



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 97 685 T5 2005.03.03**

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/083005**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **102 97 685.6**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/11175**  
(86) PCT-Anmeldetag: **25.03.2002**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **09.10.2003**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **03.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C09J 151/04**  
**C08F 290/04, C09J 151/00**

(71) Anmelder:  
**National Starch and Chemical Investment Holding Corporation, New Castle, Del., US**

(74) Vertreter:  
**Meissner, Bolte & Partner, 81679 München**

(72) Erfinder:  
**Foreman, Paul B., Somerville, N.J., US; Shah, Smita M., Edison, N.J., US; Chandran, Rama, Bridgewater, N.J., US; Eaton, Patrick S., Hillsborough, N.J., US**

(54) Bezeichnung: **Kautschuk-Acryl-Kleber-Formulierung**

(57) Hauptanspruch: Haftkleber, der ein Acrylpolymer, das mit einem Kautschukmacromer gefropft ist, umfasst, wobei das Polymer mindestens ein Alkylacrylatmonomer, das etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, und mindestens ein Monomer, das eine Glasübergangstemperatur von über etwa 0°C hat, umfasst.

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Haftkleber-Formulierungen (bzw. Formulierungen für druckempfindliche Kleber). Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Haftkleber-Formulierung, die ein Acrylpolymer, das mit einem Ethylen-Butylen-Kautschuk-Macromer gepropft ist, umfasst.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Typische Acryl-Haftkleber-Formulierungen sind Copolymere von Alkylester-Monomeren, einem funktionellen Monomer, z.B. Acrylsäure, und können z.B. unter Verwendung von Aluminiumchelaten vernetzt sein. Diese Kleber haben im allgemeinen Mängel bei der Adhäsion an Oberflächen mit niedriger Energie. Obgleich Kleber mit Harzsäureestern unter Verbesserung der Adhäsion bei niedriger Oberflächenenergie klebrig gemacht werden können, führt Klebrigmachen zu einem Verlust der Wärmebeständigkeit und zu schlechten Alterungseigenschaften. Auch wenn gute Alterungseigenschaften gefährdet sind, sind klebriggemachte Acryldispersionen für einige Anwendungen ausreichend, z.B. für die meisten Papieretikettenverwendungen, und sie wurden tatsächlich die dominierende Papieretikettentechnik. Allerdings haben diese klebriggemachten Acrylkleber keine ausreichende Beständigkeit gegenüber einem Abbau für die meisten Anwendungen auf graphischem Gebiet und bei industriellen Bändern, bei denen herkömmlicherweise Acryllösungen eingesetzt werden.

**[0003]** Kautschuk-Harz-Formulierungen werden oft verwendet, um Polyolefine und andere Substrate mit niedriger Energie zu verkleben. Typische Zusammensetzungen sind Naturkautschuk- oder Styrol-Blockcopolymer, die mit Harzsäureestern klebriggemacht sind. Diese Formulierungen stellen ausgezeichnete Klebrigkeit und Kohäsionsfestigkeit bereit, infolge eines oxidativen und UV-Licht-induzierten Abbaus verfärben sie aber und verlieren Klebrigkeit. Formulierungen mit vollständig hydrierten Kautschuken und Harzen haben im allgemeinen nicht die erforderliche Klebeleistungsfähigkeit und sind außerdem teuer.

**[0004]** Das US-Patent Nr. 5,625,005 offenbart Hybridkautschuk-Acryl-Haftkleber, von denen beschrieben wird, dass sie gute UV-Beständigkeit und gute Alterungscharakteristika, kombiniert mit hoher Adhäsion an nicht-polaren Oberflächen, aufweisen. Trotz dieses Fortschrittes auf dem Fachgebiet besteht ein Bedarf für verbesserte Polymerzusammensetzungen, die eingesetzt werden können, um Haftkleber, die ausreichende Adhäsionseigenschaften und Eigenschaften chemischer Beständigkeit haben, für Anwendungen, wie z.B. Industriebänder und Transferfilme und Außengrafik-Anwendungen mit niedriger Energie, welche schwer zu klebende Oberflächen darstellen, verwendet werden können. Die vorliegende Erfindung richtet sich auf diesen Bedarf.

### Zusammenfassung der Erfindung

**[0005]** Die Erfindung stellt Kleberformulierungen bereit, die herausragende Beschichtungscharakteristika, Haftung an einer weiten Vielzahl von Substraten, einschließlich Oberflächen mit niedriger Energie, haben, wobei sie diese Leistungseigenschaften bei höheren Temperaturen in getrocknetem Zustand beibehalten.

**[0006]** Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auf einen Haftkleber gerichtet, der ein Acrylpolymer, das mit einem Kautschukmacromer gepropft ist, umfasst. Zur Verwendung bevorzugt ist ein Ethylen-Butylen-Macromer. In einer Ausführungsform umfasst das Acrylpolymer mindestens ein Alkylacrylatmonomer mit niedriger Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), das etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, und mindestens ein Monomer, das eine hohe Glasübergangstemperatur hat (d.h. eine T<sub>g</sub> von größer etwa 0°C). In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kann das Acrylpolymer außerdem mindestens ein Hydroxy-funktionelles Monomer umfassen und/oder kann auch mindestens ein Carboxy-funktionelles Monomer umfassen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Vernetzungsmittel, z.B. ein Aluminium- oder ein Titanvernetzungsmittel eingesetzt.

**[0007]** Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung richtet sich auf einen Haftkleber, der ein Acrylpolymer, das mindestens ein Alkylacrylat-Monomer mit niedriger T<sub>g</sub>, das etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, umfasst und das mit einem Kautschukmacromer, vorzugsweise einem Ethylen-Butylen-Macromer, gepropft ist, umfasst, wobei das Polymer unter Verwendung eines Titanvernetzungsmittels vernetzt wurde. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Acrylpolymer zusätzlich zu einem Alkylacrylat-Monomer mindestens ein Monomer mit hoher T<sub>g</sub>, mindestens ein Hydroxy-funktionelles Monomer und/oder mindestens ein Carboxy-funktionelles Monomer. Es wurde festgestellt, dass die Verwendung eines

Titan-enthaltenden Metallalkoxid-Vernetzungsmittels ausgezeichnete und unerwartet hohe Temperatur-Leistungsfähigkeit verleiht.

**[0008]** Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Haftklebers, der ein Acrylpolymer, das mit einem Kautschukmacromer, vorzugsweise einem Ethylen-Butylen-Macromer, gepfropft ist, umfasst, wobei das Macromer im wesentlichen von Metall oder starker Säure frei ist. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht des zur Herstellung des Klebers verwendeten Macromers im Bereich von etwa 2.000 bis etwa 10.000. Das Verfahren umfasst Umsetzen einer Acrylpolymerkomponente mit einer Kautschuk-Macromerkomponente, wobei die Macromerkomponente im wesentlichen frei von Katalysator, der zur Herstellung der Makrokomponente verwendet wurde, ist.

**[0009]** Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung richtet sich auf Kleberartikel, z.B. Industriebänder, Transferfilme und dgl., die ein Haftkleber-Hybridpolymer umfassen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Hybridpolymer ein Ethylen-Butylen-Macromer, 2-Ethylhexylacrylat oder ein ähnliches Acrylmonomer mit niedriger Tg, Methylacrylat oder ein ähnliches Monomer mit hoher Tg und vorzugsweise ein Hydroxy-funktionelles Monomer, z.B. Hydroxyethylacrylat.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0010]** Der hierin verwendete Ausdruck "Haftkleber" bezieht sich auf ein viskoelastisches Material, das bei Anwendung von leichtem Druck sofort an den meisten Substraten klebt und permanent klebrig bleibt. Ein Polymer ist ein Haftkleber im Rahmen der Bedeutung des hierin verwendeten Ausdrucks, wenn es die Eigenschaften eines Haftklebers per se besitzt, oder im Gemisch mit Klebrigmachern, Weichmachern oder anderen Additiven als Haftkleber fungiert.

**[0011]** Das klebende Polymer bzw. Kleberpolymer der Erfindung ist ein Kautschuk-Acryl-Hybridpolymer, das eine Acrylpolymerhauptkette, gepfropft mit Kautschuk-Macromeren, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Ethylen-Butylen-Macromere, Ethylen-Propylen-Macromere und Ethylen-Butylen-Propylen-Macromere, umfasst. Im allgemeinen werden die Hybridpolymere hergestellt, indem Alkylacrylatester-Monomere in Gegenwart eines Macromers, das eine reaktive Acryl- oder Methacrylendgruppe enthält, copolymerisiert werden. Dies führt zu einem Copolymer des Kamm-Typs, das eine Acrylhauptkette und Macromerseitenketten hat.

**[0012]** Spezifischer ausgedrückt, die Acrylpolymer-Hauptkette, die zur Verwendung bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen wird, wird aus Acrylmonomeren aus einem oder mehreren Alkylacrylaten mit niedriger Tg gebildet. Monomere mit niedriger Übergangstemperatur sind solche, die eine Tg von kleiner als etwa 0°C haben. Bevorzugte Alkylacrylate, die bei der Durchführung der Erfindung verwendet werden können, haben bis zu etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 10 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe. Alkylacrylate zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen Butylacrylat, Amylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylate, Isomere derselben und Kombinationen derselben. Ein bevorzugtes Alkylacrylat zur Verwendung bei der Durchführung der Erfindung ist 2-Ethylhexylacrylat.

**[0013]** Das zur Herstellung des Acrylhauptkettenpolymers verwendete Monomersystem sollte lediglich auf Alkylacrylatester-Monomeren mit niedriger Tg basieren, wird aber vorzugsweise durch Einschluss von Monomeren und/oder funktionellen Comonomeren mit hoher Tg, insbesondere Carboxy-enthaltenden funktionellen Monomeren und/oder noch bevorzugter Hydroxy-enthaltenden funktionellen Monomeren modifiziert.

**[0014]** Monomerkomponenten mit hoher Tg, die vorliegen können und in einigen Ausführungsformen vorteilhafterweise vorliegen, umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, Isobutylmethylacrylat und/oder Vinylacetat. Die Monomere mit hoher Tg können in einer Gesamtmenge von bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, noch bevorzugter von etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridpolymers, vorliegen.

**[0015]** Das Acrylhauptketten-Polymer kann auch ein funktionelles Monomer oder mehrere funktionelle Monomere umfassen. Bevorzugt sind Carboxy- und/oder Hydroxyfunktionelle Monomere.

**[0016]** Carboxy-funktionelle Monomere werden typischerweise in einer Menge von bis zu etwa 7 Gew.-%, typischerweise von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, im Hybridpolymer vorhanden sein. Verwendbare Carbonsäuren enthalten vorzugsweise etwa 3 bis etwa 5 Kohlenstoffatome und umfassen u.a. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und dergleichen. Acrylsäure, Methacrylsäure

und Gemische davon sind bevorzugt.

**[0017]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Acrylhauptkette Hydroxy-funktionelle Monomere, z.B. Hydroxylalkyl(meth)acrylatester, und Acrylpolymer, die zur Bildung der Hauptkette der Erfindung verwendet werden, sind vorzugsweise Acrylsäureester/Hydroxy(meth)alkylester-Copolymere. Spezifische Beispiele für Hydroxy-funktionelle Monomere umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Hydroxy-funktionelle Monomere werden im allgemeinen in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10 %, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 7 %, verwendet.

**[0018]** Es können andere Comonomere verwendet werden, um die Tg des Acrylpolymer zu modifizieren, um die Adhäsion an verschiedenen Oberflächen zu verstärken und/oder um die Hochtemperaturschereigenschaften weiter zu verstärken. Solche Comonomere umfassen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Alkyl(meth)acrylamide, z.B. t-Octylacrylamid, Cyanoethylacrylate, Diacetonacrylamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylformamid, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether.

**[0019]** Die Monomerverhältnisse des Acrylpolymer werden so eingestellt, dass das Hauptkettenpolymer eine Glasübergangstemperatur von kleiner als etwa  $-10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-60^{\circ}\text{C}$  hat.

**[0020]** Die Macromere, die zur Herstellung der Pfropfcopolymere verwendet werden können, haben eine Glasübergangstemperatur von etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  oder weniger, vorzugsweise etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-70^{\circ}\text{C}$ , wie sie durch Differentialscanningkalometrie (DSC) bestimmt wird, und liegen vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% des Hybridpolymers vor. Solche Macromere sind von Kraton Polymers Company im Handel erhältlich. Während das Molekulargewicht des Macromers im Bereich von etwa 2.000 bis etwa 30.000 liegen kann, werden Macromere zur Verwendung bei der Durchführung der Erfindung vorzugsweise einen Molekulargewichtsbereich von etwa 2.000 bis etwa 10.000, wie er durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wird, haben.

**[0021]** Herkömmlicherweise können gesättigte Kautschukmacromere durch eine Reihe gut bekannter Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren involviert eine anionische Polymerisation unter Herstellung eines Hydroxyl-terminierten konjugierten Dienpolymers, das z.B. aus 1,3-Butadien- und/oder Isopren-Monomer gebildet wird, wie es im US-Patent Nr. 5,625,005 beschrieben ist, dessen Offenbarung hier durch Referenz aufgenommen wird. Eine Reduktion von mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 95 %, der Unsattheit in dem Monool mit niedrigem Molekulargewicht kann durch katalytische Hydrierung erreicht werden, wie es in den US-Patenten Nrn. Re. 27,145 und 4,970,254 gelehrt wird, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen werden. Geeignete gesättigte Kautschukmonoole sind von Karton Polymers Company verfügbar. Kaaton<sup>®</sup>L 1203 ist eine bevorzugte Qualität. In der Endstufe wird die Hydroxylterminierung unter Bildung einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe durch irgendeines einer Reihe gut bekannter Verfahren umgesetzt. Diese umfassen Veresterung oder Umesterung unter Verwendung eines eine starke Säure oder Metall enthaltenden Katalysators (z.B. Verbindungen von Ti, Sn und dgl.), durch Reaktion mit einem Säurechlorid oder über eine Urethanreaktion, die einen Metallkatalysator verwendet, wie es im US-Patent Nr. 5,625,005 beschrieben wird.

**[0022]** Es wurde nun festgestellt, dass ein Metall- oder Säure-Rückstand, der in dem Macromer vorliegt, das zur Herstellung von Klebern auf Kautschuk-Acryl-Hybrid-Polymerbasis verwendet wird, insbesondere solchen, die Hydroxylfunktionen enthaltende Polymere enthalten, die Klebereigenschaft nachteilig beeinflussen kann. Obgleich bestimmte niedrige Level an Metall oder Säure für bestimmte Anwendungen verwendet werden können, ist es vorteilhaft, dass die Macromere im wesentlichen von dem Katalysator, der bei der Polymerisation derselben verwendet wird, frei sind. Der Ausdruck, im wesentlichen frei, wie er hier verwendet wird, bedeutet, dass ein beliebiger Katalysatorrückstand, der, wenn überhaupt, im polymerisierten Macromer zurückbleibt, keine Probleme bei der Herstellung des Hybridpolymers verursachen wird. Eine Entfernung des Katalysatorrückstands kann in einfacher Weise durch auf dem Fachgebiet gut bekannte Verfahren erreicht werden.

**[0023]** Das Hybridpolymer der Erfindung kann durch herkömmliche Polymerisationsverfahren, die dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig sind, hergestellt werden. Diese Verfahren umfassen, ohne Beschränkung, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation und Massepolymerisation. Die Pfropfcopolymere werden in Lösung durch herkömmliche Radikaltechniken unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches synthetisiert. Das Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise Ethylacetat, Hexan und/oder Heptan und Toluol, verleiht die Löslichkeit, die für ein gutes Beschichtungsverhalten bei geringeren und hohen Beschichtungsgewichten erforderlich ist. Bei der Durchführung der Erfindung kann es vorteilhaft sein, den Restmonomergehalt nach der Polymerisation zu verringern, wobei Verfahren verwendet werden, die bekannt und auf dem Fachgebiet gängig sind.

**[0024]** Die bevorzugten Kleberzusammensetzungen werden vorzugsweise unter Verwendung eines chemischen Vernetzungsmittels vernetzt. Obgleich die Verwendung von Aluminium- und Titan-Vernetzungsmitteln in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden kann, wurde festgestellt, dass die Verwendung eines Titan-enthaltenden Metallalkoxy-Vernetzungsmittels für eine Hochtemperaturleistungsfähigkeit notwendig ist und für Hydroxyalkyl(meth)acrylatester das bevorzugte Vernetzungsmittel ist. Die Verwendung eines Titan-Vernetzungsmittels verleiht dem Endprodukt eine gelbliche Farbe, was für viele Anwendungen von geringer Bedeutung ist. Das Vernetzungsmittel wird typischerweise in einer Menge von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% des Hybridpolymers zugesetzt.

**[0025]** Die Kleberzusammensetzungen der Erfindung werden vorzugsweise klebrig gemacht. Es wird davon ausgegangen, dass die Acryl- und Kautschukkomponenten des Hybridpolymers im festen Zustand eine Struktur mit getrennter Mikrophase bilden. Eine Bestätigung dafür ist das Auftreten von zwei verschiedenen Tgs im Temperaturspektrum der viskoelastischen Eigenschaften, die jeder Komponente entspricht. Klebrigmachende Harze, die in diesen Zusammensetzungen einsetzbar sind, sind mit der Kautschukmacromerphase kompatibel. Klebrigmacher, die mit der Acrylphase kompatibel sind, können natürlich mit einem beliebigen Acrylpolymer verwendet werden, und das Hybridpolymer der Erfindung ist keine Ausnahme. Allerdings leiten sich solche Klebrigmacher typischerweise von natürlichem Harz ab und sind mit schlechten Alterungscharakteristika behaftet. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, diese Probleme zu überwinden. So sind die bevorzugten Klebrigmacher synthetische Kohlenwasserstoffharze, die aus Erdöl abgeleitet sind. Nicht-limitierende Beispiele für mit der Kautschukphase assoziierenden Harze umfassen von aliphatischem Olefin abgeleitete Harze, z.B. die, die von Goodyear unter der Marke Wingtack<sup>®</sup> erhältlich sind, und die Escorez<sup>®</sup> 1300-Serie von Exxon. Ein übliches klebrigmachendes C<sub>5</sub>-Harz in dieser Klasse ist ein Dien-Olefin-Copolymer von Piperylen und 2-Methyl-2-buten mit einem Erweichungspunkt von etwa 95°C. Dieses Harz ist im Handel unter der Handelsbezeichnung Wingtack 95 erhältlich. Die Harze haben normalerweise Ring- und Kugel-Erweichungspunkte, bestimmt durch das ASTM-Verfahren E28, zwischen etwa 20°C und 150°C. Verwendbar sind auch Harze, die von C<sub>9</sub>-aromatischem/aliphatischem Olefin abgeleitet sind und von Exxon in der Escorez 2000-Serie verfügbar sind. Hydrierte Kohlenwasserstoffharze sind speziell einsetzbar, wenn die Langzeitbeständigkeit gegenüber Oxidation und Ultraviolettlichtstrahlung erforderlich ist. Diese hydrierten Harze umfassen solche Harze, wie die Escorez 5000-Serien hydrierter cycloaliphatischer Harze von Exxon, hydrierte C<sub>9</sub>- und/oder C<sub>5</sub>-Harze, z.B. Arkon<sup>®</sup> P-Serie von Harzen von Arakawa Chemical, hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffharze, z.B. Regalrez<sup>®</sup> 1018, 1085 und die Regalite<sup>®</sup>-R-Serien an Harzen von Hercules Specialty Chemicals. Andere nützliche Harze umfassen hydrierte Polyterpene, z.B. Clearon<sup>®</sup> P-105, P-115 und P-125 von Yasuhara Yushi Kogyo Company, Japan.

**[0026]** Die klebrigmachenden Harze werden normalerweise in einer Konzentration von 5 bis 50 Gew.-% der Kleberzusammensetzung und vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 10 bis 40 Gew.-% der Kleberzusammensetzung vorliegen.

**[0027]** Der formulierte Kleber kann auch Exzipientien, Verdünnungsmittel, Weichmacher, Plastifizierungsmittel, Antioxidanzien, Mittel gegen Reizwirkung, Trübungsmittel, Füllstoffe, z.B. Ton und Siliciumdioxid, Pigmente und Gemische davon, Konservierungsmittel, wie auch andere Komponenten oder Additive umfassen.

**[0028]** Die Haftkleber der vorliegenden Erfindung können vorteilhafterweise bei der Herstellung von Kleberartikeln, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Industrieklebebänder und Transferfilme, verwendet werden. Die Kleberartikel können über einen weiten Temperaturbereich nützlich sein, haben verbesserte UV-Beständigkeit und kleben an einer Vielzahl von Substraten, einschließlich Oberflächen mit geringer Energie, z.B. Polyolefinen, beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, Polyvinylfluorid, Ethylenvinylacetat, Acetal, Polystyrol, pulverbeschichtete Anstriche, und dgl. Einseitige und doppelseitige Klebebänder, wie auch gestützte und ungestützte freie Filme, werden von der Erfindung mit umfasst. Ebenfalls mit umfasst werden, ohne Beschränkung, Etiketten, Abziehbilder, Namensschilder, dekorative und reflektierende Materialien, wiederverschließbare Verschlüsse, Diebstahlprävention und fälschungssichere Vorrichtungen.

**[0029]** In einer Ausführungsform umfasst der Kleberartikel einen Kleber, der auf mindestens eine Hauptoberfläche eines Trägers, der eine erste und zweite Hauptoberfläche hat, aufgetragen ist. Nützliche Stützsubstrate umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Schaumstoff, Metall, Stoff und verschiedene Polymerfilme, z.B. Polypropylen, Polyamid und Polyester. Der Kleber kann an einer oder beiden Oberflächen des Trägers vorhanden sein. Wenn der Kleber auf beide Oberflächen des Trägers aufgetragen ist, kann der Kleber auf jeder Oberfläche gleich oder unterschiedlich sein.

## BEISPIELE

**[0030]** In den folgenden Beispielen werden die folgenden Klebertestverfahren verwendet.

## Herstellung von Beschichtungen

**[0031]** Die Kleberlösungen wurden auf ein Silikon-beschichtetes Trennpapier gegossen, für 15 min luftgetrocknet, dann für 3 min bei 250°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Filme wurden dann auf einen Trägerfilm laminiert und über Nacht bei 22°C und 50% relativer Feuchtigkeit konditioniert. Wenn nichts Anderes angegeben ist, war die Dicke des getrockneten Kleberfilms 1 mil (25 µm), und der Trägerfilm war ein 2 mil-Polyesterfilm.

## Abschäladhäsion bzw. Ablöseadhäsion

**[0032]** Die Abschäladhäsion bei 180° zwischen dem Träger und dem anhaftenden Teststück wurde nach dem Testverfahren Nr. 1 von Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), Northbrook, Illinois, das wie folgt angepasst war, gemessen. Die Ablösefestigkeit bzw. die Abschälfestigkeit wurde gemessen, nachdem eine Stainless Steel-(SS)-Platte für 20 min oder wie es anders angezeigt wurde, bestrichen wurde. Der Versuch wurde auch an Platten bzw. Proben aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durchgeführt. Wenn nichts Anderes angegeben ist, wurde der gesamte Versuch bei 22°C und 50 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt.

## Scherhaltekraft

**[0033]** Die Scherhaltekraft wurde gemäß dem PSTC-Test-Verfahren Nr. 7, das wie folgt angepasst worden war, gemessen. Die Haltekraft wurde unter einer Scherbelastung von 1 kg auf einer 0,5 inch × 1 inch-Fläche durchgeführt, wobei diese nach Bestreichen der Testplatte für 15 min angewendet wurde. Der Testversuch wurde auch an Platten bzw. Proben aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durchgeführt. Wenn nichts Anderes angegeben ist, wurde das gesamte Testen bei 22°C und 50 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt.

**[0034]** Temperatur des Versagens der Scheradhäsion (= shear adhesion failure temperature (SAFT)).

**[0035]** Die SAFT-Messung wurde durchgeführt, indem eine gebundene Testprobe mit 1 inch × 1 inch in einen Ofen mit 140°F unter einer Scherlast von 1 kg gelegt wurde. (15 Minuten Bestreichen und dann bei Raumtemperatur belassen, bevor eine Last angewendet wird.) Die Ofentemperatur wurde dann in 10°F-Schritten alle 10 Minuten erhöht und die Temperatur, bei der die Bindung versagte, wurde aufgezeichnet.

## Beispiel 1

**[0036]** Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Hybridpolymerlösung unter Verwendung eines Methacrylat-terminierten Macromers, das im wesentlichen frei von starke Säure- oder Metallkatalysatoren war. Das Molekulargewichtsmittel des Macromer wurden durch GPC, bezogen auf Polystyrolstandards, mit  $M_n = 6600$ ,  $M_w = 7200$  Dalton bestimmt.

**[0037]** Ein Anfangsbeschickungsgemisch, das 59,73 g 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA), 22,72 g Ethylen-Butylen-Macromer, 17,05 g Methylacrylat (MA), 5,67 g 2-Hydroxyethylacrylat (2-HEA), 55,0 g Ethylacrylat (EtOAc), 64,19 g Hexane (eine Standardmischisomer-Qualität) und 0,28 g Azobis(isobutyronitril) (AIBN) enthielt, wurde hergestellt und in einen 3 Liter-Vierhalsrundkolben, der mit einem Stainless Steel-Röhren, Thermometer, Kühler, Wasserbad und Trichtern zur langsamen Zugabe ausgestattet war, gegeben. Die Anfangsbeschickung wurde unter Röhren zum Rückfluss erhitzt. Nach 10 Minuten unter Rückfluss werden ein Monomergemisch, das 229,0 g 2-EHA, 128,59 g Ethylen-Butylen-Macromer, 65,45 g MA, 21,84 g 2-HEA, 27,5 g Hexane enthielt, und ein Initiatorgemisch, das 236,5 g EtOAc, 55,0 g Hexane, 1,38 g AIBN enthielt, gleichzeitig, getrennt und gleichmäßig über einen Zeitraum von 2 Stunden bzw. 3 Stunden zugesetzt. Am Ende der Zugaben wurde der Kolbeninhalt für weitere 2 Stunden unter Rückfluss gehalten. Als Nächstes wurden die restlichen Monomeren unter Verwendung eines Initiators mit kurzer Halbwertszeit, der über einen Zeitraum von 1 Stunde zugesetzt wurde, verbraucht, und die Lösung wurde für eine weitere Stunde unter Rückfluss gehalten. Dann wurde ein Verdünnungsmittel, das aus 183,3 g Toluol bestand, langsam zu dem Reaktorinhalt gegeben, während die Inhalte auf Raumtemperatur gekühlt wurden. Die Polymerlösung behielt während der Reaktion eine fluide Viskosität bei und zeigte keine Tendenz, den Reaktorrührschaft hoch zu steigen.

**[0038]** Die Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 42,7 % und eine Brookfield-Viskosität von 2.500

mPa.s. Die Molekulargewichtsmittelwerte, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, waren  $M_w = 560.000$  und  $M_n = 34.000$ .

## Beispiele 2 und 3

**[0039]** Da festgestellt wurde, dass eine Verwendung eines starken Säurekatalysators oder eines Metallkatalysators, der zur Herstellung des Macromers verwendet wurde, nachteilige Wirkungen hat, wurden Experimente durchgeführt, um die Wirkung von starken Säurekatalysatoren auf das Polymerisationsverfahren zu untersuchen (Beispiel 2) und um die Wirkung von Metallkatalysatoren auf das Polymerisationsverfahren zu untersuchen (Beispiel 3).

## Beispiel 2

**[0040]** Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine Reihe von Polymeren hergestellt. Das zur Herstellung dieser Reihe verwendete Macromer enthält p-Toluolsulfonsäure (p-TSA) in einem Bereich von Konzentrationen. Die nachteilige Wirkung höherer Konzentrationen an p-TSA ist in Tabelle 1 beschrieben. Bei höheren Konzentrationen an Säure nimmt die Viskosität der Verfahrenslösung infolge der Netzwerkbildung im Polymer dramatisch zu. Dies führt letztlich zur Gelbildung und zu einem unbrauchbaren Produkt. Das Problem wird zunächst als Tendenz der Lösung, am Rührschaft hochzusteigen, erkannt. Dieses Phänomen ist als der Weissenberg-Effekt bekannt. Es führt zu einem schlechten Mischen und zur Erhöhung des Drehmoments mit dem Resultat, dass zusätzliche Kraft erforderlich ist, um ein Rühren aufrechtzuerhalten. In einem extremen Fall kann es die Schaftlager und die Dichtung stören. Das resultierende Polymer, wenn es nicht geliert ist, weist ein schlechtes Fließvermögen und eine schlechte Egalisierung während des Verfahrens des Kleberauftrags auf.

Tabelle 1

p-TSA (ppm)	75	150	300	500
Beobachtung	fluide Viskosität, kein Aufsteigen am Schaft	fluide Viskosität, minimales Aufsteigen am Schaft	erhöhte Viskosität, aber noch fluid, moderates Hochsteigen am Schaft	hohe Viskosität, die zu Gelbildung führt

## Beispiel 3

**[0041]** Polymerlösungen wurden entsprechend Beispiel 1 hergestellt. Das zur Herstellung dieser Polymeren verwendete Macromer enthielt Zinn in einem Bereich von Konzentrationen. Die nachteilige Wirkung höherer Zinnkonzentrationen ist in Tabelle 2 beschrieben.

Tabelle 2

Sn (ppm)	100	150	300
Beobachtung	Fluide Viskosität. Kein Hochsteigen am Schaft	Erhöhte Viskosität. Deutliches Hochsteigen am Schaft.	Hohe Viskosität. Starkes Hochsteigen am Schaft. Gelbildung.

## Beispiel 4

**[0042]** Es wurden Polymerlösungen gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei eine äquimolare Konzentration von Hydroxypropylmethacrylat für HEA-Monomer eingesetzt wurde. Das zur Herstellung dieser Polymeren verwendete Macromer enthielt Zinn in einem Konzentrationsbereich, wie er in Tabelle 3 angegeben ist. Die Resultate zeigen, dass eine höhere Zinnkonzentration mit diesem Monomer toleriert werden kann, ohne dass Probleme im Polymerisationsverfahren verursacht werden.

Tabelle 3

Sn (ppm)	120	230
Beobachtung	Fluide Viskosität. Kein Hochsteigen am Schaft	Leicht erhöhte Viskosität, aber kein Hochsteigen am Schaft.

Beispiel 5

**[0043]** Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Polymeren mit und ohne Acrylcomonomer mit hoher Tg. Es wurden zwei Serien von Hybridpolymere nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt, allerdings mit der Ausnahme, dass das Verdünnungslösungsmittel Ethylacetat war. In der zweiten Serie wurde Acrylsäure (AA) für HEA eingesetzt. Das experimentelle Konzept untersucht die Verwendung von Monomer mit hoher Tg, die Macromerkonzentration und die Effekte von Hydroxyl- gegen Carboxyl-Funktionalität. Die Resultate sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Zusammensetzung										
% 2-EHA	80	55	25	50	52,5	80	55	25	50	52,5
% EB Kautschuk	15	40	40	15	27,5	15	40	40	15	27,5
% MA	0	0	30	30	15	0	0	30	30	15
% AA	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
% HEA	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
Eigenschaften										
Feststoffe, %	42,6	42,1	38,6	40,1	40,8	42,5	42,1	39,6	40,2	42,6
Viskosität, Pa.s	1,6	2,4	13	>200	12	9,0	1,1	8,2	16,2	13,3
Mw x 10 <sup>-5</sup>	3,2	3,9	15	5,2	5,2	3,5	3,2	4,7	5,0	4,2
Mn x 10 <sup>-4</sup>	2,6	2,5	2,8	3,2	3,1	2,5	2,4	2,4	3,0	2,8

**[0044]** Alle Zusammensetzungen des Konzepts konnten durch dieses Verfahren hergestellt werden, obgleich die Viskosität in einem Fall, Polymerlösung D, sehr hoch war. Um die Kontrolle der Viskosität zu unterstützen, wird die Verdünnung vorzugsweise mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder einem aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, anstelle von Ethylacetat bevorzugt. Die Molekulargewichte, wie sie durch GPC bestimmt wurden, sind alle hoch.

Beispiel 6

**[0045]** Dieses Beispiel beschreibt den Test auf die Kleberleistungsfähigkeit der Polymere, die in Beispiel 5 hergestellt wurden. Die Beispiele wurden nach den oben beschriebenen Verfahren getestet. Die Resultate sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Adhäsion an SS										
Ablösung, oz/in	50	32	48	50	57	15	17	27	33	41
Scherung, h	0,3	0,4	41	154	6	0	0	2	55	1
Adhäsion an HDPE										
Ablösung, oz/in.	17	13	10	8	9	16	17	8	3	14
Scherung, h	0,2	0,2	13	96	5	0	0	2	28	1

**[0046]** Die Resultate beweisen, dass in Abwesenheit des Monomers mit hoher Tg, Methylacrylat, eine sehr schlechte Scherhaltekraft erreicht wird.

## Beispiel 7

**[0047]** Dieses Beispiel zeigt den Effekt des Zusetzens eines Titan-Vernetzungsmittels zu den Polymerlösungen von Beispiel 5. Die Beispiele D und I wurden weggelassen, da sie bereits eine gute Adhäsionsfestigkeit aufweisen. Eine Lösung, die aus 12,3 g Isopropylalkohol, 15,3 g 2,4-Pentandion und 2,4 g Tyzor® GBA (erhältlich von DuPont Company, Wilmington, Delaware) bestand, wurde hergestellt. Tyzor GBA ist eine 75%ige Lösung von Bis(2,4-pentandionat-0,0')bis(2-propanolato)-titan in Alkohol. Die Vernetzungsmittellösung wurde bei den angegebenen Konzentrationen (Gewicht pro Polymergewicht) in die Polymerlösungen gerührt und die adhäsive Leistungsfähigkeit bzw. Adhäsionsleistungsfähigkeit wurde gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen 6 und 7 angegeben.

Tabelle 6

	A	B	C	D
aktives Vernetzungsmittel, %	0,375	0,375	0,075	0,15
Adhäsion an SS				
Ablösung, oz/in.	47	31	46	62
Scherung, h	5	2	41	34
Adhäsion an HDPE				
Ablösung, oz/in.	13	15	14	7
Scherung, h	3,5	1,5	21	20

Tabelle 7

	F	G	H	J
aktives Vernetzungsmittel, %	0,9	0,9	0,6	0,6
Adhäsion an SS				
Ablösung, oz/in.	5	6	25	22
Scherung, h	5	3	55	86
Adhäsion an HDPE				
Ablösung, oz/in.	2	2	7	6
Scherung, h	3	2	24	31

**[0048]** Dies beweist, dass das Titanvernetzungsmittel die Kohäsionsfestigkeit wirksam erhöht, dass es aber für eine hohe Kohäsionsfestigkeit notwendig ist, dass das Monomer mit hoher Tg in der Polymerzusammensetzung vorliegt (vergleiche Proben C und E mit A und B, und Proben H und J mit F und G). Während zwischen Adhäsion und Kohäsion eine Einbuße nach Zusatz eines Vernetzungsmittels zu erwarten ist, kann man erkennen, dass die Ablösefestigkeit der Hydroxyfunktionellen Polymere F und G, selbst an Stainless Steel, stark reduziert wird.

## Beispiel 8

**[0049]** Dieses Beispiel zeigt die Kompatibilität von klebrigmachenden Kohlenwasserstoffharzen mit den Polymeren von Beispiel 5. Die klebrigmachenden Harze wurden in den Polymerlösungen bei hoher Beladung gelöst (60 Teile Klebrigmacher auf 100 Teile Polymer auf Trockengewichtsbasis). Die Lösungen wurden auf Glasplatten gegossen, getrocknet und visuell auf Klarheit untersucht. Die, die klar waren, wurden als kompatibel beurteilt. Die in diesem Experiment verwendeten Klebrigmacher waren Wingtack®95, ein C<sub>5</sub>-Harz, das von Goodyear Company erhältlich ist, und Scorez® 2596, ein aromatisch/aliphatisches Harz, das von ExxonMobile erhältlich ist. Die Resultate, die mit C für kompatibel und I für inkompatibel bezeichnet sind, sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Polymer	Wingtack 95	Escorez 2596
A	I	I
B	I	I
C	I	I
D	I	I
E	C	C
F	I	I
G	I	I
H	C	C
I	C	C
J	C	C

**[0050]** Diese Resultate zeigen, dass die weniger polaren, Hydroxy-funktionellen Polymere eine breitere Kompatibilität als die Carboxy-funktionellen Materialien haben. Sie zeigen auch unerwarteterweise, dass die Hydroxy-funktionellen Polymere, die das Monomer mit hoher Tg enthalten, Methylacrylat, d.h. die Proben N, I und J, kompatibel sind, wohingegen solche ohne, nämlich F und G, inkompatibel sind.

Beispiel 9

**[0051]** Dieses Beispiel zeigt den Effekt einer Formulierung mit einem klebrigmachenden aliphatischen C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffharz auf die Kleberleistungsfähigkeit. Es wurde eine Reihe von Gemischen mit steigender Konzentration an Klebrigmacher hergestellt. Zu 100 Teilen Polymer J wurden, auf Trockengewichtsbasis, 10, 20 und 40 Teile Wingtack 95, 0,8 Teile Tyzor GBA und 0,5 Teile Irganox<sup>®</sup> 1010 (ein Antioxidans, verkauft von Ciba Specialty Chemicals) in Lösung gemischt. Die Kleberleistungsfähigkeit wurde nach den Verfahren von Beispiel 6 gemessen. Ein Vergleich wird mit zwei Acrylpolymeren, DURO-TAK<sup>®</sup> 72-8746 (als A bezeichnet) und DURO-TAK 80-1105 (als B bezeichnet), verkauft von National Starch and Chemical Company, formuliert mit 15 und 40 Teilen Harzsäureester als Klebrigmacher pro 100 Teile Polymer, durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

	Acryl	Acryl	Hybrid-Polymer J			
	A	B				
	15	40	0	10	20	40
Adhäsion an SS						
Ablösung, oz/in.	58	66	22	32	48	94
Scherung, h	146	4	86	>142	62	38
SAFT, °F	165	165	n.m.	n.m.	n.m.	200
Adhäsion an HDPE						
Ablösung, oz/in.	14	38	6	18	27	55
Scherung, h	82	4	41	15	18	13

n.m. = nicht gemessen

**[0052]** Die Resultate zeigen, dass das Hybridpolymer eine ausgezeichnete Reaktion auf einen Klebrigmacher macht, was zu einer wesentlichen Erhöhung der Ablösefestigkeit auf Stainless Steel und speziell an dem Sub-

strat HDPE- mit niedriger Oberflächenenergie führt. Das Hybrid ps a der vorliegenden Erfindung hat eine viel höhere Kohäsionsfestigkeit als das Acryl bei hoher Beladung mit Klebrigmacher und liefert daher ein überlegenes Gleichgewicht an Eigenschaften. Unerwarteter Weise ist die Wärmebeständigkeit, die durch SAFT gemessen wird, für das Hybrid ps a deutlich höher, wodurch eine hohe Acrylkohäsion mit viel niedrigerer Klebrigmacherbeladung erhalten wird.

## Beispiel 10

**[0053]** Dieses Beispiel zeigt den Effekt der Formulierung mit hydrierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen als klebrigmachende Harze auf die Adhäsionsleistungsfähigkeit. Es wurden Gemische, wie es in Beispiel 8 beschrieben ist, unter Verwendung von 40 Teilen Escorez 5415 und 40 Teilen Escorez 5600 pro 100 Teile Polymer J hergestellt. Das Vernetzungsmittel war Tyzor GBA mit 1,2 Teilen pro 100 Teile Polymer. Escorez 5415 ist ein hydriertes cycloaliphatisches Harz mit einem Ring- und Kugel-Erweichungspunkt von 118°C. Escorez 5600 ist ein hydriertes aromatisches, modifiziertes cycloaliphatisches Harz mit einem Ring- und Kugelerweichungspunkt von 103°C. Beide Kleber ergaben einen klaren Film, was Kompatibilität mit dem Polymer anzeigt. Die Kleberleistungsfähigkeit wurde entsprechend den Verfahren in Beispiel 6 unter Verwendung einer 2 mil dicken Beschichtung aus Kleber gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 10 gezeigt. Zum Vergleich sind Resultate für Wingtack 95 unter denselben Formulierungsparametern und denselben Testbedingungen gezeigt.

Tabelle 10

	Wingtack 95	Escorez 5415	Escorez 5600
Adhäsion an SS			
Ablösung, oz/in.	137	70	78
SAFT, °F	230	255	290
Adhäsion an HDPE			
Ablösung, oz/in.	62	52	42

**[0054]** Die Resultate zeigen, dass das Hybridpolymer mit hydrierten cycloaliphatischen Harzen kompatibel ist, und dass diese Harze zusätzliche Wärmebeständigkeit mit nur geringen Verlusten bei der Ablösefestigkeit auf dem Substrat mit niedriger Energie, HDPE, verleihen.

## Beispiel 11

**[0055]** Dieses Beispiel vergleicht ein Titan- mit einem Aluminium-Vernetzungsmittel. Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Polymerlösung hergestellt und mit 40 % Wingtack 95 und 0,8 % Tyzor GBA (75 % aktiv), ausgedrückt als Gewicht pro Gewicht trockenes Polymer, formuliert. Eine zweite Lösung wurde entsprechend hergestellt, außer dass Tyzor durch eine äquivalente Konzentration (0,7 %) Aluminiumtris(acetylacetonat) ersetzt wurde. Die Kleber wurden dann aufgetragen und nach den oben beschriebenen Verfahren getestet. Die Resultate sind in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11

Vernetzungsmittel	Tyzor GBA	Al (ac.ac.) <sub>3</sub>		
aktive Konzentration, Gew.-%	0,6	0,7	1,0	1,2
Adhäsion an SS				
Ablösung, oz/in.	91	120	104	83
Scherung, h	34,8	4,0	4,3	5,0

**[0056]** Die Tests zeigten, dass das Aluminiumvernetzungsmittel im Vergleich zu Titan bei der Entwicklung von Kohäsionsfestigkeit unwirksam ist. Um die Überlegenheit eines Titan-Vernetzungsmittels in der vorliegenden Erfindung zu bestätigen, wurden zwei weitere Proben mit erhöhter Aluminiumkonzentration hergestellt und getestet. Die Resultate, die in der obigen Tabelle gezeigt sind, zeigen, dass eine Erhöhung der Aluminiumkon-

zentration einen geringen positiven Effekt auf die Scherfestigkeit hat, die Ablöseadhäsion aber reduziert.

## Beispiel 12

**[0057]** Dieses Beispiel zeigt den Effekt sowohl von Hydroxyl- als auch von Carboxyl-Funktionalität im Polymer. Nach Beispiel 1 wurde eine Polymerlösung hergestellt, wobei 4 Gew.-% HEA und 1 Gew.-% AA für die 5 Gew.-% HEA, die im Beispiel-Polymer gefunden wurden, eingesetzt wurden. Dieses wurde als Polymer K bezeichnet. Eine zweite Polymerlösung, die als L bezeichnet wurde, wurde mit 0,15 Gew.-% Glycidylmethacrylat als zusätzliche Komponente hergestellt. Die Kleberleistungsfähigkeit dieser Polymerer, die ohne zusätzliche Formulierung bei einer trockenen Beschichtungsdicke von 2 mil getestet wurden, ist in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12

	Polymer K	Polymer L
Adhäsion an SS		
Ablösung, oz/in.	74	94
Scherung, h	25	22
SAFT, °F	150	150
Adhäsion an HDPE		
Ablösung, oz/in.	38	41

**[0058]** Beide Polymere K und L zeigten ausgezeichnete Leistungsfähigkeit für ein nicht formuliertes Grundpolymer. Insbesondere die hohe Kohäsion und Wärmebeständigkeit zeigen einen weiteren Formulierungsbe- reich zum Akzeptieren von zusätzlichem Klebrigmacher und/oder zur Reduktion der Vernetzungsmittel-Kon- zentration. Siehe Beispiel 13.

## Beispiel 13

**[0059]** Dieses Beispiel zeigt, dass ein Polymer mit kombinierter Hydroxyl- und Carboxyl-Funktionalität formu- liert werden kann, um eine wesentlich verbesserte Wärmebeständigkeit zu erhalten, während ein hoher Level an Ablöseadhäsion beibehalten wird. Das Beispiel beweist weiter, dass in diesem Fall auch ein Aluminiumver- netzungsmittel verwendet werden kann. Die Polymerlösungen wurden mit Wingtack 95 als klebrigmachendes Harz und Vernetzungsmittel, wie in Tabelle 13 angegeben, formuliert. Die Gewichte sind auf das Gewicht des Polymerfeststoffgehalts bezogen angegeben. Die Kleberbeschichtungsdicke war 2 mil.

Tabelle 13

Polymer	Beispiel 1	L	L
Vernetzungsmittel	Tyzor GBA	Tyzor GBA	Al(ac.ac.) <sub>3</sub>
aktive Konzentration, Gew.-%	0,6	0,45	0,41
Klebrigmacher, Gew.-%	40	50	50
Adhäsion an SS			
Ablösung, oz/in.	140	152	149
SAFT, °F	240	>300	280
Adhäsion an HDPE			
Ablösung, oz/in.	64	66	63

**[0060]** Diese Resultate zeigen, dass eine sehr wesentliche Zunahme bei der Wärmebeständigkeit erreicht wurde. Sie zeigen außerdem, dass mit Polymer L ein Aluminium-Vernetzungsmittel verwendet werden kann, wobei die Wärmebeständigkeit verringert wird, aber noch ein gutes Gleichgewicht an Eigenschaften beibehal- ten wird. Dies muss mit dem schlechten Resultat verglichen werden, das erhalten wird, wenn versucht wird, das Hydroxy-funktionelle Polymer von Beispiel 1 mit Aluminium zu vernetzen (siehe Beispiel 11). Die Verwen-

ung von Aluminium kann in Anwendungen wünschenswert sein, bei denen die Abwesenheit von Farbe von Bedeutung ist.

**[0061]** Es können viele Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden, ohne den Geist und den Rahmen der Erfindung zu verlassen, was dem Fachmann klar sein wird. Die hierin beschriebenen spezifischen Ausführungsformen werden nur als Beispiele angeführt, und die Erfindung wird nur durch die beigefügten Ansprüche zusammen mit dem vollem Umfang von Äquivalenten, die von solchen Ansprüchen mit umfasst werden, beschränkt.

#### Zusammenfassung

**[0062]** Haftkleber-Formulierungen, die ein Acrylpolymer, das mit einem hydrierten Kautschuk gepropft ist, umfasst. In einer Ausführungsform enthält das Polymer einen Hydroxyalkyl(meth)acrylatester, der mit einem titanhaltigen Chelatmetallalkoxyd vernetzt ist. Die Kleberformulierungen liefern eine außergewöhnliche Kombination von Adhesion an Niedrigenergie-Oberflächen und eine Kohesionsfestigkeit bei hoher Temperatur.

#### Patentansprüche

1. Haftkleber, der ein Acrylpolymer, das mit einem Kautschukmacromer gepropft ist, umfasst, wobei das Polymer mindestens ein Alkylacrylatmonomer, das etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, und mindestens ein Monomer, das eine Glasübergangstemperatur von über etwa 0°C hat, umfasst.
2. Kleber nach Anspruch 1, wobei das Macromer Poly(ethylen-butylen), Poly(ethylen-propylen) oder Poly(ethylen-butylen-propylen) umfasst.
3. Kleber nach Anspruch 1, wobei das Macromer ein Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 10.000 hat.
4. Kleber nach Anspruch 1, wobei das Macromer eine Glasübergangstemperatur von etwa -50°C bis etwa -70°C hat.
5. Kleber nach Anspruch 1, wobei das Polymer außerdem mindestens ein Hydroxy-funktionelles Monomer und/oder mindestens ein Carboxyfunktionelles Monomer umfasst.
6. Kleber nach Anspruch 5, wobei das Polymer mindestens ein Hydroxyfunktionelles Monomer umfasst.
7. Kleber nach Anspruch 5, wobei das Polymer mindestens ein Carboxyfunktionelles Monomer umfasst.
8. Kleber nach Anspruch 5, wobei das Polymer außerdem ein Glycidylmethacrylat-Monomer umfasst.
9. Kleber nach Anspruch 7, wobei das Polymer unter Verwendung eines Aluminium-Vernetzungsmittels vernetzt wurde.
10. Kleber nach Anspruch 7, wobei das Polymer auch ein Hydroxy-funktionelles Monomer umfasst.
11. Kleber nach Anspruch 9, wobei das Polymer auch ein Hydroxy-funktionelles Monomer umfasst.
12. Kleber nach Anspruch 6, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Hydroxyethylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat umfasst.
13. Kleber nach Anspruch 12, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat umfasst und außerdem Acrylsäure umfasst.
14. Kleber nach Anspruch 12, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Hydroxyethylacrylat umfasst und außerdem Acrylsäure umfasst.
15. Kleber nach Anspruch 1, der außerdem einen Klebrigmacher umfasst.
16. Kleber nach Anspruch 15, wobei der Klebrigmacher ein Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher ist.
17. Kleber nach Anspruch 16, wobei der Klebrigmacher ein hydrierter Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher

ist.

18. Haftkleber, der ein Acrylpolymer, das mit einem Kautschukmacromer gefropft ist, umfasst, wobei das Polymer mindestens ein Alkylacrylatmonomer, das etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthält, umfasst und wobei das Polymer unter Verwendung eines Titan-Vernetzungsmittels vernetzt wurde.

19. Kleber nach Anspruch 18, wobei das Macromer Poly(ethylen-butylen), Poly(ethylen-propylen) oder Poly(ethylen-butylen-propylen) umfasst.

20. Kleber nach Anspruch 18, wobei das Macromer ein Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 10.000 hat.

21. Kleber nach Anspruch 18, wobei das Macromer eine Glasübergangstemperatur von etwa -50°C bis etwa -70°C hat.

22. Kleber nach Anspruch 18, wobei das Polymer außerdem mindestens ein Monomer umfasst, das eine Glasübergangstemperatur von über etwa 0°C hat.

23. Kleber nach Anspruch 18, wobei das Polymer außerdem mindestens ein Hydroxy-funktionelles Monomer und/oder mindestens ein Carboxyfunktionelles Monomer umfasst.

24. Kleber nach Anspruch 23, wobei das Polymer ein Hydroxy-funktionelles Monomer umfasst.

25. Kleber nach Anspruch 23, wobei das Polymer ein Carboxy-funktionelles Monomer umfasst.

26. Kleber nach Anspruch 23, wobei das Polymer außerdem ein Glycidylmethacrylatmonomer umfasst.

27. Kleber nach Anspruch 24, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat umfasst.

28. Kleber nach Anspruch 27, wobei das Polymer außerdem Methylacrylat und Hydroxyethylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat umfasst.

29. Kleber nach Anspruch 28, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat umfasst, und außerdem Acrylsäure umfasst.

30. Kleber nach Anspruch 28, wobei das Polymer 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Hydroxyethylacrylat umfasst, und außerdem Acrylsäure umfasst.

31. Kleber nach Anspruch 18, der außerdem einen Klebrigmacher umfasst.

32. Kleber nach Anspruch 31, wobei der Klebrigmacher ein Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher ist.

33. Kleber nach Anspruch 32, wobei der Klebrigmacher ein hydrierter Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher ist.

34. Verfahren zur Herstellung eines Haftklebers, umfassend Umsetzen einer Acrylpolymerkomponente mit einer Kautschukmacromerkomponente, wobei die Macromerkomponente im wesentlichen frei von Katalysator ist, der zur Herstellung der Macromerkomponente verwendet wurde.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das Macromer Poly(ethylen-butylen), Poly(ethylen-propylen) oder Poly(ethylen-butylen-propylen) umfasst.

36. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das Macromer im wesentlichen frei von metallhaltigem Katalysator ist.

37. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das Macromer im wesentlichen frei von einem starke Säure-Katalysator ist.

38. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das Macromer ein Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 10.000 hat.

39. Verfahren nach Anspruch 34 wobei das Macromer eine Glasübergangstemperatur von etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-70^{\circ}\text{C}$  hat.

40. Herstellungsgegenstand, der den Kleber nach Anspruch 1 umfasst.

41. Gegenstand nach Anspruch 40, der ein Haftklebeband ist.

42. Herstellungsgegenstand, der den Kleber nach Anspruch 18 umfasst.

43. Gegenstand nach Anspruch 42, der ein Haftklebeband ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen