

(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
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/044021 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/18**,
C08L 33/06, C09J 133/06, C08G 18/00, C08F 290/06

(74) Anwalt: **FLACCUS, Rolf-Dieter**; Bussardweg 10, 50389
Wesseling (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012116

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CN, JP, KR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 978.7 14. November 2002 (14.11.2002) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AU, CN, JP, KR, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LOHMANN GMBH & CO.KG** [DE/DE]; Irlicherstrasse 55, 56567 Neuwied (DE).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ANDER, Hansjörg** [DE/DE]; Gassenweg 54, 56170 Bendorf (DE). **HOLL, Günter** [DE/DE]; Alte Schulstrasse 19, 56593 Horhausen (DE).

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

(54) Title: CHEMICALLY INERT CONTACT ADHESIVE HAVING IMPROVED ADHESIVE PROPERTIES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: CHEMISCH INERTER HAFTKLEBER MIT VERBESSERTER HAFTUNG, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to chemically inert contact adhesives having improved adhesive properties on polar and semipolar substrates, and the production and use thereof, especially for producing contact-adhesive bands that are provided with great tack on polar and semipolar substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch inerte Haftklebstoffe, die eine verbesserte Haftung auf polaren und semipolaren Substraten aufweisen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebebändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten.



WO 2004/044021 A2

Chemisch inerter Haftkleber mit verbesserter Haftung,
Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Haftklebstoffe, die beständig gegenüber Chemikalien und Prozessadditiven sind sowie gleichzeitig eine verbesserte Haftung auf polaren und semipolaren Substraten, insbesondere auf Glas, aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von chemisch inerten Haftklebstoffen und deren Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebebändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten wie Glas, Metall, Polycarbonat und ähnlichen Werkstoffen.

Die Anfangshaftung eines Haftklebebandes ist vom Substrat abhängig, auf das das Haftklebeband appliziert wird. Für Substrate mit polaren Oberflächen, wie Glas oder Metall, wird ein Wert für die Anfangshaftung von etwa 25 bis 30 N/25 mm, wie er mit den zurzeit üblichen Haftklebebändern auf Reinacrylatbasis erreicht werden kann, als hoch angesehen. Bei Substraten mit nicht polaren Oberflächen, wie Polyethylen oder Polypropylen, werden bereits Werte von mehr als 15 N/25 mm als hoch angesehen. Die zurzeit üblichen Haftklebebänder auf Reinacrylatbasis weisen eine Anfangshaftung auf Substraten mit nicht polaren Oberflächen auf, die im Bereich zwischen 5 und 12 N /25 mm liegt.

Haftklebebänder mit einem hohen Tack auf polaren Substraten finden in industriellen Prozessen breite Anwendung. Die für derartige Haftklebebänder verwendeten Haftklebstoffe bestehen üblicherweise aus Polyacrylaten oder Mischungen von Polyacrylaten mit Harzen (Tackifier). Die Polyacrylate werden durch radikalische Polymerisation von Mischungen monomerer Acrylate, wie beispielsweise Estern von Acrylsäure, Methyacrylsäure, Ethylacrylsäure,

Butylacrylsäure und dergleichen, oder den Säuren selbst hergestellt. Die Polymerisation erfolgt in Lösungsmitteln mittels thermischer Aktivierung oder in Substanz mittels Aktivierung durch energiereiche Strahlung (UV- oder EB-Härtung).

Zum Erreichen einer hohen Anfangsklebkraft (Tack) wird vorzugsweise Acrylsäure verwendet. Die hohe Anfangsklebkraft kommt hierbei durch die Wechselwirkung der stark polaren Carboxylgruppe der Acrylsäure mit den polaren oder semipolaren Substraten (Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen) zustande.

Der Einsatz von Acrylsäure zum Erreichen einer hohen Anfangshaftung auf polaren Oberflächen ist jedoch mit gravierenden Nachteilen verbunden. Auf Grund des stark polaren Charakters der Acrylsäure zeigen diese Klebstoffe eine hohe Affinität zu polaren und semipolaren Lösemitteln. Eine Dauerausposition dieser Klebstoffe gegenüber polaren oder semipolaren Lösemitteln führt in der Regel zu einem Versagen der Klebeverbindung auf Grund von Quellung (kohäsives Versagen) oder Ablösung des Klebstoffs von der Oberfläche eines Substrats in Folge einer Migration des Lösemittels in die Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substratoberfläche (adhäsives Versagen).

Ein weiterer Nachteil von Acrylsäure enthaltenden Haftklebstoffen ist die hohe Reaktivität der Acrylsäure gegenüber reaktiven chemischen Verbindungen. Insbesondere bei der Herstellung von Verbundglas und Verbundglasprodukten, bei denen Gießharze auf Basis isocyanathaltiger Polymere zum Einsatz kommen, kommt es zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen mit der Acrylsäure im Haftklebstoff. Diese Reaktion äußert sich in einer unerwünschten Blasenbildung durch entstehendes Kohlendioxid

aufgrund der folgenden Reaktion: $R_1\text{-NCO} + R_2\text{-COOH} \rightarrow R_1\text{-NH-CO-R}_2 + \text{CO}_2$. Diese Blasenbildung kann nicht nur die Funktionalität der Bauteile beeinträchtigen, sondern ist vor allem bei Verklebungen an sichtbaren Stellen aus ästhetischen Gründen unerwünscht.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Haftklebstoff bereitzustellen, der eine hohe Anfangshaftung zeigt und dabei gleichzeitig inert gegenüber Chemikalieneinflüssen und Feuchtigkeit ist. Gleichzeitig sollte der Klebstoff bei Kontakt mit isocyanathaltigen Verbindungen keine sichtbare Reaktion zeigen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch Haftklebstoffe auf Basis von Copolymerisaten aus Methacrylaten und Acrylaten gelöst. Der gewünschte hohe Tack der erfindungsgemäßen Haftklebstoffe wird durch polare Acrylate wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, PEG-Acrylate, 2-Aminoethylacrylat, 3-Aminopropylacrylat, 4-Aminobutylacrylat oder der den vorangegangenen Verbindungen entsprechenden Methacrylate erreicht. Wichtig für das Erreichen eines hohen Tacks sind polare Gruppen in den Acrylaten, die befähigt sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Substraten aufzubauen. Hierzu zählen insbesondere Hydroxy-, Amino- und Thiogruppen sowie in untergeordnetem Maße Harnstoff-, Urethan- und Iminogruppen, also generell Acrylate mit mindestens einem Zerewitinoffschen Wasserstoff.

Unter einem Zerewitinoffschen Wasserstoff versteht man den so genannten aktiven Wasserstoff, der sich nach einem von Tschugaeff und Zerewitinoff gefundenen Verfahren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid in Butyl- oder anderen Ethern bestimmen lässt. Zum Zerewitinoffschen Wasserstoff gehört der an N, O oder S gebundenen aktive Wasserstoff von

Carboxy-, Hydroxy-, Amino- und Imino- sowie Thiolgruppen, aber auch der aktive Wasserstoff von H-aciden Kohlenwasserstoffen, der sich in Einzelfällen mit den Verfahren von Tschugaeff und Zerewitinoff quantitativ erfassen lässt.

Erfindungsgemäß werden polare (Meth)Acrylate bevorzugt, die keine Carboxylgruppen aufweisen, sondern aus der Gruppe der Hydroxy(meth)acrylate ausgewählt sind.

Die notwendige Konsistenz der Haftklebstoffe hinsichtlich Weichheit und Verarbeitbarkeit wird erfindungsgemäß durch die Verwendung unpolarer Acrylate und/oder Methacrylate erreicht. Geeignet hierfür sind z.B. Veresterungsprodukte aus Acrylsäure und einwertigen Alkoholen, sowie den entsprechenden Produkten, wie sie bei der Verwendung von Methacrylsäure entstehen. Bevorzugt gemäß der Erfindung sind hierbei die Produkte der Alkohole C_4-C_{15} und besonders bevorzugt die Umsetzungsprodukte der Alkohole C_6-C_{10} .

Zur Erreichung einer inneren Festigkeit der Haftklebstoffe (Kohäsion) kann den Acrylat- und/oder Methacrylatmischungen während der Polymerisation ein Vernetzer zugesetzt werden. Bei den Vernetzern handelt es sich zum einen um Acrylate oder Methacrylate der zwei-, drei- und höherwertigen Alkohole oder analoge Vinylether (im Weiteren auch als zwei-, drei- und höherfunktionelle (Meth)Acrylate bezeichnet) oder Mischungen hiervon. Zum anderen können die Polymere auch nach der Polymerisation unter Einbeziehung der polaren Acrylate mittels Isocyanaten, Epoxiden, Aziridinen, Metallkomplexen oder sonstigen mit Zerewitinoffschem Wasserstoff reagierenden multifunktionellen Verbindungen oder deren Mischungen vernetzt werden.

Selbstverständlich sind auch Mischungen von (meth)acrylat-haltigen Vernetzern mit gegenüber H-aciden Verbindungen reaktiven Verbindungen möglich.

Der Grad und die Art der Vernetzung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung richtet sich nach der für die spätere Anwendung notwendigen Weichheit und inneren Festigkeit der Klebstoffpolymere sowie weiteren Kennwerten wie Wärme- und Kältebeständigkeit, Tack und dergleichen.

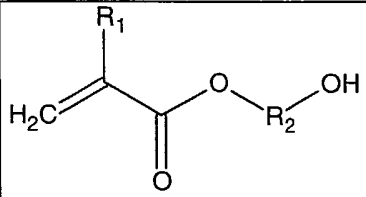
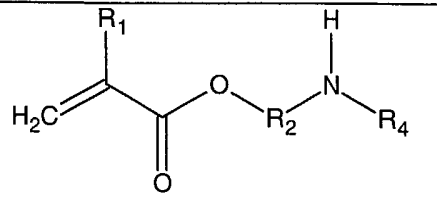
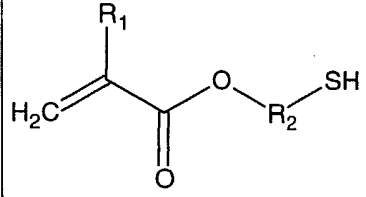
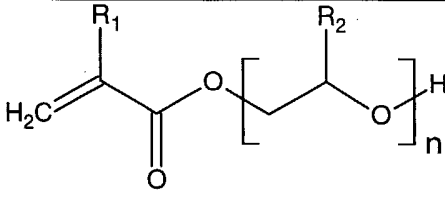
Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich herstellen aus:

- a) 1 bis 50 Gew.-% polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff,
- b) 50 bis 99 Gew.-% apolaren (Meth)Acrylaten,
- c) bis zu 10 Gew.-% eines zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)acrylats oder einer gegenüber Zerewitonoffschen Wasserstoffen reaktiven (poly)funktionellen Verbindung, wobei sich die Gew.-% unter a) bis c) zu 100 Gew.-% addieren,
- d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Initiators, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis c), wobei sich die Gew.-% unter a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren, und
- e) bis zu 90 Gew.-% eines flüssigen, chemisch inerten Mediums, bezogen auf die Komponenten a) bis d).

Unter den polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff gemäß a) versteht man Umsetzungsprodukte der Acryl- oder Methacrylsäure mit zwei-, drei- oder höherfunktionellen Alkoholen, sowie deren Ethoxylierungsprodukte mit endständigen Hydroxy-, Amino-, Thio-, oder heterocyclischen Gruppen mit mindestens einem aktiven Wasserstoff. Selbstverständlich können im Sinne der Erfindung auch Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt

werden. In Tabelle 1 sind exemplarisch technisch wichtige Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele technisch relevanter (Meth)Acrylate mit aktivem Wasserstoff

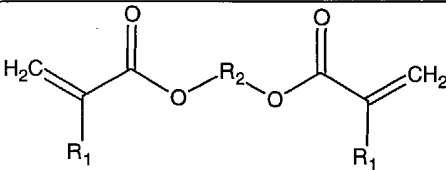
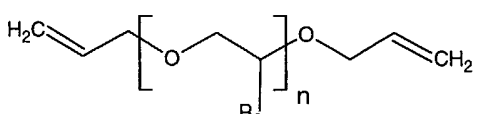
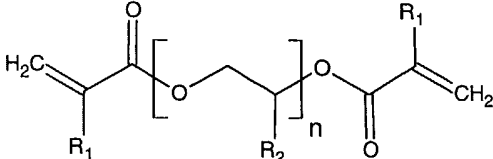
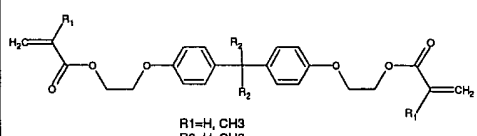
 $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ Hydroxyalkyl (meth)acrylate	 $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ $R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ Aminoalkyl (meth)acrylate
 $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ Thioalkyl (meth)acrylate)	 $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3, \text{H}$ $n = 1-15$ PEG/PPG- (Meth)Acrylate)

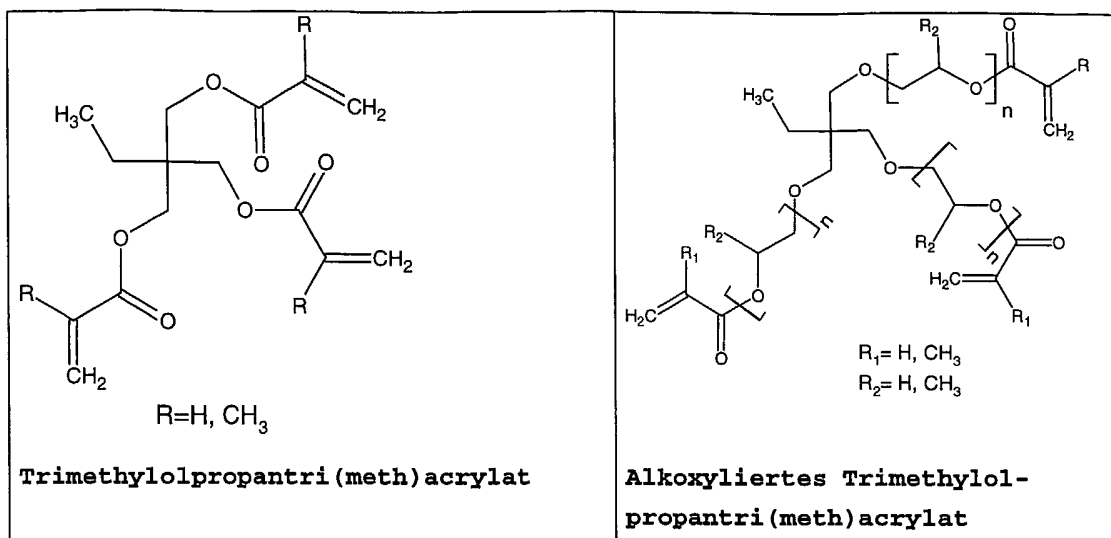
Unter den apolaren (Meth)Acrylaten gemäß b) versteht man Umsetzungsprodukte von monofunktionellen Alkoholen oder Aminen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie Mischungen davon. Technisch wichtige Vertreter dieser Klasse sind Methyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Alkyl-(meth)acrylamide. Es können auch noch andere Monomere, die

der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, wie z.B. Vinylverbindungen, in untergeordneten Mengen den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatmischungen zugegeben werden, sollten spezielle Anforderungen an das Klebstoffpolymer dies notwendig machen.

Unter einem zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylat gemäß c) versteht man Verbindungen, die durch die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit (Meth)Acrylsäure erhalten werden. Einige technisch wichtige Verbindungen dieser Klasse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele technisch relevanter höherwertiger (meth)acrylathaltiger Verbindungen

 $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_6\text{H}_{12}$ Alkyldi(meth)acrylate	 $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ $n = 2-15$ Divinylether
 $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ $n = 2-15$ Alkoxyldi(meth)acrylate	 $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ Epoxidierte Bisphenol-di(meth)acrylate



Zu der Klasse der „höherwertigen (meth)acrylathaltigen Verbindungen“ im Sinne der vorausgegangenen Definition von c) zählen weiterhin die Verbindungen aus der Reihe der (meth)acrylierten Polyester sowie der (meth)acrylierten Polyurethane. Bei den (meth)acrylierten Polyestern handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von OH-terminierten Polyesterpolyolen, zumeist oligomeren Ursprungs, mit (Meth)Acrylsäure oder den Produkten aus der Reaktion von carboxylgruppenhaltigen Polyesterpolyolen, ebenfalls zumeist in oligomerer Form, mit OH-gruppenhaltigen (Meth)Acrylaten. Bei den (meth)acrylierten Polyurethanen handelt es sich um Umsetzungsprodukte von amin- oder hydroxylterminierten (Meth)Acrylaten mit Di-, Tri- oder Polyisocyanaten (beispielsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat), deren Harnstoff-, Biuret- oder alophanathaltigen Derivate oder der den monomeren Verbindungen entstammenden di- und trimeren Verbindungen.

Unter einer gegenüber Zerewitinoffschen Wasserstoffen reaktiven Verbindung gemäß c) versteht man Epoxide, Isocyanate, Cyanate, Aziridine, Metallchelate oder sonstige

dem Stand der Technik entsprechende Verbindungen, die in der Lage sind, mit C-H aciden Verbindungen eine chemischen Bindung einzugehen.

Unter einem Initiator gemäß d) versteht man Verbindungen, die bei Einwirkung thermischer Energie oder energiereicher Strahlung in der Lage sind, in Radikale zu zerfallen und eine radikalische Polymerisation zu starten. Beispiele für derartige Initiatoren sind Azoverbindungen, Peroxidverbindungen, aromatische α -Hydroxyketone, Arylphosphorverbindungen, und ähnliche Radikalstarter.

Unter einem flüssigen, chemisch inerten Medium gemäß e) versteht man eine flüssige Verbindung, die in der Lage ist, das gebildete Polymer zu lösen, zu emulgieren, oder zu dispergieren. Hierzu zählen Verbindungen wie Ester, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Cycloaliphaten, Aromaten, Wasser oder Mischungen aus diesen Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen kann sowohl in organischen Lösemitteln (Lösungspolymerisation) als auch in Wasser (Emulsionspolymerisation), aber auch lösemittelfrei mittels UV-Licht oder Elektronenstrahl erfolgen. Dabei erfolgt die Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polymere in bekannter Art und Weise.

Bei dem lösemittelhaltigen Verfahren wird das Polymer nach bekannter Art und Weise in einem flüssigen, chemisch inerten Medium (Komponente gemäß e)) aus (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff, apolaren (Meth)Acrylaten und einem Initiator (den Komponenten gemäß a), b), d)) hergestellt (Lösungspolymerisation). Dabei erhält man Lösungen von Klebstoffpolymeren mit einem typischen Feststoffgehalt von 10 - 70 Gew.-%. Diese Lösung wird mit

einer gegenüber Zerewitinoffschen Wasserstoffen aktiven Verbindung gemäß c) umgesetzt. Anschließend kann die Lösung auf einer Beschichtungsanlage mit nachgeschaltetem Trockenkanal gemäß dem Stand der Technik zu einem bandförmigen Kleb- oder Dichtstoff verarbeitet werden.

Bei den wasserbasierten Verfahren werden (Meth)Acrylate mit Zerewitinoffschem Wasserstoff, apolare (Meth)Acrylate und ein Initiator (die Komponenten gemäß a) bis c)) in Wasser emulgiert. Hierbei kann die Verwendung zusätzlicher, dem Fachmann bekannter Dispergatoren oder Emulgatoren angezeigt sein. Die Reaktionsmischung wird nach bekannter Art und Weise zu einer Polymerdispersion oder Emulsion mit einem Feststoffgehalt zwischen 10 und 70 Gew.% umgesetzt. Diese kann dann analog den lösemittelbasierten Polymeren zu bandförmigen Dicht- und Klebstoffen verarbeitet werden.

Bei dem lösemittelfreien Verfahren wird aus den Komponenten a) bis c) nach bekannter Art und Weise ein Polymersirup hergestellt. Als Komponente c) kommen hierbei bevorzugt zwei-, drei- oder höherfunktionelle (Meth)acrylate zum Einsatz. Der Polymersirup kann anschließend auf einer Beschichtungsmaschine mit nachgeschalteter Härtungseinrichtung mittels energiereicher Strahlung zu bandförmigen Kleb- und Dichtstoffen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung kann als Kleb- oder Dichtstoff verwendet werden. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung zu Haftklebebandern weiter verarbeitet. Mit den mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymere hergestellten Haftklebebandern wurde eine Anfangshaftung von bis zu 50 N/25 mm auf Substraten mit polarer Oberfläche und von bis zu 20 N/25 mm auf Substraten mit nicht polarer Oberfläche gemessen.

Beispiele

1. Herstellung eines lösemittelbasierten, chemisch inerten Klebstoffes

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat und 250 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat werden in 450 Gewichtsteilen Ethylacetat gelöst und unter Stickstoffeinleitung und Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend dosiert man 5 Gewichtsteile Azoisobutyronitril, gelöst in 50 Gewichtsteilen Ethylacetat, über 1 Stunde hinzu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe belässt man die Reaktionsmischung für 5 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlung erhält man eine Klebstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.%. Der Restmonomergehalt beträgt maximal 2,5 Gew.%.

Die Klebstofflösung wird mit 10 Gewichtsteilen einer 10 Gew.%-igen Lösung eines Titanchelats in Isopropanol versetzt.

Die Lösung wird zu einem Film von 0,2 mm Dicke ausgestrichen. Nach dem Ablüften des Lösemittels wird der Film bei 90°C über 10 min getrocknet. Man erhält einen haftklebenden Film.

2. Herstellung eines lösemittelfreien, chemisch inerten Klebstoffs

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat und 250 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat werden mit 5 Gewichtsteilen Irgacure 819 (CIBA Spezialitätenchemie) und 2,5 Gewichtsteilen Tripropylenglykoldiacrylat vermischt.

Nach Aufrakeln einer 0,5 mm dicken Schicht auf eine Trägerfolie (PET) wird diese mittels einer UV-Lampe (80 W/cm) in Stickstoffatmosphäre innerhalb 1 min gehärtet.

Man erhält einen haftklebenden Film. Der Umsatz beträgt mindestens 98 %.

3. Herstellung eines lösemittelbasierten Klebstoffs

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat, 150 Gewichtsteile 2-Ethylhexylacrylat, 50 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat und 50 Gewichtsteile Acrylsäure werden in 450 Gewichtsteilen Ethylacetat gelöst.

Die Polymerisation und Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

Der Feststoffgehalt der Klebstofflösung beträgt 50 Gew.%, der Restmonomergehalt maximal 2,5 Gew.%. Nach dem Trocknen erhält man einen haftklebenden Film.

4. Herstellung eines lösemittelfreien Klebstoffes

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat, 200 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat, 50 Gewichtsteile Acrylsäure, 5 Gewichtsteile Irgacure 819 (CIBA Spezialitätenchemie) und 2,5 Gewichtsteile Tripropylenglykoldiacrylat werden vermischt. Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 2. Man erhält einen haftklebenden Film. Der Umsatz beträgt mindestens 98 %.

5. Prüfung der Resistenz der Klebstoffe gegenüber reaktiven Gießharzen

Die Klebefilme wurden auf ein Aluminiumblech appliziert und an den Rändern mit Isocyanat (HDI) überschichtet, so dass

das Isocyanat sowohl Kontakt zum Klebstoff als auch zum Aluminiumsubstrat besaß. Die Proben wurden über 24 h beobachtet.

Beispiel	CO ₂ -Bildung	Haftung auf Glas	Haftung auf Al
1	keine	gut	gut
2	keine	gut	gut
3 (Vergleich)	nach 10 min	gut	gut
4 (Vergleich)	nach 10 min	gut	gut

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe zeichnen sich durch hohe Resistenz gegenüber reaktiven Substanzen aus. Gleichzeitig wird die Haftung auf polaren Substraten gegenüber konventionellen (acrylsäurehaltigen) Klebstoffen nicht negativ beeinflusst.

Ansprüche

1. Polymerzusammensetzung, herstellbar durch Polymerisation von
 - a) 1 bis 50 Gew.-% polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffischem Wasserstoff,
 - b) 50 bis 99 Gew.-% apolaren (Meth)Acrylaten,
 - c) bis zu 10 Gew.-% eines zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylats oder einer gegenüber Zerewitinoffischen Wasserstoffen reaktiven (poly)funktionellen Verbindung, wobei sich die Anteile a) bis c) zu 100 Gew.-% addieren,
 - d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Initiators, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis c), wobei sich die Gew.-% unter a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren, und
 - e) bis zu 90 Gew.-% eines flüssigen, chemisch inerten Mediums, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis d).
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate keine Carboxylgruppen aufweisen.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus 2-Hydroxyethyl(meth)-acrylat, 3-Hydroxypropyl-(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl-(meth)acrylat, PEG-(Meth)Acrylaten, 2-Aminoethyl(meth)-acrylat, 3-Amino-propyl(meth)acrylat und 4-Aminobutyl-(meth)acrylat besteht.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Hydroxy(meth)acrylate ausgewählt sind.

5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Amino(meth)acrylate ausgewählt sind.
6. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen sind.
7. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Alkyl(meth)acrylamide ausgewählt ist.
8. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das die unpolaren (Meth)Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen, 6 bis 15 C-Atome, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atome, aufweisenden Alkoholen sind.
9. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat besteht.
10. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus den Umsetzungsprodukten der (Meth)Acrylsäure mit Di-, Tri- oder Polyolen, den analogen Vinylethern oder Mischungen davon, sowie (meth)acrylierten Polyestern und (meth)acrylierten Polyurethanen besteht.

11. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die (meth)acrylierten Polyester Umsetzungsprodukte von OH-terminierten Polyesterpolyolen mit (Meth)Acrylsäure oder Reaktionsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyesterpolyolen mit hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylaten sind.

12. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die (meth)acrylierten Polyurethane Umsetzungsprodukte von amin- oder hydroxylterminierten (Meth)Acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten sind.

13. Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyepoxiden besteht.

14. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyisocyanaten besteht.

15. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyaziridinen besteht.

16. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Melamin und dessen Derivaten besteht.

17. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Polymerisationsreaktion umfasst, die lösemittelfrei, in Wasser oder in einem organischen, inerten Lösemittel erfolgt.
18. Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Klebstoff oder als Dichtstoff.
19. Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Haftklebebändern.