zeigen die Initiierung der radikalischen Polymerisation von Pentaerythrittriacylat mit einer Kombination aus Bilophin, NMDEA und Toluol aus zwei Teilen ohne Wärme- oder Lichtaktivierung.

BEISPIEL 6

[0044] Etwa 96 mg NMDEA wurden in etwa 1 ml Pentaerythrittriacylat gemischt und offen an der Luft stehen gelassen. Nach 4 Tagen hatte sich keine sichtbare Veränderung dieser Zusammensetzung ergeben. Eine Mischung aus 15 mg Bilophin in 1 ml Pentaerythrittriacylat, die offen an der Luft im Raumlicht im Labor 7 Tage offen stehen gelassen worden war, wurde in die aminhaltige Zusammensetzung gegossen und etwa 10 Sekunden mit einem Applikatorstab gerührt. Es bildete sich in weniger als einer Minute hartes Polymer. Diese Ergebnisse zeigen, dass ohne Anwesenheit von sowohl Bilophin als auch Amin keine Härtung stattfand. Überdies erfolgte eine rasche Härtung, wenn das Amin und Bilophin zusammen vorlagen, und wenn Bilophin ausreichend in einem ethylenisch ungesättigten Harz gelöst wurde, sogar ohne ein zugefügtes Lösungsmittel.

BEISPIEL 7

[0045] Bilophin (10 mg) und NMDEA (62 mg) wurden in einem Becherglas mit Pentaerythrittriacylat (1 ml) kombiniert und 10 Minuten mit einem Applikatorstab gerührt. Die resultierende Mischung hatte nach 26 Stunden zu einem Gel abgebunden, und nach weiteren 24 Stunden war die Mischung hart. Diese Ergebnisse zeigen, dass Pentaerythrittriacylat mit einer geringen Menge NMDEA ein ausreichendes Lösungsmittel war, um das Bilophin zu Radikalen zu dissoziieren und dadurch das Härten des ethylenisch ungesättigten Harzes zu bewirken.

BEISPIEL 8

[0046] Etwa 15 mg Bilophin wurden mit etwa 1 ml Pentaerythrittriacylat gemischt und etwa 36 Stunden stehen gelassen. Eine Mischung von etwa 96 mg NMDEA in etwa 1 ml Pentaerythrittriacylat wurde im Dunklen mit der Bilophinmischung gemischt. Die resultierende Mischung wurde im Dunklen gehalten, und nach 2 Stunden bildete sich Gel. Diese Ergebnisse zeigen, dass für diese Härtungsreaktion kein Licht erforderlich ist.

BEISPIEL 9

[0047] Etwa 10 mg Bilophin und etwa 18 mg NMDEA wurden in etwa 2 g Pentaerythrittriacylat gerührt und stehen gelassen. In der resultierenden Formulierung wurde nach 20 Minuten keine Veränderung beobachtet.

Dann wurde unter Mischen Toluol (0,5 ml) zugegeben, und nach etwa 10 Minuten gelierte die Probe und hatte eine grünlichviolette Farbe angenommen. Nach weiteren 20 Minuten wurde die gesamte Probenmasse recht hart und hatte eine hellgelbe Farbe angenommen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Toluol die Härtingsreaktion beschleunigte.

BEISPIEL 10

[0048] Beispiel 5 wurde im Wesentlichen wiederholt, außer dass anstelle von Toluol Ethylacrylat verwendet wurde. In etwa 3 Minuten zeigte sich geliertes Polymer. Nachdem 5 Minuten verstrichen waren, war die gesamte Masse hart, jedoch mit viel weniger Flüssigkeitsfilm als in Beispiel 5 bedeckt. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Ethylacrylat ein wirksamer Beschleuniger war und dass das Ethylacrylat, welches als reaktives Verdünnungsmittel wirkt, chemisch in die Polymermasse eingebaut wurde.

BEISPIEL 11 (DURCH REIBUNG AKTIVIERTES LOPHIN)

[0049] Bilophin (15 mg) wurde in einem Mörser mit Pistill aggressiv gemahlen, bis es tiefviolett wurde. Das resultierende gemahlene Bilophin wurde in etwa 1 ml Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) gerührt, welches etwa 96 mg NMDEA enthielt. Die resultierende Mischung wurde in 5 Minuten zu hartem Polymer. Zum Vergleich wurde das vorhergehende Verfahren wiederholt, außer dass das Bilophin nicht gemahlen wurde. Die resultierende Mischung bildete in etwas mehr als einer Stunde ein weiches Gel. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Mahlen des Bilophins die Härtingsreaktion wesentlich beschleunigte.

BEISPIEL 12 (BONDING EINES GEGENSTANDS)

[0050] Etwa 1 mg Bilophin wurde auf die Gewindegänge einer galvanisierten Schraube gestrichen. Eine Mutter wurde auf die Schraube geschraubt, wodurch das Mahlen des Bilophins herbeigeführt wurde, welches tiefviolett wurde. Es wurden etwa 6 kleine Tropfen einer Lösung, die aus 1 ml Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA von Aldrich Chemicals) und etwa 96 mg NMDEA hergestellt wurde, auf den tiefvioletten Bereich der Schraube gegeben, und die Mutter wurde aufgeschraubt, wodurch dieser Bereich bedeckt wurde. Nachdem etwa 5 Minuten vergangen waren, konnte die Mutter nicht länger von Hand gedreht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff mit einer klebrigkeitsreduzierten Oberfläche, umfassend den Schritt des Aufbringens eines Härtungsmittels auf eine Kleboberfläche eines Gegenstands, umfassend einen Klebstoff, wobei das Härtungsmittel eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4,5-Triarylimidazol-, Bilophin- und Lophinradikalen umfasst.

2. Gegenstand, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen