



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 38 818 T2** 2008.11.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 051 449 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 38 818.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/11324**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 926 199.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/037728**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.11.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09J 4/00** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08F 220/28** (2006.01)

**C09J 4/06** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**13741                      27.01.1998              US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**YANG, Jie, Saint Paul, MN 55133-3427, US; LU,  
Ying-Yuh, Saint Paul, MN 55133-3427, US; KROPP,  
James E., Saint Paul, MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **NICHT WEISSANLAUFENDE DRUCKEMPFLINDLICHE EMULSIONSKLEBSTOFFE**

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 Haftklebstoffe und insbesondere Haftklebstoffe auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion mit geringer Trübung auf Acrylbasis (Latex) zur Verwendung bei Dekorations-, Lichtsteuerungs- oder optischen Gegenständen.

### Allgemeiner Stand der Technik

**[0002]** Aufgrund der Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln und anderen wasserlöslichen Materialien sind Emulsionspolymere auf Wasserbasis (d. h. Latizes) als wasserempfindlich bekannt. Emulsionspolymere werden typischerweise unter hoher Luftfeuchtigkeit oder nassen Bedingungen trüb, und trübe Emulsionen werden in der Literatur als „unklar“, „milchig“ und „weiß“ beschrieben. Zum Verhindern oder Reduzieren der Trübung in Emulsionspolymeren werden bereits viele Vorgehensweisen eingesetzt und sind in der Literatur beschrieben. Derartige Vorgehensweisen beinhalten die Verwendung von polymerisierbaren oberflächenaktiven Mitteln, Emulsionspolymerisationsverfahren ohne oberflächenaktive Mittel, eine alternative Monomer- und Initiatorauswahl, pH-Steuerung des Emulsionssystems usw.

**[0003]** Eine Verwendung für derartige Emulsionspolymere, insbesondere Haftklebstoffe auf der Basis einer Emulsion auf Acrylbasis, ist diejenige als Binde- oder Verbundschicht in laminierten oder geschichteten Konstruktionen. Mit einem Klebstoff auf der Basis einer Emulsion beschichtete Folien können entweder unter trockenen Bedingungen, allgemein bezeichnet als „Trockenlaminiierung“, oder unter nassen Bedingungen, unter Verwendung z. B. von Wasser, auf eine andere Oberfläche laminiert werden. Dieses letztere Laminierungsverfahren wird im Allgemeinen als „Nasslaminiierung“ bezeichnet. Eine Trockenlaminiierung weist den Vorteil auf, dass sie schnell verläuft (d. h. die geringste Zeitdauer beansprucht), ist jedoch der Klebstoff auf der Basis einer Acrylemulsion wasserempfindlich, können Probleme hinsichtlich einer Trübung auftreten, sobald das fertige Laminat Feuchtigkeit oder Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird. Trockenlaminiierungsverfahren neigen auch dazu, Luftblasen zwischen der Klebeschicht und der gebundenen Oberfläche einzuschließen. So ist typischerweise zum Erhalt einer optisch klaren und blasenfreien Laminierung im Trockenlaminiierungsverfahren eine Verarbeitung bei hohem Druck und/oder hoher Temperatur erforderlich, wie die Behandlung der Lamine in einem Autoklaven. Eine derartige zusätzliche Verarbeitung erfordert häufig eine spezialisierte und teure Apparatur, und ist, falls für größere Gegenstände vorgesehen, unmöglich oder unpraktisch.

**[0004]** Ein alternatives Verfahren zum Erhalt einer blasenfreien Laminierung ist die Verwendung eines Nasslaminiierungsverfahrens. Derartige Verfahren werden typischerweise für Fensterglasfolienlaminiierungen verwendet. Diese Vorgehensweisen schließen das Aufsprühen von Wasser auf die Fensterglasoberfläche, danach Laminieren der mit Klebstoff beschichteten Folie auf die nasse Glasoberfläche ein. Zusätzlich zu der Tatsache, dass eine Nasslaminiierung im Allgemeinen eine blasenfreie Laminierung bereitstellt, bleibt die Folie ablösbar, um ein genaues Aufbringen der Folie auf der Glasoberfläche zu ermöglichen. Nach dem Trocknen verliert der Klebstoff seinen ablösbaren Charakter, und die Bindung an die Glasoberfläche baut sich zu der erforderlichen Stärke auf.

**[0005]** Leider laufen die meisten Haftklebstoffe (PSAs) auf der Basis einer Acrylemulsion bei Einwirkung von Wasser weiß an. Emulsions-PSAs gewinnen ihre ursprüngliche Klarheit nach dem Nasslaminiierungsverfahren zurück.

**[0006]** Allerdings kehrt die milchigweiße Färbung unter Bedingungen von hoher Temperatur und/oder hoher Luftfeuchtigkeit zurück. Dieses Weißanlaufen ist bei einigen Klebstoffanwendungen unerwünscht und bei Dekorations-, Lichtsteuerungs- oder optischen Gegenständen, die unter einer Vielfalt von Bedingungen eine hohe Klarheit im fertigen Produkt erfordern, unakzeptabel. Folglich sollte ein akzeptabler Emulsionss-PSA, der in den vorstehend erwähnten Anwendungen gebrauchsfähig ist, sowohl während des Nasslaminiierungsverfahrens als auch bei der Einwirkung von Umgebungen mit hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit nicht weiß anlaufende Eigenschaften mit geringer Trübung aufweisen.

**[0007]** Haftklebstoffe auf Lösungsmittelbasis sind typischerweise wasserunverträglich, d. h. im Allgemeinen wasserunempfindlich, und können ein nicht weiß anlaufendes Leistungsverhalten unter derartigen Bedingungen aufweisen. Wenngleich beim Reduzieren des Weißanlaufens von Klebstoffen wirksam, ist die Verwendung von Lösungsmitteln in vielen Situationen und an vielen Orten unerwünscht und/oder nicht erlaubt. In der Klebstoffindustrie werden aufgrund von ökologischen Anliegen und behördlichen Anforderungen groß angelegte bereits größere Bemühungen unternommen, Lösungsmittel aus Formulierungen zu entfernen.

**[0008]** Es sind etliche Acryklebstoffe auf der Basis einer Emulsion als wasserbeständig beschrieben worden. Allerdings weisen sie typischerweise nur für eine kurze Zeitdauer ein derartiges Verhalten auf. So werden die Klebstoffe im Laufe der Zeit trübe und nehmen infolge von Bedingungen von starker Hitze und Luftfeuchtigkeit einen weißen oder gelblichen Farbton an. Siehe z. B. die US-Patentschriften 5,420,195, 5,286,843, 4,994,538 und 5,234,736 und die PCT-Veröffentlichung Nr. WO 91/17201.

**[0009]** Folglich wird ein Haftklebstoff auf der Basis einer wasserunempfindlichen, optisch klaren Emulsion auf Acrylbasis benötigt.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Kurz gesagt ist in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Haftklebstoff auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion bereitgestellt, umfassend (a) 50–90 Gew.-%, vorzugsweise 70–90 Gew.-% n-Butylacrylat, (b) 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 10–30 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylacrylatmonomer, (c) wahlweise copolymerisierbare Monomere und (d) wahlweise ein multifunktionelles Vernetzungsmittel, und aufweisend eine Zunahme in der Trübung von weniger als 2%, eine Zunahme in der Lichtundurchlässigkeit von weniger als 2% und eine Durchlässigkeit von mehr als ungefähr 95% im sichtbaren Spektrum im Bereich von 370 bis 720 nm nach einem Nasslaminierungsverfahren, gemäß dem weiter hier nachstehend definierten ASTM-Testverfahren D 1003-95.

**[0011]** In einem anderen Aspekt schließen die optionalen copolymerisierbaren Monomere (i) 0–50 Gew.-% Alkylacrylatmonomer oder (ii) 0–5 Gew.-% polare Monomere oder (iii) 0–50 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Radikalpolymerisationsmonomere und Gemische davon ein. Alkylacrylatmonomere können Methylmethacrylat, Isobornylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Gemische davon einschließen, und der bevorzugte Bereich eines copolymerisierbaren Alkylacrylats liegt im Bereich von 0–30%. Andere nützliche polare Monomere schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, substituierte(Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamide und N-Octylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylonitril, 2-Carboxyethylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon, ein. Nützliche ethylenisch ungesättigte Radikalpolymerisationsmonomere schließen Styrol und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat und Gemische davon, ein, und der bevorzugte Bereich liegt im Bereich von 0–30 Gew.-%.

**[0012]** Vorteilhafterweise sind die Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung lösungsmittelfrei und umweltfreundlich, optisch klar, weisen eine geringe Trübung unter Nasslaminierungsverfahren auf und können derart formuliert werden, dass sie einen Bereich hinsichtlich ihres Klebstoffleistungsverhaltens aufweisen, wenn sie auf Glas, Kunststoff und anderen Oberflächen haften.

**[0013]** Die Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung sind unter den Bedingungen von hoher Temperatur und Luftfeuchtigkeit optisch klar, wasserbeständig und stabil. Die Klebstoffe der vorliegenden Erfindung weisen eine Zunahme in der Trübung auf, die bei Nasslaminierung weniger als 2% beträgt, während herkömmliche Klebstoffe, die für dieselben Zwecke verwendet werden, eine Trübungszunahme über 2% und sogar bis zu 20% aufweisen. Mit anderen Worten tragen die Klebstoffe der vorliegenden Erfindung in einem laminierten Gegenstand zu einer Trübung von weniger als 2% und einer Lichtundurchlässigkeit von weniger als 2% in Bezug auf die gesamtprozentuale Trübung und gesamtprozentuale Lichtundurchlässigkeit der Konstruktion bei.

**[0014]** Weiterhin könnten die Klebstoffe auf der Basis einer wasserunempfindlichen oder wasserbeständigen Emulsion in Dekorations-, Lichtsteuerungs- und optischen Gegenständen, die unter einer Vielfalt von Bedingungen eine hohe Klarheit erfordern, nützlich sein. Klebstoffe, die in derartigen Gegenständen verwendet werden, müssen strengen optischen Anforderungen entsprechen und gegenüber den Wirkungen einer hohen Luftfeuchtigkeit und starken Hitze beständig sein.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform(en)

**[0015]** Ein Haftklebstoff auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion ist bereitgestellt, umfassend (a) 50–90 Gew.-%, vorzugsweise 70–90 Gew.-% n-Butylacrylat, (b) 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 10–30 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat- oder 2-Hydroxyethylmethacrylat- oder Hydroxypropylacrylatmonomer, (c) wahlweise copolymerisierbare Monomere und (d) wahlweise ein multifunktionelles Vernetzungsmittel, und aufweisend eine Zunahme in der Trübung von weniger als 2%, eine Zunahme in der Lichtundurchlässigkeit von weniger als 2% und eine Durchlässigkeit von mehr als ungefähr 95% im sichtbaren Spektrum im Bereich von 370 bis 720 nm.

**[0016]** Der optionale copolymerisierbare Bestandteil schließt (i) 0–50 Gew.-% Alkylacrylatmonomer oder (ii) 0–5 Gew.-% polare Monomere oder (iii) 0–50 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Radikalpolymerisationsmonomere ein. Alkylacrylatmonomere können Methylmethacrylat, Isobornylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Gemische davon einschließen, und der bevorzugte Bereich eines copolymerisierbaren Alkylacrylats liegt im Bereich von 0–30 Gew.-%. Nützliche polare Monomere schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, substituierte(Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamide und N-Octylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylonitril, 2-Carboxyethylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon, ein. Nützliche ethylenisch ungesättigte Radikalpolymerisationsmonomere schließen Styrol und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat und Gemische davon, ein, und der bevorzugte Bereich liegt im Bereich von 0–30 Gew.-%.

#### Multifunktionelle Vernetzungsmittel

**[0017]** Multifunktionelle Vernetzungsmittel können, falls zugesetzt, in der Emulsionsformulierung verwendet werden, um die physikalischen und optischen Eigenschaften des endgültigen Polymers zu steuern. Das Vernetzungsmittel kann mit den monomeren Komponenten des Emulsionsgemischs copolymerisierbar sein oder kann dem polymerisierten Latexpolymers zugesetzt werden. Beispiele für copolymerisierbare Vernetzungsmittel schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: diejenigen der Gruppe, bestehend aus Divinylbenzol, Alkyldiacrylaten, wie diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-Ethylenglycoldiacrylat, 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, 1,8-Octandiolacrylat; und 1,12-Dodecandiolacrylat, Alkyltriacrylat und Tetraacrylaten, wie Trimethylolpropantriacrylat und Pentaerythritoltetraacrylat, monoethylenisch ungesättigte aromatische Ketone, wie 4-Acryloxybenzophenon und Gemische davon. Das bevorzugte copolymerisierbare Vernetzungsmittel ist 1,6-Hexandiolacrylat.

**[0018]** Postadditive Vernetzungsmittel können ebenfalls verwendet werden. Beispiele für postadditive Vernetzungsmittel schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: multifunktionelle Aziridinamide, wie 1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl)bis[2-methylaziridin], 2,2,4-Trimethyladipoylbis[2-ethylaziridin], 1,1'-Azelaoylbis[2-methylaziridin], und 2,4,6-Tris(2-ethyl-1-aziridinyl)-1,3,5-triazin; und Metallionenvernetzungsmittel, wie Kupfer, Zink, Zirkonium und Chrom. Bevorzugte Metallionenvernetzungsmittel sind Chelatester von ortho-Titanensäure, vertrieben unter der Marke TYZOR und im Handel erhältlich von E.I. du Pont de Numours Co. Ein besonders bevorzugtes TYZOR ist TYZOR AA, bei welchem es sich um Titanacetylacetonat handelt.

**[0019]** Vernetzungsmittel umfassen, falls verwendet, etwa 0 bis etwa 10 Gewichtsteile, typischerweise etwa 0,1 bis etwa 2 Gew.-% der copolymerisierbaren Emulsionsformulierung auf der Basis von 100 Gewichtsteilen des n-Butylacrylats, des Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomers und der optionalen copolymerisierbaren Monomerkomponenten.

#### Initiatoren

**[0020]** Wasserlösliche und öllösliche Initiatoren, die bei der Herstellung der Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nützlich sind, sind Initiatoren, die bei Einwirkung von Hitze Radikale bilden, die eine (Co)polymerisation des n-Butylacrylats, Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomers und der optionalen Comonomer- und Vernetzungsmittelkomponenten einleiten. Wasserlösliche Initiatoren sind bevorzugt. Geeignete wasserlösliche Initiatoren schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat und Gemische davon; Redoxinitiatoren, wie das Reaktionsprodukt der vorstehend erwähnten Persulfate, und Reduktionsmittel wie diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Natriummetabisulfit und Natriumbisulfit; und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) und deren lösliche Salze (z. B. Natrium, Kalium). Der bevorzugte wasserlösliche Initiator ist Kaliumpersulfat. Geeignete öllösliche Initiatoren schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Azoverbindungen, wie VAZO 64 (2,2'-Azobis(isobutyronitril) und VAZO 52 (2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril)), beide erhältlich von E.I. du Pont de Numours Co., Peroxide, wie Benzoylperoxid und Lauroylperoxid, und Gemische davon. Der bevorzugte öllösliche Wärmeinitiator ist (2,2'-Azobis(isobutyronitril)). Falls verwendet, können die Initiatoren etwa 0,05 bis etwa 1 Gewichtsteil, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gewichtsteile auf der Basis von 100 Gewichtsteilen der copolymerisierbaren Komponenten in der Haftklebstoffformulierung ausmachen.

#### Kettenübertragungsmittel

**[0021]** Das copolymerisierbare Emulsionsgemisch kann wahlweise ferner ein Kettenübertragungsmittel umfassen. Beispiele für nützliche Kettenübertragungsmittel schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf be-

schränkt: diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetrabromkohlenstoff, Alkoholen, Mercaptanen und Gemischen davon. Falls vorliegend, ist das bevorzugte Kettenübertragungsmittel Isooctylthioglycolat und Tetrabromkohlenstoff. Das Emulsionsgemisch kann ferner bis zu etwa 0,5 Gewichtsteile eines Kettenübertragungsmittels, typischerweise etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 0,5 Gewichtsteile, falls verwendet, vorzugsweise etwa 0,05 Gewichtsteile bis etwa 0,2 Gewichtsteile auf der Basis von 100 Gewichtsteilen des gesamten copolymerisierbaren Emulsionsgemischs, ausmachen.

#### Oberflächenaktive Mittel

**[0022]** Eine Polymerisation über Emulsionstechniken benötigt erfordert die Gegenwart eines Emulgators (der auch als Emulgiermittel oder als oberflächenaktives Mittel bezeichnet werden kann). Nützliche Emulgatoren für die vorliegende Erfindung schließen diejenigen ein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen oberflächenaktiven Mitteln, nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln und Gemischen davon.

**[0023]** Nützliche anionische oberflächenaktive Mittel schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: diejenigen, deren molekulare Struktur mindestens eine hydrophobe Einheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus etwa  $C_6$ - bis etwa  $C_{12}$ -Alkyl-, Alkylaryl- und/oder Alkenylgruppen, sowie mindestens eine anionische Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Polyoxyethylensulfat, Polyoxyethylensulfonat, Polyoxyethylenphosphat und dergleichen, und die Salze derartiger anionischer Gruppen, einschließt, wobei die Salze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallsalzen, Ammoniumsalzen, tertiären Aminosalzen und dergleichen. Repräsentative im Handel erhältliche Beispiele für nützliche anionische oberflächenaktive Mittel schließen Natriumlaurylsulfat, erhältlich von Stepan Chemical Co. als POLYSTEP B-3; Natriumlaurylethersulfat, erhältlich von Stepan Chemical Co. als POLYSTEP B-12; und Natriumdodecylbenzolsulfonat, erhältlich von Rhone-Poulenc als SIPONATE DS-10, ein.

**[0024]** Nützliche nichtionische oberflächenaktive Mittel schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: diejenigen, deren molekulare Struktur ein Kondensationsprodukt einer organischen aliphatischen oder alkylaromatischen hydrophoben Einheit mit einem hydrophilen Alkylenoxid, wie Ethylenoxid, umfasst. Der HLB-Wert (hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht) von nützlichen nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln beträgt etwa 10 oder mehr, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20. Der HLB-Wert eines oberflächenaktiven Mittels ist ein Ausdruck für das Gleichgewicht der Größe und Stärke der hydrophilen (Wasser anziehenden oder polaren) Gruppen und der lipophilen (Öl anziehenden oder nicht-polaren) Gruppen des oberflächenaktiven Mittels. Im Handel erhältliche Beispiele für nichtionische oberflächenaktive Mittel, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, schließen Folgende ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt: Nonylphenoxy- oder Octylphenoxy-poly(ethylenoxy)ethanole, erhältlich von Rhone-Poulenc als Serie IGEPA CA bzw. CO; sekundäre  $C_{11}$ - $C_{15}$ -Alkoholethoxylate, erhältlich von Union Carbide als Serie TERGITOL 15-S; und Polyoxyethylensorbit-Fettsäureester, erhältlich von ICI Chemicals als TWEEN-Serie von oberflächenaktiven Mitteln.

**[0025]** Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation dieser Erfindung in Gegenwart eines anionischen oberflächenaktiven Mittels bzw. von anionischen oberflächenaktiven Mitteln durchgeführt. Ein nützlicher Bereich einer Emulgatorkonzentration beträgt etwa 0,5 bis etwa 8 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% auf der Basis des Gesamtgewichts sämtlicher Monomere des Haftklebstoffs auf der Basis einer Emulsion.

**[0026]** Die Haftklebstoffe der Erfindung auf der Basis einer Emulsion können auch ein oder mehrere herkömmliche Additive enthalten. Bevorzugte Additive schließen Weichmacher, Farbstoffe, Füllstoffe, Antioxidationsmittel und UV-Stabilisatoren ein. Derartige Additive können verwendet werden, wenn sie die überragenden optischen Eigenschaften der Haftklebstoffe auf der Basis einer Emulsion nicht beeinträchtigen.

#### Emulsionspolymerisationsverfahren

**[0027]** Die Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion werden durch ein halbkontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt. Im Verfahren wird ein Kolben mit einem Keimmonomergemisch, umfassend entionisiertes (EI) Wasser, oberflächenaktives Mittel, n-Butylacrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat(b)monomere und optionale copolymerisierbare Monomere plus beliebige optionale multifunktionelle Vernetzungsmittel, Kettenübertragungsmittel, pH-Modifikatoren oder andere Additive, befüllt. Das Gemisch wird unter inerter Atmosphäre, wie unter einer Stickstoffdecke, gerührt und erwärmt. Hat das Gemisch die Induktionstemperatur, typischerweise etwa 50 bis etwa 70°C, erreicht, wird der erste Initiator zugesetzt, um die Polymerisation zu einzuleiten, und man lässt die Reaktion exotherm verlaufen. Nach Vollständigkeit der Keimreaktion wird die Chargentemperatur dann auf die Zufuhrreaktionstemperatur, etwa 70

bis etwa 85°C, erhöht. Bei der Zufuhrreaktionstemperatur wird die MonomervoremulSION, umfassend EI-Wasser, oberflächenaktives Mittel, n-Butylacrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat(b)monomere und optionale copolymerisierbare Monomere plus beliebige optionale multifunktionelle Vernetzungsmittel, Kettenübertragungsmittel oder andere Additive dem Rührkolben über eine Zeitdauer, typischerweise 2 bis 4 Stunden, zugesetzt, während die Temperatur beibehalten wird. Am Ende der Zufuhrreaktion wird die zweite Initiatorcharge, falls verwendet, der Reaktion zugesetzt, um restliche Monomere im Latex weiter zu reduzieren. Nach einer zusätzlichen Stunde der Erwärmung wird das Gemisch auf Raumtemperatur (etwa 23°C) abgekühlt, und der Latex wird zur Bewertung aufgefangen.

**[0028]** Der pH-Wert des unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellten Latex beträgt typischerweise etwa 2 bis etwa 3. Die Azidität des Latex kann nach der Latexbildung unter Verwendung eines pH-Modifikators, wie einer basischen Lösung (z. B. Lösungen von Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid und dergleichen) oder Pufferlösungen (z. B. Natriumbicarbonat und dergleichen) auf geringere Säuregrade modifiziert werden. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert 7 oder weniger, stärker bevorzugt liegt der pH-Wert im Bereich von 2 bis 6.

#### Substrate und Beschichtungsverfahren

**[0029]** Die Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion werden leicht auf geeigneten flexiblen Trägermaterialien durch herkömmliche Beschichtungstechniken aufgetragen, um mit Klebstoff beschichtete Bahnenmaterialien herzustellen. Bei den flexiblen Trägermaterialien kann es sich um beliebige Materialien handeln, die herkömmlicher Weise als Bandträger, optische Folien oder ein beliebiges anderes flexibles Material verwendet werden. Typische Beispiele für flexible Trägermaterialien, die als herkömmliche Bandträger eingesetzt werden, die für die Klebstoffzusammensetzungen nützlich sein können, schließen diejenigen ein, die aus Papier, Kunststofffolien, wie Polypropylen, Polyethylen, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polyester (z. B. Polyethylenterephthalat), Celluloseacetat und Ethylcellulose, hergestellt sind.

**[0030]** Träger können auch aus Gewebe, wie Webware, gebildet aus Fäden von synthetischen oder natürlichen Materialien, wie Baumwolle, Nylon, Rayon, Glas, Keramikmaterialien und dergleichen, oder Vliesgewebe, wie luftentlassenem Gewebe von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Mischungen davon, hergestellt werden. Diese Träger können auch aus Metall, metallisierten Polymerfolien gebildet werden, oder Keramikbahnenmaterialien können die Form eines beliebigen Gegenstands annehmen, der herkömmlich zur Verwendung mit Haftklebstoffzusammensetzungen bekannt ist, wie Etiketten, Bänder, Schilder, Abdeckungen, Beschriftungsvermerke und dergleichen.

**[0031]** Die Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung auf der Basis einer Emulsion können durch eine beliebige Vielfalt von herkömmlichen Beschichtungstechniken, wie Walzenbeschichtung, Sprühbeschichtung, Rakelbeschichtung, Düsenbeschichtung und dergleichen, aufgetragen werden.

#### Laminierungsverfahren

**[0032]** Während die Klebstoffe der vorliegenden Erfindung auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion zur Verwendung in Nasslaminierungsanwendungen, in welchen Wasserbeständigkeit stark erwünscht ist, gut geeignet sind, eignet sich der Klebstoff der vorliegenden Erfindung gut in Trockenlaminierungsanwendungen, in welchen die erhaltene Laminierung Bedingungen von starker Hitze und hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind.

**[0033]** Zu Beginn wird der Haftklebstoff auf Träger in der gewünschten Beschichtungsstärke aufgetragen und dann vor der Laminierung getrocknet. Dann wird Wasser auf eine Glasoberfläche, manchmal zusammen mit einer kleinen Menge an oberflächenaktivem Mittel zum Vermindern der Oberflächenspannung des Wassers, gesprüht, um eine dünne Wasserschicht auf der Glasoberfläche zu erhalten. Der Film wird dann an die richtige Stelle positioniert, und der Hauptteil des Überschusses an Wasser wird ausgequetscht, um ein Glas/PSA/Film-Laminat zu erhalten. Das Restwasser im Laminat wird innerhalb weniger Tage, je nach den im Laminat verwendeten Materialien, verdunsten.

#### Trockenlaminierung

**[0034]** Zur Trockenlaminierung wird ein PSA auf Folien (Träger) in der gewünschten Beschichtungsstärke aufgetragen und dann vor der Laminierung getrocknet. Eine derartige PSA-beschichtete Folie wird dann auf der Substratoberfläche mit Druck und/oder hoher Temperatur angeheftet, um die Folie auf die Substratoberfläche zu binden.

**[0035]** Neben den vorstehend beschriebenen Dekorations-, Lichtsteuerungs- und optischen Anwendungen können die Haftklebstoffe auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion in einer Vielfalt von herkömmlichen Haftklebstoffgegenständen, wie Bändern, Etiketten, Abziehbildern, Übertragungsbändern und anderen Gegenständen, verwendet werden.

**[0036]** Diese Erfindung wird ferner durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die nicht zum Einschränken des Umfangs der Erfindung beabsichtigt sind. In den Beispielen beziehen sich sämtliche Teile, Verhältnisse und Prozentanteile, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die folgenden Testverfahren wurden zum Beurteilen und Charakterisieren der in den Beispielen hergestellten Emulsions-PSAs verwendet. Sämtliche Materialien sind, wenn nicht anders angegeben oder beschrieben, im Handel, z. B. von Aldrich Chemicals, erhältlich.

#### Glossar

AAAcrylsäure  
BAn-Butylacrylat

HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HPA	Hydroxypropylacrylat
IBOA	Isobornylacrylat
IOA	Isooctylacrylat
MMA	Methylmethacrylat

#### Testverfahren

##### Lichtdurchlässigkeit und Trübung

**[0037]** Die Lichtdurchlässigkeit und Trübung von Acryllatexhaftklebstoffproben wurden gemäß dem Testverfahren D 1003-95 („Standardtest für Trübung und Lichtdurchlässigkeit von transparentem Kunststoff“) der American Society for Testing and Measurement (ASTM) unter Verwendung eines Spektrofotometers des Typs TCS Plus (BYK-Gardner Inc., Silver Springs, MD) gemessen.

**[0038]** Proben wurden durch Auftragen des Acryllatexhaftklebstoffs auf eine klare grundierte Polyesterfolie mit einer Dicke von 50 Mikron hergestellt. Die beschichtete Probe wurde bei 65°C für eine Dauer von 15 Minuten im Ofen getrocknet, um eine getrocknete Haftklebstoffbeschichtungsdicke von 25 Mikron zu erhalten. Die trockenbeschichtete Folienprobe wurde für eine Dauer von mindestens 24 Stunden (anstelle des Minimums von 40 Stunden, spezifiziert im ASTM Testverfahren D 1003-95) bei 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% klimatisiert. Ein kleines Stück dieser mit Klebstoff beschichteten Folie (ca. 7,5 cm × 5,0 cm) wurde auf einen Glasmikroskopobjektträger (75 × 50 × 1 mm, Fisherbrand, vorgereinigt, Fisher Scientific, Katalog-Nr. 12-550C) laminiert. Dieses Folien/Klebstoff/Glas-Laminat wurde zur Kalibrierung in der Lichtdurchlässigkeit verwendet; d. h. die Lichtdurchlässigkeit dieser Probe wurde als 100% im Vergleich mit nachstehend beschriebenen „nass“ laminierten Proben verwendet. Für Trübungs- und Lichtdurchlässigkeitsmessungen diente der Wert der trocken laminierten Probe als Anfangswert, gegen welchen die Änderungen bei diesen Eigenschaften der entsprechenden „nass“ laminierten Proben beobachtet wurden.

**[0039]** Von der gleichen mit Klebstoff beschichteten Folie wurde eine „nass“ laminierte Probe durch Benetzen der Oberfläche des Glasmikroskopobjektträgers mit entionisiertem Wasser und Ankleben der mit Klebstoff beschichteten Folie auf die nasse Glasoberfläche des Mikroskopobjektträgers hergestellt. Überschüssiges Wasser wurde von den nass laminierten Proben entfernt, und die Lichtdurchlässigkeits-, Trübungsmessungen wurden mit den in den folgenden Beispielen spezifizierten Intervallen durchgeführt. Die Lichtdurchlässigkeitswerte wurden als Prozentanteil der Durchlässigkeit, die in den nass laminierten Proben, verglichen mit der trocken laminierten Kontrolle, zurückblieb, berechnet, während die Trübung der nass laminierten Proben als absolute prozentuale Änderung in diesen optischen Eigenschaften in Bezug auf die trocken laminierte Kontrolle aufgezeichnet wurde. Werte, die für jede dieser optischen Eigenschaften als akzeptabel betrachtet werden, lauten wie folgt:

Lichtdurchlässigkeit – größer als 95% der „trocken“ laminierten Probe

Trübung – eine Zunahme von weniger als 2%, verglichen mit der „trocken“ laminierten Probe

## Lichtundurchlässigkeitsmessung

**[0040]** Die gleichen Proben, die für die Trübungs- und Lichtdurchlässigkeitsmessungen verwendet wurden, wurden für die Lichtundurchlässigkeitsmessung verwendet. Das Spektrofotometer des Typs BYK Gardner TCS Plus wurde für die Lichtundurchlässigkeitsmessung verwendet, wobei die Standardgröße der Reflektanzöffnung (25 mm) installiert war, und die diffuse Reflektanz (Spiegel ausgeschlossen) wurde gemessen. Eine absolute Zunahme von weniger als 2% in der Lichtundurchlässigkeit der Probe, verglichen mit der trocken laminierten Kontrolle, wurde als akzeptabler Wert betrachtet.

## Beispiele

**[0041]** Die Haftklebstoffe auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion wurden durch ein halb kontinuierliches Verfahren hergestellt, in welchem Monomer-Voremulsionen den Keimlösungen zugeführt wurden. In sämtlichen Fällen wurden 10% der Monomere zur Herstellung der Keimungen verwendet, und der Rest von 90% Monomeren wurde zum Zuführen zu der Keimlösung zum Bilden des Latexhaftklebstoffprodukts verwendet.

## Beispiel 1–6 und Vergleichsbeispiel C1

**[0042]** In Beispiel 1 wurden 43,52 Gramm n-Butylacrylat (BA), 7,68 Gramm 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), 300 Gramm EI-Wasser und 0,5 Gramm RHODACAL DS-10 (oberflächenaktives Natriumdodecylbenzolsulfonat, im Handel erhältlich von Rhone-Poulenc) einem Reaktor von 2000 ml zugesetzt. Dieses Gemisch wurde unter Stickstoff gerührt und 4-mal entgast. Die Temperatur wurde auf 60°C angehoben, und 1,29 Gramm Kaliumpersulfat-Initiator wurden zugesetzt. Die exotherme Temperatur erreichte 64°C. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur für eine Dauer von 20 Min. gehalten, um die Keimreaktion zu vervollständigen. Die Reaktionstemperatur wurde weiter auf 80°C erhöht. Bei 80°C wurde ein voremulgiertes Monomergemisch dem Reaktor mit 5,3 Gramm/min für eine Dauer von 2 Stunden zugeführt. Dieses voremulgierte Gemisch enthielt 391,68 Gramm BA, 69,12 Gramm HEA, 167 Gramm EI-Wasser und 5,29 Gramm RHODACAL DS-10. Nach dem Zuführen des Monomergemischs ließ man die Reaktion bei 80°C für eine Dauer von weiteren 60 min verlaufen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch ein Sehtuch filtriert, um einen Haftklebstoff auf der Basis einer Acrylemulsion mit 52% Feststoffen, pH = 2,5, zu erhalten.

**[0043]** Trocken- und nasslamierte Bandproben wurden hergestellt und unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Testverfahren auf Lichtdurchlässigkeit, Trübung und Lichtundurchlässigkeit getestet, wobei die Werte der nasslamierten Proben zu den in Tabelle 1 angegebenen zeitlichen Intervallen aufgezeichnet wurden.

**[0044]** Die Latexhaftklebstoff-Beispiele 2–6 wurden genauso hergestellt und getestet, wobei die einzige Veränderung in den verwendeten Verhältnissen von Butylacrylat und Hydroxyethylacrylat und einer leichten Abnahme der prozentualen Feststoffe bestand. Die Mengen dieser Monomere und der anderen Emulsionskomponenten für jedes Beispiel sind in Tabelle 7 zu finden. Die Lichtdurchlässigkeits-, Trübungs- und Lichtundurchlässigkeitstestergebnisse für die Beispiele 2–6 sind in Tabelle 1 dargelegt.

**[0045]** Vergleichsbeispiel C1, ein emulsionspolymerisierter Poly(n-Butylacrylat)haftklebstoff, wurde ebenfalls wie vorstehend beschrieben hergestellt und getestet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 dargelegt.

Tabelle 1

Bsp.	BA/HEA (Gew.-Ver- hältnis)	Licht- durchläs- sigkeit (1 h)	Trübung (1 h)	Lichtun- durchläs- sigkeit (3 h)	Trübung (3 h)	Lichtun- durchläs- sigkeit (24 h)	Trübung (24 h)
1	85/15	98,1%	1,5%	0,3%	1,1%	0,7%	1,3%
2	90/10	99,0%	0,3%	1,1%	0,3%	1,1%	0,1%
3	80/20				1,2%		
4	75/25				1,5%		
5	60/40	96,1%	1,1%	1,8%	0,9%	1,1%	0,6%
6	50/50	96,7%	1,7%	1,8%	1,5%	1,1%	0,8%
C1	100/0				21%		



**[0046]** Die Ergebnisse dieser Beispiele zeigen, dass ein breiter Bereich an BA/HEA-Emulsionscopolymeren hergestellt werden kann, wobei sämtliche davon ausgezeichnete optische Eigenschaften aufweisen.

#### Beispiele 7–9

**[0047]** Die Beispiele 7–9 veranschaulichen die Verwendung von alternativen Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomeren in Haftklebstoffzusammensetzungen auf der Basis einer Emulsion mit hoher Lichtdurchlässigkeit, geringer Trübung. Sämtliche Klebstoffzusammensetzungen wurden durch das in Beispiel 1 beschriebene halbkontinuierliche Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung der wie in Tabelle 2 dargestellten Butylacrylat- und Hydroxyalkylacrylat-Monomermengen hergestellt und wie vorstehend beschrieben auf Trübung getestet. Die Beispiele 8 und 9 wurden auch auf Lichtdurchlässigkeit und Lichtundurchlässigkeit gemessen. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Bsp.	Zusammensetzung (Gew.-Verhältnis)	Lichtdurchlässigkeit (1 h)	Trübung (1 h)	Lichtundurchlässigkeit (1 h)	Lichtdurchlässigkeit (3 h)	Trübung (3 h)	Lichtundurchlässigkeit (3 h)
7	BA/HEMA (90/10)	98,9%	1,0%	1,2%		0,4%	
8	BA/HEMA (80/20)	99,1%	0,1%	0,1%		0,1%	
9	BA/HPA (80/20)	99,0%	0,2%	0,2%	99,3%	0,0%	0,0%

#### Beispiele 10–14

**[0048]** Die Beispiele 10–14 veranschaulichen die Verwendung von Alkylacrylatcomonomeren (Isooctylacrylat (IOA), Methylmethacrylat (MMA) und/oder Isobornylacrylat (IBA)) und polaren Comonomeren (Acrylsäure (AA)) mit den Butylacrylat- und Hydroxyalkylmonomeren in den Haftklebstoffformulierungen mit hoher Lichtdurchlässigkeit, geringer Trübung auf Acryllatexbasis der vorliegenden Erfindung. Sämtliche der Klebstoffzusammensetzungen wurden durch das in Beispiel 1 beschriebene halbkontinuierliche Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung der in Tabelle 7 aufgelisteten Monomermengen hergestellt und wie vorstehend beschrieben auf Lichtdurchlässigkeit, Trübung und Lichtundurchlässigkeit getestet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bsp.	Zusammensetzung (Gew.-Verhältnis)	Lichtdurchlässigkeit (1 h)	Trübung (1 h)	Lichtundurchlässigkeit (1 h)	Lichtdurchlässigkeit (3 h)	Trübung (3 h)	Lichtundurchlässigkeit (3 h)	Lichtdurchlässigkeit (24 h)	Trübung (24 h)	Lichtundurchlässigkeit (24 h)
10	IOA/BA/HEMA (40/40/20)	99,25 %	0,2%	0,3%		0,2%				
11	BA/HEA/MMA/AA (72/15/10/3)	99,4 %*	0,1%*	0,2%*	99,5 %	0,1%	0,2%	99,7 %	0,1%	0,0%
12	BA/HFA/MMA/AA (70/15/10/5)	98,7 %*	0,5%*	0,4%*	98,8 %	0,4%	0,3%	98,6 %	0,7%	0,4%
13	BA/HFA/MMA/IBA (65/15/10/10)	98,6 %	1,8%	1,6%	99,0 %	1,6%	1,4%	99,7 %	1,2%	0,2%
14	BA/HFA/MMA/IBA (55/15/10/20)	99,1 %	1,7%	1,5%	99,3 %	1,4%	1,3%	9,7%	0,4%	0,0%

\* Die Messungen erfolgten 30 Minuten statt 1 Stunde nach der Laminierung.

#### Beispiel 15

**[0049]** Beispiel 15 veranschaulicht die Verwendung eines multifunktionellen Acrylatvernetzungsmittels (1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA)) in den Haftklebstoffformulierungen der vorliegenden Erfindung mit hoher Lichtdurchlässigkeit, geringer Trübung auf Acryllatexbasis. Die vernetzte Klebstoffzusammensetzung wurde durch das in Beispiel 1 beschriebene halbkontinuierliche Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung der in Tabelle 7 dargestellten Monommengen hergestellt und wie vorstehend beschrieben auf Lichtdurchlässigkeit, Trübung und Lichtundurchlässigkeit getestet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Bsp.	Zusammensetzung (Gew.-Verhältnis)	Lichtdurchlässigkeit (1 h)	Trübung (1 h)	Lichtundurchlässigkeit (1 h)	Lichtdurchlässigkeit (3 h)	Trübung (3 h)	Lichtundurchlässigkeit (3 h)
15	BA/HEA/MMA/HDDA (74/15/10/1)	99,1%	0,2%	0,1%	99,3%	0,1%	0,1%

#### Vergleichsbeispiele C2–C4

**[0050]** Die Vergleichsbeispiele C2–C4 zeigen den starken Verlust an optischen Eigenschaften von im Handel erhältlichen Haftklebstoffen auf der Basis einer (Meth)acrylemulsion, wenn sie Feuchtigkeit und den vorstehend beschriebenen Nasslaminierungsbedingungen ausgesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Lichtdurchlässigkeits-, Trübungs- und Lichtundurchlässigkeitstests sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Bsp.	Klebstoff	Trübung (1 h)	Lichtundurchlässigkeit (1 h)	Trübung (3 h)	Lichtundurchlässigkeit (24 h)	Trübung (24 h)	Lichtdurchlässigkeit (24 h)
C2	PS 83D <sup>1</sup>	10,3%	5,1%	10,7%	4,1%	9,6%	81,2%
C3	UCAR 9655 <sup>2</sup>	15,1%	5,9%	14,8%	4,1%	9,7%	86,4%
C4	FLEX-CRYL 1625 <sup>3</sup>	11,7%	13,8%	17,5%	14,1%	32,8%	69,9%

<sup>1</sup> RHOBOND PS-83D, ein Klebstoff auf der Basis einer Acrylemulsion mit 53% Feststoffen, niedriger Viskosität, im Handel erhältlich von Rohm & Haas Co., Springhouse, PA

<sup>2</sup> UCAR 9655, ein Haftklebstoff auf Acryllatexbasis mit 55% Feststoffen, im Handel erhältlich von Union Carbide Chemicals und Plastics Company Inc., Cary, NC

<sup>3</sup> FLEXCRYL 1625, ein Acrylhaftklebstoff auf Wasserbasis mit 69% Feststoffen, im Handel erhältlich von Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA

#### Beispiel 16

**[0051]** Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung einer Pufferlösung zum Einstellen des pH-Werts des Latex. Einem Reaktor mit 2000 ml wurden 38,40 Gramm n-Butylacrylat (BA), 7,68 Gramm 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), 5,12 Gramm Methylmethacrylat (MMA), 374 Gramm EI-Wasser und 0,5 Gramm RHODACAL DS-10 (oberflächenaktives Natriumdodecylbenzolsulfonat, im Handel erhältlich von Rhone-Poulenc) zugesetzt. Dieses Gemisch wurde unter Stickstoff gerührt und 4-mal entgast. Die Temperatur wurde auf 60°C erhöht, und 1,29 Gramm Kaliumpersulfat-Initiator wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur für eine Dauer von 20 Minuten gehalten, um die Keimreaktion zu vollenden. Die Reaktionstemperatur wurde weiter auf 80°C erhöht. Bei 80°C wurde ein voremulgiertes Monomer-

gemisch dem Reaktor für eine Dauer von 2 Stunden zugeführt. Dieses voremulgierte Gemisch enthielt 345,6 Gramm BA, 69,12 Gramm HEA, 46,08 Gramm MMA, 0,8 Gramm Natriumhydrogencarbonat (Aldrich), 10,24 g Uvinul 3050 (UV-Absorptionsmittel, BASF), 208 Gramm EI-Wasser und 5,29 Gramm RHODACAL DS-10. Nach dem Zuführen des Monomergemischs ließ man die Reaktion bei 80°C für weitere 60 Minuten verlaufen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch ein Sehtuch filtriert, um einen Haftklebstoff auf der Basis einer Acrylemulsion mit 48% Feststoffen, pH = 5,1, zu erhalten.

Tabelle 6

Bsp.	Zusammensetzung	Zeit	Trübung
17	BA/MMA/HEA	30	min 1,3%
	75/10/15	60	min 0,8%
		120 min	0,7%

Tabelle 7

Beispiel		1	2	3	4	5	6	C1
Keimmonomergemisch	BA	43,52 g	48,64 g	40,96 g	38,40 g	48,64 g	48,64 g	51,20 g
	HEA	7,68 g	2,56 g	10,24 g	12,80 g	2,56 g	2,56 g	0 g
	EI-Wasser	300 g	374 g	374 g	458 g	324 g	324 g	300 g
	DS-10	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
1. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g
Monomervoremulsion	BA	391,68 g	412,16 g	368,64 g	345,60 g	258,56 g	207,36 g	460,80 g
	HEA	69,12 g	48,64 g	92,16 g	115,20 g	202,24 g	253,44 g	0 g
	EI-Wasser	167 g	208 g	208 g	255 g	526 g	735 g	167 g
	DS-10	5,29 g	5,30 g	5,29 g	5,29 g	5,30 g	5,30 g	5,29 g
2. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	N/A	0,32 g	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

[0052]

Beispiel		7	8	9	10	11
Keimmonomergemisch	BA	48,64 g	40,96 g	40,96 g	24,32 g	38,40 g
	HEA	0 g	0 g	0 g	0 g	7,68 g
	HEMA	2,56 g	10,24 g	0 g	2,56 g	0 g
	HPA	0 g	0 g	10,24 g	0 g	0 g
	IOA	0 g	0 g	0 g	24,32 g	0 g
	MMA	0 g	0 g	0 g	0 g	5,12 g
	AA	0 g	0 g	0 g	0 g	1,54 g
	EI-Wasser	374 g	374 g	458 g	374 g	374 g
	DS-10	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
1. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g

Monomervoremulsion	BA	412,16 g	368,64 g	368,64 g	180,48 g	345,60 g
	HEA	0 g	0 g	0 g	0 g	69,12 g
	HEMA	48,64 g	92,16 g	0 g	99,84 g	0 g
	HPA	0 g	0 g	92,16 g	0 g	0 g
	IOA	0 g	0 g	0 g	180,48 g	0 g
	MMA	0 g	0 g	0 g	0 g	46,08 g
	AA	0 g	0 g	0 g	0 g	13,82 g
	EI-Wasser	208 g	208 g	255 g	208 g	208 g
	DS-10	5,30 g	5,30 g	5,30 g	5,30 g	5,30 g
2. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Beispiel		12	13	14	15	16*
Keimmonomergemisch	BA	38,40 g	33,28 g	28,16 g	38,4 g	38,40 g
	HEA	7,68 g	7,68 g	7,68 g	7,68 g	7,68 g
	HDDA	0 g	0 g	0 g	0,52 g	0 g
	NaHCO <sub>3</sub>	0 g	0 g	0 g	0 g	0 g
	IBA	0 g	5,12 g	10,24 g	0 g	0 g
	MMA	2,56 g	5,12 g	0 g	5,12 g	0 g
	AA	2,56 g	0 g	0 g	0 g	0 g
	EI-Wasser	374 g	374 g	374 g	374 g	374 g
	DS-10	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
1. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g	1,29 g
Monomervoremulsion	BA	345,60 g	299,52 g	253,44 g	345,60 g	345,6 g
	HEA	69,12 g	69,12 g	69,12 g	69,12 g	69,12 g
	HDDA	0 g	0 g	0 g	4,60 g	0 g
	NaHCO <sub>3</sub>	0 g	0 g	0 g	0 g	0,8 g
	IBA	0 g	46,08 g	92,16 g	0 g	0 g
	MMA	23,04 g	46,08 g	46,08 g	46,08 g	46,08 g
	AA	23,04 g	0 g	0 g	0 g	0 g
	EI-Wasser	208 g	208 g	255 g	208 g	208 g
	DS-10	5,30 g	5,30 g	5,30 g	5,30 g	5,30 g
2. Initiator-Charge	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

\* Uvinul 3050 (10,24 g) wurde dem Monomervoremulsionsgemisch als UV-Stabilisator zugesetzt.

**[0053]** Verschiedene Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindung sind dem Fachmann ohne Verlassen des Umfangs und der Prinzipien dieser Erfindung klar und sollten so zu verstehen sein, dass diese Erfindung nicht ungebührlich auf diese veranschaulichenden Ausführungsformen, die hier vorstehend dargelegt sind, beschränkt ist. Sämtliche Veröffentlichungen und Patentschriften sind hier unter Bezugnahme zu demselben Grad eingebracht, als wäre jede einzelne Veröffentlichung oder jedes einzelne Patent spezifisch und einzeln bezeichnet unter Bezugnahme eingebracht.

### Patentansprüche

1. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion, umfassend (a) 50–90 Gew.-% n-Butylacrylat, (b) 10–50 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylacrylatmonomer, wobei der Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion eine Zunahme der Trübung

von weniger als 2%, eine Zunahme der Lichtundurchlässigkeit von weniger als 2% und eine Durchlässigkeit von mehr als ungefähr 95% im sichtbaren Spektrum im Bereich von 370 bis 720 nm aufweist, wobei die Lichtdurchlässigkeit und die Trübung gemäß dem weiter in der Beschreibung definierten Testverfahren D 1003-95 der American Society for Testing and Measurement (ASTM) gemessen werden.

2. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 1, ferner umfassend (c) copolymerisierbare Monomere.

3. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 2, wobei die copolymerisierbaren Monomere (c) (i) 0–30 Gew.-% Alkylacrylatmonomer, (ii) 0–5 Gew.-% polare Monomere; (iii) 0–30 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Radikalpolymerisationsmonomere oder (iv) Gemische davon enthalten.

4. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 3, wobei die Alkylacrylatmonomere Methylmethacrylat, Isobornylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Gemische davon sind und im Bereich von 0–30 Gew.-% verwendet werden.

5. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 3, wobei die polaren Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, substituierte (Meth)acrylamide, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylnitril, 2-Carboxyethylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon sind.

6. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 3, wobei die ethylenisch ungesättigten Radikalpolymerisationsmonomere Styrol und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Vinylester und Vinylpropionat und Gemische davon sind und im Bereich von 0–30 Gew.-% vorliegen.

7. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 1, ferner umfassend ein multifunktionelles Vernetzungsmittel.

8. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 7, wobei das multifunktionelle Vernetzungsmittel mit den monomeren Komponenten des Emulsionsgemischs copolymerisierbar oder ein post-additives Vernetzungsmittel ist.

9. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 8, wobei die copolymerisierbaren Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Divinylbenzol; Alkyldiacrylaten, Alkyltriacylaten, Alkyltetraacylaten, monoethylenisch ungesättigten aromatischen Ketonen.

10. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem post-additiven Vernetzungsmittel um multifunktionelle Aziridinamide oder Metallionenvernetzungsmittel handelt.

11. Haftkleber auf der Basis einer wasserbeständigen Emulsion nach Anspruch 1, wobei der pH-Wert etwa 1 bis etwa 7 beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen