

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2007 (08.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/125030 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 175/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053677

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2007 (16.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06113275.9 28. April 2006 (28.04.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÖCKER, Petra** [DE/DE]; Wasserwerkstr. 15, 68642 Bürstadt (DE). **BEYERS, Cornelis Petrus** [ZA/DE]; August-Croissant-Str. 35, 67122 Altrip (DE). **KIRSCH, Stefan** [DE/DE]; Am Bauernberg 38, 55268 Nieder-Olm (DE). **PIETSCH, Ines** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 4, 67346 Speyer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE WITH ENHANCED RESISTANCE TO WATER-WHITENING

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFF MIT VERBESSERTEM WEIBANLAUFVERHALTEN

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive, containing an aqueous polymer dispersion produced by emulsion polymerization, characterised in that the polymer contains monomers with a hydroxyl group or primary amino group (which are simply called hydrophilic monomers in the following) and the polymer can be obtained in that more than 70 wt.-% of the hydrophilic monomers are fed only when the polymerization mixture (a mixture of monomers and already produced polymer located in the polymerisation vessel) already contains more than 50 wt.-% of the total volume of monomers.

(57) Zusammenfassung: Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Monomere mit einer Hydroxylgruppe oder primären Aminogruppe (im nachfolgenden zusammenfassend kurz hydrophile Monomere genannt) enthält und das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 70 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält

WO 2007/125030 A1

Haftklebstoff mit verbessertem Weißanlaufverhalten

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft einen Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Monomere mit einer Hydroxylgruppe oder primären Aminogruppe (im nachfolgenden kurz zusammenfassend hydrophile Monomere) enthält und das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 70 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt
10 werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

Selbstklebende Artikel bestehen im wesentlichen aus einem Träger und einer darauf
15 aufgebracht Haftklebstoffschicht. Der Träger ist für viele Anwendungen transparent. Bei Einwirkung von Wasser kommt es häufig zum sogenannten „Weißanlaufen“ darunter ist eine Trübung in der Klebstoffschicht zu verstehen, die durch das Eindringen von Wasser verursacht wird. Durch das Weißanlaufen werden die anwendungstechnischen Eigenschaften verschlechtert; naturgemäß beeinträchtigt die Trübung insbesondere bei
20 transparenten Folienetiketten das optische Erscheinungsbild.

Bekannt ist z. B. aus EP-A 1 378 527, EP-A 623 659 oder WO 98/44064, das Weißanlaufen bei wässrigen Polymerdispersionen durch spezielle Aufbaukomponenten des dispergierten Polymeren zu vermindern. Das erreichte Ergebnis ist noch nicht in vollem
25 Umfang zufriedenstellend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Verminderung oder Vermeidung des Effekts des Weißanlaufens, die sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften des Haftklebstoffs, insbesondere die Adhäsion und Kohäsion, sollen dadurch nicht be-
30 einträchtigt, möglichst sogar noch besser werden.

Demgemäss wurde der eingangs definierte Haftklebstoff gefunden.

Der Haftklebstoff enthält eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte Polymerdispersion. Das Emulsionspolymerisat, kurz Polymer genannt, besteht vorzugsweise zu
35 mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C1-C20-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-
40 Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C1-C10-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

5

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

10

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

15

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

20

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C1- bis C10-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C1- bis C8-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

Bevorzugt besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C1-C20-, insbesondere C1-C10 Alkyl(meth)acrylaten.

30

Erfindungsgemäß enthält das Polymer Monomere mit Hydroxylgruppen, primären Aminogruppen oder Mischungen daraus (zusammenfassend kurz hydrophile Monomere genannt).

35

Als Monomere mit Hydroxylgruppen seien insbesondere C1-C10-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, vorzugsweise C2-C8-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, besonders bevorzugt C2-C4-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyalkyl(meth)acrylat genannt. Die Hydroxyacrylate sind gegenüber den Hydroxymethacrylaten bevorzugt.

40

Als Monomere mit primären Aminogruppen seien z.B. Methacrylamid oder Acrylamid genannt.

Die hydrophilen Monomeren sind vorzugsweise ausgewählt sind aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylamid oder deren Mischungen.

Bei den hydrophilen Monomeren handelt es sich besonders bevorzugt um Hydroxygruppen enthaltende Monomere, ganz besonders bevorzugt um die obigen Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Das Polymer enthält vorzugsweise insgesamt 0,1 bis 15 Gew. %, der hydrophilen Monomeren enthält.

Insbesondere enthält das Polymer mindestens 0,2, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew. % der hydrophilen Monomeren. Insbesondere enthält das Polymer maximal 10 Gew. %, besonders bevorzugt maximal 5 Gew. und ganz besonders bevorzugt maximal 3 Gew. % der hydrophilen Monomeren.

Neben den Hauptmonomeren und den hydrophilen Monomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Säuregruppen (Säure-Monomere, siehe oben), z. B. Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itacon-säure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Der Gehalt derartiger Monomere mit Säuregruppen beträgt insbesondere 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew. % im Polymer.

Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt.

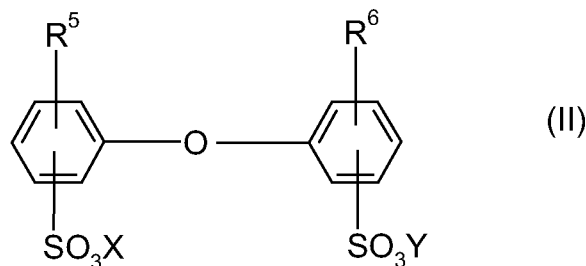
Die Glasübergangstemperatur des Polymeren beträgt vorzugsweise -60 bis 0°C, besonders bevorzugt -60 bis -10°C und ganz besonders bevorzugt -60 bis -20°C.

Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "mid-point temperature") bestimmen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ethylenisch ungesättigte Verbindungen (Monomere) in Wasser polymerisiert, wobei ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen zur Stabilisierung der Momer-tröpfchen und der später aus den Monomeren gebildeten Polymerteilchen verwendet werden.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenz-flächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R5 und R6 Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R5, R6 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R5 und R6 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R5 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R6 Wasserstoff oder R5 ist. Häufig werden technische Gemische verwen-

det, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

5 Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

10 Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax 2A1, Emulan NP 50, Dextrol OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan OG, Texapon NSO, Nekanil 904 S, Lumiten I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

15 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Bei der Emulsionspolymerisation werden üblicherweise wasserlösliche Initiatoren für die radikalische Polymerisation der Monomere verwendet.

20 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

25 Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

30 Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mit-

35 verwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

40 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskompo-

nente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können auch Polymerisationsregler, kurz Regler, eingesetzt werden. Regler bewirken eine Kettenabbruchsreaktion und verringern somit das Molgewicht des Polymeren. Die Regler werden dabei an das Polymer gebunden, im allgemeinen an das Kettenende.

Die Menge der Regler kann z. B. 0 bis 4 Gew. Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 Gew. Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, betragen. Geeignete Regler sind insbesondere Verbindungen mit einer Mercaptogruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Bei den reglern handelt es sich im allgemeinen um niedermolekulare Verbindungen mit einem Molgewicht kleiner 2000, insbesondere kleiner 1000 g/mol.

Eine Teilmenge der Monomere kann, wenn gewünscht, zu Beginn der Polymerisation im Polymerisationsgefäß vorgelegt werden, die übrigen Monomere, bzw. alle Monomere, wenn keine Monomere vorgelegt werden, werden beim Zulaufverfahren im Laufe der Polymerisation zugegeben.

Erfindungsgemäß ist das Polymer dadurch erhältlich, dass mehr als 70 Gew. %, besonders bevorzugt mehr als 90 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

Besonderes bevorzugt ist das Polymer dadurch erhältlich, dass mehr als 70 Gew. %, besonders bevorzugt mehr als 90 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mi-

schung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 70 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

5 Ganz besonderes bevorzugt ist das Polymer dadurch erhältlich, dass 100 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew. %, insbesondere mehr als 70 Gew. %, ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

10 Bei allen Angaben, welche auf das Polymerisationsgemisch bezogen sind sollen unter dem Begriff Monomer sowohl noch nicht polymerisierte Monomere als auch Monomereinheiten des Polymeren, d.h. die einpolymerisierten Monomere, verstanden werden.

15 Das Polymerisationsgemisch besteht bei Beginn der Zugabe der mehr als 70 Gew. % bzw. der mehr als 90 Gew. % oder 100 Gew. % der hydrophilen Monomeren zu mindestens 40 Gew. %, insbesondere mindestens 60 Gew. % aus bereits entstandenem Polymer.

20 Die Monomeren werden zumindest teilweise während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben. Zum Teil können Monomere auch im Polymerisationsgefäß vor Beginn der Polymerisation vorgelegt werden.

25 Vorzugsweise wird maximal 30 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren, besonders bevorzugt maximal 20 Gew. %, ganz besonders bevorzugt maximal 10 Gew. % der Monomeren im Polymerisationsgefäß vorgelegt.

30 Die übrigen Monomeren, d.h. vorzugsweise mindestens 70 Gew. %, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. %, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew. % werden während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben. In einer besonderen Ausführungsform werden keine Monomeren vorgelegt, d. h. die Gesamtmenge der Monomere wird während der Polymerisation zugefahren.

35 Die Temperatur des Polymerisationsgemisches beträgt während der Polymerisation und entsprechend während der Zugabe der Monomeren vorzugsweise mindestens 50 °C, besonders bevorzugt mindestens 70 °C.

40 Die Zugabe der Monomeren zum Polymerisationsgefäß erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden, besonders bevorzugt mindestens 2,5 Stunden.

Im übrigen gilt für die Durchführung der Emulsionspolymerisation folgendes:

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Das Zulaufverfahren kann in Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu

einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion
5 verwendet.

Das Polymer wird vorzugsweise als oder in Haftklebstoffen verwendet.

Der Haftklebstoff enthält das Polymer vorzugsweise in Form der wässrigen Polymer-
10 dispersion, wie sie durch die Emulsionspolymerisation erhalten wurde oder erhältlich ist.

Der Haftklebstoff kann ausschließlich aus dem Polymeren, bzw. der wässrigen Disper-
15 sion des Polymeren bestehen.

Der Haftklebstoff kann jedoch auch noch weitere Zusatzstoffe enthalten.
In Betracht kommt z. B. ein Tackifier, d.h. ein klebrigmachendes Harz. Tackifier sind z.
B. aus Adhesive Age, Juli 1987, Seite 19-23 oder Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989),
Seite 588-592 bekannt.

20 Tackifier sind z. B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation, Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z. B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z. B. Cumaron-Inden-Harze, Poly-
30 terpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten, Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.

Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein geringes Molgewicht
35 aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus C_1 - C_8 -Alkyl(meth)acrylaten.

Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze.
40 Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

Die Tackifier können in einfacher Weise den erfindungsgemäßen Polymerisaten, bevorzugt den wässrigen Dispersionen der Polymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Tackifier dabei selber in Form einer wässrigen Dispersion vor.

- 5 Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat. (fest/fest).

- 10 Neben Tackifiern können z. B. noch weitere Additive z. B. Verdickungsmittel, vorzugsweise Assoziativverdicker, Entschäumer, Weichmacher, Pigmente, Netzmittel oder Füllstoffe bei der Verwendung als Haftklebstoff Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe enthalten daher neben der wässrigen Polymerdispersion gegebenenfalls noch Tackifier und/oder die vorstehenden Additive.

- 15 Für eine bessere Benetzung von Oberflächen können die Haftklebstoffe insbesondere Benetzungshilfsmittel, z. B. Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Sulfobernsteinsäureester, Nonylphenolethoxylate, Polyoxyethylene/-propylene oder Natriumdodecylsulfonate enthalten. Die Menge beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-Teile,
20 insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest).

- Die Haftklebstoffe eignen sich zur Herstellung selbstklebender Artikel wie Etiketten, Folien oder Klebebänder. Der Haftklebstoff kann durch übliche Methoden, z. B. durch Rollen, Rakeln, Streichen etc. auf Träger, z. B. Papier oder Polymer-Folien, bevorzugt
25 bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, das biaxial oder monoaxial verstreckt sein kann, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder Metall aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich auch Träger mit unpolaren Oberflächen, z. B. aus Polyolefinen, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, da die erfindungsgemäßen Dispersionen darauf gut haften.

- 30 Das Wasser kann bevorzugt durch Trocknung bei 50 bis 150°C entfernt werden. Die Träger können vor oder nach dem Aufbringen des Klebstoffs zu Klebebändern, Etiketten oder Folien geschnitten werden. Zur späteren Verwendung kann die mit Haftklebstoff beschichtete Seite der Substrate, mit einem Releasepapier, z. B. mit einem silikonisierten Papier, abgedeckt werden.
35

- Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben sehr gute Klebeeigenschaften, insbesondere eine gute Adhäsion zu den Substraten und eine hohe Kohäsion (innere Festigkeit in der Klebstoffschicht).

- 40 Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe auch für transparente Träger, insbesondere auch für Folienetiketten, da das bei Einwirkung von Wasser häu-

fig auftretende sog. „Weißanlaufen“ nicht auftritt, zumindest aber vermindert ist. Die anwendungstechnischen Eigenschaften bleiben daher auch bei Einwirkung von Wasser gut, eine Trübung oder sonstige Verschlechterung des optischen Erscheinungsbildes ist nicht oder kaum zu beobachten.

5

Vergleichsbeispiel 1 (ohne hydrophile Monomere)

In einem 4-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrührer und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 223,9 g entionisiertem Wasser und 18,2 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_w50 von 30 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wurde bei vorgenannter Temperatur 10,3 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben. Nach 3 min wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet und gleichmäßig über 3 h zudosiert.

15

Zulauf 1 (eine wässrige Emulsion)

595,6 g	entionisiertes Wasser
37,5 g	einer 32 gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (ethoxyliertes C12-C14 Na-sulfat)
4,1 g	einer 58 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lumiten I-SC (Bernsteinsäureester)
825,0 g	Ethylhexylacrylat
267,0 g	Ethylacrylat
25 24,0 g	Styrol
60,0 g	Methylacrylat.
24,0 g	Acrylsäure

30

Zulauf 2

92,6 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

Zulauf 3

12,2 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung und 24 g entionisiertes Wasser .

35

Zulauf 4

12,0 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5

16,0 g einer 12 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natrium-Acetondisulfit.

40

Zulauf 6

0,24 g Agitan LF 305.

Zulauf 7

60,0 g entionisiertes Wasser.

5 Nach Ende der Zuläufe 1, 2 wurde 30 min. nachgerührt und anschließend mit Zulauf 3 pH gestellt.

Anschließend wurden die Zuläufe 4 und 5 gestartet und gleichmäßig über 60 min. zudosiert.

10 Nach Ende der Zuläufe 4 und 5 wurden Zulauf 6 und Zulauf 7 zugesetzt.

Die Reaktorinnentemperatur wurde auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 53,6 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 178 nm.

15

Vergleichsbeispiel 2 (Hydroxyethylacrylat gleichmäßig zudosiert)

20 In einem 4-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrührer und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 223,9 g entionisiertem Wasser und 18,2 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} von 30 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wurde bei vorgenannter Temperatur 10,3 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben.

25 Nach 3 min wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet und gleichmäßig über 3 h zudosiert.

Zulauf 1 (wässrige Emulsion)

	595,6 g	entionisiertes Wasser
	37,5 g	einer 32 gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (ethoxyliertes C12-C14 Na-sulfat)
30	4,1 g	einer 58 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lumiten I-SC (Bernsteinsäureester)
	825,0 g	Ethylhexylacrylat
	243,0 g	Ethylacrylat
35	24,0 g	Styrol
	60,0 g	Methylacrylat.
	24,0 g	Acrylsäure
	24,0 g	Hydroxyethylacrylat

40 Zulauf 2

92,6 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

Zulauf 3

12,2 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung und 24 g entionisiertes Wasser.

Zulauf 4

5 12,0 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5

16,0 g einer 12 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natrium-Acetondisulfit.

10 Zulauf 6

0,24 g Agitan LF 305.

Zulauf 7

60,0 g entionisiertes Wasser.

15

Nach Ende der Zuläufe 1, 2 wurde 30 min. nachgerührt und anschließend mit Zulauf 3 pH gestellt. Dann wurden die Zuläufe 4 und 5 gestartet und gleichmäßig über 60 min. zudosiert

20

Nach Ende der Zuläufe 4 und 5 wurden Zulauf 6 und Zulauf 7 zugesetzt.

Die Reaktorinnentemperatur wurde auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 53,4 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 193 nm.

25

Beispiel 1 (Hydroxyethylacrylat in Stufe)

In einem 4-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrührer und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 223,9 g entionisiertem Wasser und 18,2 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspoly-

30

merisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} von 30 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wurde bei vorgenannter Temperatur 10,3 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben.

Zulauf 1 (eine wässrige Emulsion)

35

595,6 g entionisiertes Wasser

37,5 g einer 32 gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (ethoxyliertes C12-C14 Na-sulfat)

4,1 g einer 58 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lumiten I-SC (Bernsteinsäureester)

40

825,0 g Ethylhexylacrylat

243,0 g Ethylacrylat

24,0 g Styrol

60,0 g Methylacrylat.
24,0 g Acrylsäure

Der Zulauf 1 wird geteilt. Es bilden sich zwei Teilmengen:

5

Zulauf 1a
2/3 des Zulaufes 1

10 Zulauf 1b
1/3 des Zulaufes 1 mit zusätzlichen 24 g 2-Hydroxyethylacrylat.

Zulauf 2
92,6 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

15 Zulauf 3
12,2 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung und 24 g entionisiertes Wasser.

20 Zulauf 4
12,0 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5
16,0 g einer 12 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natrium-Acetondisulfit.

25 Zulauf 6
0,24 g Agitan LF 305.

Zulauf 7
60,0 g entionisiertes Wasser.

30 Nach 3 min Zugabe der Startermenge wurden Zulauf 1a, (ohne Hydroxyethylacrylat)
und Zulauf 2 gestartet. Zulauf 1a (ohne HEA) wurde in 2h zudosiert Direkt im An-
schluss an Zulauf 1a (ohne HEA) wurde der Zulauf 1b (mit HEA) gestartet und in 1h
zudosiert.

35 Während der beiden Zuläufe 1a und 1b wurde in 3 Stunden der Zulauf 2 (Starter) zu-
dosiert.

40 Nach Ende der Zuläufe 1a, 1b und 2 wurde 30 min. nachgerührt. Danach mit Zulauf 3
pH gestellt. Anschließend wurden die Zuläufe 4 und Zulauf 5 gestartet und gleichmäßig
über 60 min. zudosiert. Nach Ende der Zuläufe 4 und 5 wurden Zulauf 6 und Zulauf 7
zugesetzt.

Die Reaktorinnentemperatur auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 51,8 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 207 nm.

5 Vergleichsbeispiel 3 (Methacrylamid gleichmäßig zudosiert, keine Stufe)

In einem 4-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrührer und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 223,9 g entionisiertem Wasser und 18,2 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} von 30 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wurde bei vorgenannter Temperatur 10,3 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben. Nach 3 min wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet und gleichmäßig über 3 h zudosiert.

15 Zulauf 1 (wässrige Emulsion)

	563,0 g	entionisiertes Wasser
	37,5 g	einer 32 gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (ethoxyliertes C12-C14 Na-sulfat)
20	4,1 g	einer 58 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lumiten I-SC (Bernsteinsäureester)
	819,0 g	Ethylhexylacrylat
	267,0 g	Ethylacrylat
	24,0 g	Styrol
	60,0 g	Methylacrylat.
25	24,0 g	Acrylsäure
	40,0 g	Methacrylamid 15 %ig

Zulauf 2

92,6 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

30

Zulauf 3

12,2 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung und 24 g entionisiertes Wasser .

Zulauf 4

35 12,0 g einer 10 gew.-%igen wässrige Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5

16,0 g einer 12 gew.-%igen wässrige Lösung von Natrium-Acetondisulfit.

40 Zulauf 6

0,24 g Agitan LF 305.

Zulauf 7

60,0 g entionisiertes Wasser.

5 Nach Ende der Zuläufe 1, 2 wurde 30 min. nachgerührt. Danach mit Zulauf 3 pH gestellt.

Anschließend wurden die Zuläufe 4 und 5 gestartet und gleichmäßig über 60 min. zudosiert.

10 Nach Ende der Zuläufe 4 und 5 wurde Zulauf 6 und Zulauf 7 zugesetzt.
Die Reaktorinnentemperatur wurde auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 53,2 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 189 nm.

15 Beispiel 2 (Methacrylamid in Stufe)

In einem 4-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrührer und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 223,9 g entionisiertem Wasser und 18,2 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_w50 von 30
20 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wurde bei vorgenannter Temperatur 10,3 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben. Der Zulauf 1 wurde geteilt 1/2 und 1/2. Zu 1/2 von Zulauf 1 wurde Zugabe 1 hinzugefügt.

25 Zugabe 2 war 40 g Methacrylamid 15 %ig.

Nach 3 min wurden Zulauf 1, (ohne Methacrylamid) und Zulauf 2 gestartet. Zulauf 1 ohne MAM wurde in 1,5h zudosiert und Zulauf 2 wurde in 3h zudosiert. Direkt im
30 Anschluß an Zulauf 1 ohne MAM wurde der Zulauf 1 mit MAM gestartet und in 1,5h zudosiert.

Zulauf 1 (wässrige Emulsion)

	561,6 g	entionisiertem Wasser
35	37,5 g	einer 32 gew.-%igen wässrigen Lösung von Disponil FES 77 (ethoxyliertes C12-C14 Na-sulfat)
	4,1 g	einer 58 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lumiten I-SC (Bernsteinsäureester)
	819,0 g	Ethylhexylacrylat
40	267,0 g	Ethylacrylat
	24,0 g	Styrol
	60,0 g	Methylacrylat.

24,0 g Acrylsäure

Zulauf 2

92,6 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

5

Zulauf 3

12,2 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung und 24 g entionisiertes Wasser .

Zulauf 4

10 12,0 g einer 10 gew.-%igen wässrige Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5

16,0 g einer 12 gew.-%igen wässrige Lösung von Natrium-Acetondisulfit.

15 Zulauf 6

0,24 g Agitan LF 305.

Zulauf 7

60,0 g entionisiertes Wasser.

20

Nach Ende der Zuläufe 1 und 2 wurde 30 min. nachgerührt. Danach mit Zulauf 3 pH gestellt.

25

Anschließend wurden die Zuläufe 4 und 5 gestartet und gleichmäßig über 60 min. zudosiert. Nach Ende der Zuläufe 4 und 5 wurden Zulauf 6 und 7 zugesetzt.

Die Reaktorinnentemperatur wurde auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 52,9 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 185 nm.

30

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polymere

	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 3	Beispiel 2
Ethylhexylacrylat	68,75	68,75	68,75	68,25	68,25
Ethylacrylat	22,25	20,25	20,25	22,25	22,25
Methylacrylat	5	5	5	5	5
Styrol	2	2	2	2	2
Acrylsäure	2	2	2	2	2
Methacrylamid				0,5 (kont.)	0,5 (stufig)
2- Hydroxyethylacrylat		2 (kont.)	2 (stufig)		

Agitan LF 305 ist eine Mischung von Paraffinöl und nichtionogenen Emulgatoren.

Anwendungstechnische Prüfung

- 5 Die Haftklebstoffe wurden mit einem Spaltrakel, mit einer Spaltweite von 60 µm, direkt auf Polyesterfolie als Träger beschichtet und 3 Minuten bei 90°C getrocknet.

Durchführung

- 10 Beurteilung: Das optische Erscheinungsbild wurde nach Noten von 0 bis 4 beurteilt:

0: keine Trübung

1: sehr leichte Trübung

2: stärkere Trübung

- 15 3: starke Trübung

4: sehr starke Trübung

Ergebnisse

Eintauchzeit in Wasser, in Sekunden (s), in Minuten (min), oder Stunden (h)	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 2
10 s	0	0	0	0	0
30 s	0	0	0	0	0
60 s	1	0	0	1	1
3 min	1	0	0	1	1
5 min	1	0	0	1	1
10 min	2	0	0	1	1
20 min	2	0	0	1	1
30 min	3	0	0	2	2
40 min	4	0	0	3	2
60 min		1	0	3	3
2 h		2	2	3	3
3 h		3	2	3	3

Patentansprüche

1. Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Monomere mit einer Hydroxylgruppe oder primären Aminogruppe (im nachfolgenden zusammenfassend kurz hydrophile Monomere genannt) enthält und das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 70 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält
2. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, aufgebaut ist.
3. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew. % aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut ist.
4. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophilen Monomeren ausgewählt sind aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylamid oder deren Mischungen
5. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer insgesamt 0,1 bis 15 Gew. % der hydrophilen Monomeren enthält.
6. Haftklebstoff gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 90 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 70 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält
7. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisationsgemisch bei Beginn der Zugabe der mehr als 70 Gew. % (Anspruch 1). bzw. der mehr als 90 Gew. % (Anspruch 6) der hydrophilen

Monomeren zu mindestens 60 Gew. % aus bereits entstandenem Polymer besteht

- 5 8. Verwendung der Haftklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln.
- 10 9. Eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Monomere mit einer Hydroxylgruppe oder primären Aminogruppe (im nachfolgenden zusammenfassend kurz hydrophile Monomere genannt) enthält und das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 70 Gew. % der hydrophilen Monomeren erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als
- 15 50 Gew. % der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/053677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D175/00 C09J7/02

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)
 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 602 701 A1 (SOKEN KAGAKU KK [JP]) 7 December 2005 (2005-12-07) claims; examples -----	1-9
X	EP 1 479 699 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 24 November 2004 (2004-11-24) claims; examples -----	1-9

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 document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2007

Date of mailing of the international search report

31/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vaccaro, Eleonora

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/053677
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1602701	A1	07-12-2005	WO 2004076581 A1	10-09-2004
			KR 20050103945 A	01-11-2005
			US 2006194912 A1	31-08-2006
EP 1479699	A1	24-11-2004	CN 1608083 A	20-04-2005
			WO 03057738 A1	17-07-2003
			JP 3640921 B2	20-04-2005
			JP 2003201306 A	18-07-2003
			TW 259846 B	11-08-2006
			US 2005090619 A1	28-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053677

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D175/00 C09J7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 602 701 A1 (SOKEN KAGAKU KK [JP]) 7. Dezember 2005 (2005-12-07) Ansprüche; Beispiele -----	1-9
X	EP 1 479 699 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 24. November 2004 (2004-11-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum 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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Juli 2007	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 31/07/2007
---	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevoollmächtigter Bediensteter Vaccaro, Eleonora
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1602701	A1	07-12-2005	WO 2004076581 A1 10-09-2004
			KR 20050103945 A 01-11-2005
			US 2006194912 A1 31-08-2006
<hr/>			
EP 1479699	A1	24-11-2004	CN 1608083 A 20-04-2005
			WO 03057738 A1 17-07-2003
			JP 3640921 B2 20-04-2005
			JP 2003201306 A 18-07-2003
			TW 259846 B 11-08-2006
			US 2005090619 A1 28-04-2005
<hr/>			