

(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
05. Dezember 2019 (05.12.2019)

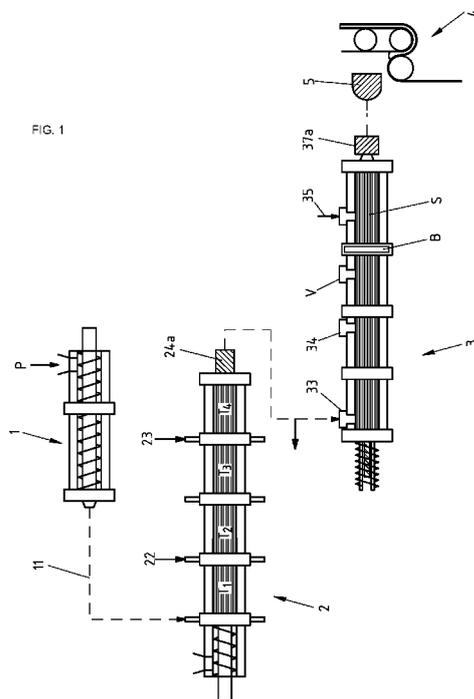


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/229150 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 7/38 (2018.01) C09J 133/08 (2006.01)
C09J 7/10 (2018.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/064022
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2019 (29.05.2019)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2018 208 542.0
30. Mai 2018 (30.05.2018) DE
- (71) Anmelder: TESA SE [DE/DE]; Hugo-Kirchberg-Str. 1,
22848 Norderstedt (DE).
- (72) Erfinder: BOLUS, Anika; Veilchenweg 26a, 22529 Hamburg (DE). PRENZEL, Alexander; Emil-Andresen-Str. 94, 22529 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) Title: MULTI-LAYER ADHESIVE TAPE WITH RESIN-MODIFIED ADHESIVE

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGES KLEBEBAND MIT HARZ-MODIFIZIERTER HAFTKLEBMASSE



(57) Abstract: The aim is to provide an adhesive tape for polar and non-polar surfaces that has good wetting characteristics and high ageing stability. This aim is accomplished with an adhesive tape comprising a) a carrier layer which comprises at least one poly(meth)acrylate; and b) an outer layer of pressure-sensitive adhesive, which comprises b1) at least one poly(meth)acrylate and b2) at least one (meth)acrylate oligomer; the entirety of the poly(meth)acrylates b1) form a relatively high molecular mass mode and the entirety of the (meth)acrylate oligomers b2) form a low molecular mass mode within the outer layer of pressure-sensitive adhesive b); and the adhesive tape is characterized in that the dissimilarity in the Hansen solubility parameters $Z_{b1/b2}$ of the low and relatively high molecular mass modes of the outer layer of pressure-sensitive adhesive b) is < 1 ; and the dissimilarity in the Hansen solubility parameters $Z_{a/b2}$ of the low molecular mass mode of the outer layer of pressure-sensitive adhesive b) and the entirety of the poly(meth)acrylates of the carrier layer a) is > 1 . The invention also provides for the use of poly(meth)acrylates and (meth)acrylate oligomers in an adhesive tape such that the adhesive tape is constructed according to the invention, to improve its weathering and/or storage stability.

(57) Zusammenfassung: Es soll ein Klebeband für polare und unpolare Oberflächen mit einem guten Benetzungsverhalten und hoher Alterungsstabilität zur Verfügung gestellt werden. Dies gelingt mit einem Klebeband, das a) eine Trägerschicht, die mindestens ein Poly(meth)acrylat enthält; und b) eine äußere Haftklebmasseschicht, die b1) mindestens ein Poly(meth)acrylat und b2) mindestens ein (Meth)Acrylatoligomer enthält, umfasst; wobei die Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1) eine höhermolekulare Mode und die Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2) eine niedermolekulare Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht b) bilden; und das Klebeband dadurch gekennzeichnet ist, dass die Unterschiedlichkeit der



WO 2019/229150 A1

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{b1/b2}$ der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschichtb) < 1 beträgt; und die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{a/b2}$ der niedermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschichtb) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) > 1 beträgt. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Poly(meth)acrylaten und (Meth)Acrylatoligomeren in einem Klebeband derart, dass das Klebeband den erfindungsgemäßen Aufbau aufweist, zur Verbesserung der Witterungs-und/oder Lagerungsbeständigkeit des Klebebandes.

tesa SE

Norderstedt

Mehrschichtiges Klebeband mit Harz-modifizierter Haftklebmasse

5

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Klebebänder, wie sie in der Technik vielfach zum temporären oder permanenten Verbinden von Substraten verwendet werden. Spezifischer betrifft die Erfindung Poly(meth)acrylat-basierte Haftklebebänder mit einer Trägerschicht und mindestens einer äußeren Haftklebmasseschicht, welche einen
10 niedermolekularen (Meth)acrylatbestandteil umfasst.

Für diverse Anwendungsgebiete, beispielsweise im Bausektor, in der industriellen Fertigung von technischen Produkten oder für Montagezwecke, werden zunehmend dicke, aber stark klebende Klebebänder (so genannte „Montageklebebänder“) benötigt. Da die
15 Verklebungen häufig im Außenbereich stattfinden bzw. die verklebten Produkte den äußeren Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, sind die Erwartungen an die Eigenschaften derartiger Klebebänder häufig hoch. So soll die Verklebung stark, dauerhaft und witterungsbeständig sein; gefordert wird vielfach eine hohe Feuchtigkeits-, Wärme- und Feuchtwärmebeständigkeit. Weiterhin sollen die Klebebänder schnell benetzen, dabei
20 Unebenheiten in der Verklebungsfuge bzw. auf den zu verklebenden Untergründen ausgleichen und von Anfang an hohe Klebkräfte (Initialklebkräfte) aufweisen. Bei der Verwendung von ungeschäumten Klebebändern ergibt sich durch eine gute Benetzung zusätzlich der Vorteil, dass die Verklebung von transparenten Materialien ohne optische Defekte ermöglicht wird. Dies wird zunehmend auch für dicke Klebebänder gewünscht,
25 etwa bei der Verklebung von transparenten Materialien wie Gläsern oder Transparenz-Kunststoffen.

Die Klebebänder, die für die vorstehend beschriebenen Zwecke eingesetzt werden, sind für gewöhnlich mit Klebmassen ausgerüstet, bei denen die klebtechnischen Eigenschaften
30 sehr gut aufeinander abgestimmt sein müssen. So müssen Kohäsion, Anfassklebrigkeit (auch als „Tack“ bezeichnet), Fließverhalten und andere Eigenschaften sehr genau justiert

werden. Da die technischen Ausformungen der Haftklebmassen, die diese Eigenschaften beeinflussen, häufig gegenläufige Auswirkungen auf die einzelnen Eigenschaften haben, ist die Abstimmung in der Regel schwierig, oder es müssen Kompromisse im Ergebnis hingenommen werden.

- 5 Insbesondere für dickere Klebebänder ist es zudem oft schwierig, ein homogenes Eigenschaftsprofil zu realisieren; verarbeitungsbedingt sind solche Klebebänder häufig durch die einzelnen Schichten hindurch nicht homogen. Dies ist meistens unerwünscht, da die Klebebänder unabhängig von ihrer Schichtdicke und von der Herstellung wohldefinierte Eigenschaften aufweisen sollen.

10

- Stoffe mit für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften basieren in der Regel auf Polymeren und zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei mechanischer Deformation sowohl viskos fließen als auch elastische Rückstellkräfte aufbauen. Beide Prozesse stehen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils in einem bestimmten Verhältnis
15 zueinander, abhängig sowohl von der Molmassenverteilung der Polymere, der genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad des Stoffes als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

- Der anteilige viskose Fluss ist zur Erzielung von Adhäsion notwendig. Nur die viskosen
20 Anteile, hervorgerufen durch Makromoleküle mit relativ großer Beweglichkeit, ermöglichen eine gute Benetzung und ein gutes Auffließen auf das zu verklebende Substrat. Ein hoher Anteil an viskosem Fluss führt zu einer hohen Eigenklebrigkeit (auch als Haftklebrigkeit oder als Tack bezeichnet) und damit oft auch zu einer hohen Klebkraft. Stark vernetzte Systeme, kristalline oder glasartig erstarrte oder sehr hochmolekulare Polymere sind
25 mangels fließfähiger Anteile in der Regel nicht eigenklebrig.

- Die anteiligen elastischen Rückstellkräfte sind zur Erzielung von Kohäsion notwendig. Sie werden zum Beispiel durch sehr langkettige und stark verknäuelte sowie durch physikalisch oder chemisch vernetzte Makromoleküle hervorgerufen und ermöglichen die
30 Übertragung der auf eine Klebverbindung einwirkenden Kräfte. Sie führen dazu, dass eine Klebverbindung einer auf sie einwirkenden Dauerbelastung, zum Beispiel in Form einer

dauerhaften Scherbelastung, in ausreichendem Maße über einen längeren Zeitraum standhalten kann.

5 In geschäumten, mehrschichtigen Klebebändern kann es bei einer Dauerbelastung zu einer ungleichmäßigen Spannungsverteilung kommen, die sich, sofern die Kräfte größer als die Adhäsion der Haftklebmasseschicht zur Oberfläche sind, in einem partiellen Ablösen der Haftklebmasseschicht äußern. Der Anteil der benetzten Fläche wird dann geringer.

10 Um ein Abfließen (ein Herunterlaufen) der Haftklebmassen vom Substrat zu verhindern und eine genügende Stabilität der Haftklebmasse im Klebeverbund zu garantieren, ist also eine hinreichende Kohäsion der Haftklebmassen erforderlich. Für gute Adhäsionseigenschaften müssen die Haftklebmassen aber andererseits in der Lage sein, auf das Substrat aufzufließen, genügend Wechselwirkungen mit der Oberfläche in der Grenzschicht auszubilden und eine gute und dauerhafte Benetzung der Substratoberfläche
15 zu garantieren. Um Brüche innerhalb der Verklebungsfuge (innerhalb der Haftklebmasseschicht) zu vermeiden, ist zudem eine gewisse Elastizität der Haftklebmasse erforderlich.

Um eine hinreichende Kohäsion der Haftklebmassen zu erreichen, werden diese in der Regel vernetzt, das heißt einzelne Makromoleküle werden durch Brückenbindungen
20 miteinander verknüpft. Die Vernetzung kann auf unterschiedliche Weisen geschehen, beispielsweise gibt es physikalische und chemische (thermische) Vernetzungsmethoden.

Zur Herstellung homogener Klebebänder ist es von Vorteil, die Polymere thermisch zu vernetzen: Es ist ohne weiteres möglich, auch dicke Schichten gleichmäßig mit thermischer
25 Energie zu versorgen. Masseschichten, die durch aktinische Strahlung (z.B. ultraviolette Strahlung, Elektronenstrahlen) vernetzt wurden, zeigen hingegen ein Vernetzungsprofil durch die vernetzte Schicht hindurch. Dieses Vernetzungsprofil resultiert daraus, dass die Strahlen nur eine begrenzte Eindringtiefe in die Schicht hinein besitzen, wobei die Intensität der Strahlung zudem mit der Eindringtiefe aufgrund von Absorptionsprozessen abnimmt.
30 Daher sind die außenliegenden Bereiche einer strahlenchemisch vernetzten Masseschicht stärker vernetzt als die weiter innen liegenden Bereiche, wobei die Vernetzungsintensität

insgesamt nach innen abnimmt. Insbesondere für dicke Schichten ist dieser Effekt sehr signifikant.

5 EP 2 305 389 A2 und EP 2 617 789 A1 beschreiben thermisch vernetzte Montageklebebänder mit guten adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften. Jedoch zeigen diese Klebebänder Schwächen hinsichtlich der Verklebung auf Kunststoffsubstraten mit einer mittleren Oberflächenenergie, wie z.B. ABS oder Polycarbonat (PC).

10 Es ist allgemeiner Stand der Technik, Haftklebmassen zur Erhöhung der Klebkräfte und zur Verbesserung der Benetzung Klebharze („Tackifier“) zuzusetzen. Gängige Klebharze für Polyacrylathaftklebmassen umfassen insbesondere Terpen-Phenol- und (nicht, teil- und/oder vollhydrierte) Kolophoniumharze. Jedoch können auch – sofern sie kompatibel sind - (nicht, teil- und/oder vollhydrierte) Kohlenwasserstoffharze oder niedermolekulare Poly(meth)acrylate verwendet werden. Letztere werden z.B. in US 6,657,011 B2
15 beschrieben.

Generell birgt der Einsatz von Klebharzen in mehrschichtigen Haftklebebändern das Risiko, dass mit der Zeit und/oder bei erhöhten Temperaturen das Harz, sofern es mit den weiteren Schichten kompatibel ist, in diese diffundiert und sich ein Phasengleichgewicht
20 ausbildet. Gemäß EP 0 286 420 A2 werden Harze, unter anderem auch ein Poly(isobornylmethacrylat)-Harz, als Bestandteil einer säurefreien Polyacrylathaftklebmasse beschrieben, die in Kombination mit einem Polyacrylat-Schaumträger zur permanenten Fixierung von Bauteilen in der Automobilindustrie verwendet wird, wobei die Löslichkeitsparameter der Klebharze Werte zwischen 7 und 9,5
25 (cal/m³) aufweisen. Zur Lager- und/oder Alterungsstabilität der Klebebänder macht die Schrift keine Angaben. Die Klebharze der Schrift sollten aufgrund ihrer niedrigen Löslichkeitsparameter den Nachteil aufweisen, dass sie eher in unpolaren Haftklebmassen eingesetzt werden können. Insbesondere in Polyacrylathaftklebmassen werden aber häufig Acrylsäure oder weitere polare Comonomere eingesetzt, um die Klebkraft zu
30 erhöhen.

Aufgabe der Erfindung war es, leistungsstarke Klebebänder für polare und unpolare Oberflächen mit einem guten Benetzungsverhalten und hoher Alterungsstabilität zur Verfügung zu stellen.

5 Ein erster und allgemeiner Gegenstand der Erfindung, mit dem diese Aufgabe gelöst wird, ist ein Klebeband, das

- a) eine Trägerschicht, die mindestens ein Poly(meth)acrylat enthält; und
- b) eine äußere Haftklebmasseschicht, die

b1) mindestens ein Poly(meth)acrylat und

10 b2) mindestens ein (Meth)Acrylatoligomer enthält, umfasst;

wobei die Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1) eine höhermolekulare Mode und die Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2) eine niedermolekulare Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht b) bilden; und das Klebeband dadurch gekennzeichnet ist, dass

15 die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{b1/b2}$ der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) < 1 beträgt; und

die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{a/b2}$ der niedermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) > 1 beträgt.

20

Wie sich gezeigt hat, lassen sich mit erfindungsgemäßen Klebebändern hohe Initialklebkräfte auf verschiedenen polaren Substraten realisieren, die auch nach längerer Lagerung beibehalten werden.

25 Unter der Trägerschicht wird erfindungsgemäß diejenige Schicht eines mehrschichtigen Klebebandes verstanden, die wesentlich die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Klebebandes wie z.B. Reißfestigkeit, Dehnbarkeit, Isolations- oder Rückstellvermögen bestimmt. Die Trägerschicht des erfindungsgemäßen Klebebandes kann selbst haftklebrig oder nicht haftklebrig sein, bevorzugt ist sie

30 haftklebrig. Ein erfindungsgemäßes Klebeband kann also auch in einer Ausführungsform,

in der es ausschließlich aus der Trägerschicht und der äußeren Haftklebmasseschicht besteht, ein doppelseitiges Klebeband sein. Bevorzugt weist jedoch die Haftklebmasseschicht eine höhere Klebkraft auf als die haftklebrige Trägerschicht. Die Trägerschicht weist bevorzugt eine Zusammensetzung auf, die von der der äußeren Haftklebmasseschicht(en) verschieden ist. Besonders bevorzugt ist die Trägerschicht frei von (Meth)Acrylatoligomeren.

Ebenfalls bevorzugt ist die Trägerschicht dicker als die äußere Haftklebmasseschicht bzw. – im Falle zweier äußerer Haftklebmasseschichten – als jede der äußeren Haftklebmasseschichten.

10

Die Trägerschicht enthält erfindungsgemäß mindestens ein Poly(meth)acrylat.

Unter einem „Poly(meth)acrylat“ wird ein Polymer verstanden, dessen Monomerbasis zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern besteht, wobei Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester zu mindestens 50 Gew.-% enthalten sind, jeweils bezogen auf die gesamte Monomerenzusammensetzung des betreffenden Polymers. Poly(meth)acrylate sind allgemein durch radikalische Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylmonomeren sowie gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren zugänglich. Der Begriff „Poly(meth)acrylat“ umfasst erfindungsgemäß sowohl Polymere auf Basis von Acrylsäure und deren Derivaten als auch solche auf Basis von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Derivaten als auch solche auf Basis von Methacrylsäure und deren Derivaten.

Die Trägerschicht kann ein (einziges) oder mehrere Poly(meth)acrylate enthalten. Bevorzugt enthält die Trägerschicht Poly(meth)acrylate zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerschicht. Dies schließt auch ein, dass die Trägerschicht nur ein einziges Poly(meth)acrylat enthält, welches dann zu mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerschicht, vorliegt.

Insbesondere enthält die Trägerschicht zu mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerschicht, mindestens ein Polyacrylat, das auf die folgende Monomerenzusammensetzung zurückzuführen ist:

65 bis 97 Gew.-% Ethylhexylacrylat und/oder Butylacrylat,

0 bis 30 Gew.-% Methylacrylat,

3 bis 15 Gew.-% Acrylsäure.

Das bzw. die Poly(meth)acrylat(e) der Trägerschicht weisen bevorzugt ein
5 gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 500.000 g/mol, besonders
bevorzugt von mindestens 700.000 g/mol auf. Ebenfalls bevorzugt weisen das bzw. weisen
die Poly(meth)acrylat(e) der Trägerschicht ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von
maximal 1.700.000 g/mol auf. Die Polydispersität PD, also die Breite der
10 Molmassenverteilung, die als Quotient des gewichtsmittleren Molekulargewichts M_w und
des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n ermittelt wird, beträgt für die im geschäumten
Träger enthaltenen Polymere bevorzugt $10 \leq PD \leq 100$, besonders bevorzugt $20 \leq PD \leq$
80.

In einer Ausführungsform enthält die Trägerschicht neben dem mindestens einen
15 Poly(meth)acrylat mindestens ein weiteres Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus Kautschuken, insbesondere Naturkautschuken, Polyurethanen und
Aromatenblockcopolymeren sowie Blends der genannten Polymere. Bevorzugt enthält die
Trägerschicht neben dem mindestens einen Poly(meth)acrylat mindestens ein
Aromatenblockcopolymer.

20

Bevorzugt enthält die Trägerschicht ein oder mehrere Aromatenblockcopolymere zu
insgesamt 15 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt 20 bis 40 Gew.-%, jeweils
bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerschicht.

Das Aromatenblockcopolymer ist bevorzugt ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-
25 B-A, (A-B) $_n$, (A-B) $_n$ X oder (A-B-A) $_n$ X,

worin

- die Blöcke A unabhängig voneinander für ein Polymer, gebildet durch Polymerisation
mindestens eines Vinylaromaten;

- die Blöcke B unabhängig voneinander für ein Polymer, gebildet durch Polymerisation von konjugierten Dienen mit 4 bis 18 C-Atomen und/oder Isobutylen, oder für ein teil- oder vollhydriertes Derivat eines solchen Polymers;

- X für den Rest eines Kopplungsreagenzes oder Initiators und

5 - n für eine ganze Zahl ≥ 2 stehen.

Insbesondere sind, sofern mehrere Aromatenblockcopolymere enthalten sind, alle Aromatenblockcopolymere der Trägerschicht Blockcopolymere mit einem Aufbau wie vorstehend dargelegt. Die Trägerschicht kann somit auch Gemische verschiedener Blockcopolymere mit einem Aufbau wie vorstehend enthalten.

10 Die bevorzugten Vinylaromatenblockcopolymere umfassen also einen oder mehrere gummiartige Blöcke B (Weichblöcke) und einen oder mehrere glasartige Blöcke A (Hartblöcke). Besonders bevorzugt ist das Aromatenblockcopolymer der Trägerschicht ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Ganz besonders bevorzugt sind –
15 gegebenenfalls - alle Aromatenblockcopolymere der Trägerschicht Blockcopolymere mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Insbesondere enthält die Trägerschicht ein Gemisch aus Blockcopolymeren mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)₃X oder (A-B)₄X, das bevorzugt mindestens Diblockcopolymere A-B und/oder Triblockcopolymere A-B-A enthält.

20

Der Block A ist insbesondere ein glasartiger Block mit einer bevorzugten Glasübergangstemperatur (T_g), die oberhalb der Raumtemperatur liegt. Besonders bevorzugt liegt die T_g des glasartigen Blockes bei mindestens 40 °C, insbesondere bei mindestens 60 °C, ganz besonders bevorzugt bei mindestens 80 °C und äußerst bevorzugt
25 bei mindestens 100 °C. Der Anteil an Vinylaromatenblöcken A an der Gesamtheit der Aromatenblockcopolymere beträgt bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 33 Gew.-%. Vinylaromaten zum Aufbau des Blocks A umfassen bevorzugt Styrol und α -Methylstyrol. Der Block A kann somit als Homo- oder Copolymer vorliegen. Besonders bevorzugt ist der Block A ein Polystyrol.

30

Der Block B ist insbesondere ein gummiartiger Block bzw. Weichblock mit einer bevorzugten Tg von kleiner als Raumtemperatur. Die Tg des Weichblocks ist besonders bevorzugt kleiner als 0 °C, insbesondere kleiner als -10 °C, beispielsweise kleiner als -40 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner als -60 °C.

- 5 Bevorzugte konjugierte Diene als Monomere für den Weichblock B sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butadien, Isopren, Ethylbutadien, Phenylbutadien, Piperylen, Pentadien, Hexadien, Ethylhexadien, Dimethylbutadien und den Farnesen-Isomeren sowie beliebigen Mischungen dieser Monomere. Auch der Block B kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen.
- 10 Besonders bevorzugt sind die konjugierten Diene als Monomere für den Weichblock B ausgewählt aus Butadien und Isopren. Beispielsweise ist der Weichblock B ein Polyisopren, ein Polybutadien oder ein teil- oder vollhydriertes Derivat eines dieser beiden Polymere wie insbesondere Polybutylenbutadien; oder ein Polymer aus einem Gemisch aus Butadien und Isopren. Ganz besonders bevorzugt ist der Block B ein Polybutadien.

15

- Bevorzugt liegt das Aromatenblockcopolymer der Trägerschicht im Poly(meth)acrylat dispergiert vor. Poly(meth)acrylat und Aromatenblockcopolymer sind dementsprechend bevorzugt für sich jeweils homogene Phasen. Die in der Trägerschicht enthaltenen Poly(meth)acrylate und Aromatenblockcopolymere sind vorzugsweise so gewählt, dass sie
- 20 bei 23 °C nicht bis zur Homogenität miteinander mischbar sind. Die Trägerschicht liegt somit zumindest mikroskopisch und zumindest bei Raumtemperatur bevorzugt in mindestens zweiphasiger Morphologie vor. Besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylat(e) und Aromatenblockcopolymer(e) in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C, insbesondere von -30 °C bis 80 °C nicht homogen miteinander mischbar, so dass die
- 25 Trägerschicht in diesen Temperaturbereichen zumindest mikroskopisch mindestens zweiphasig vorliegt.

- Komponenten sind im Sinne dieser Schrift als dann „nicht homogen miteinander mischbar“ definiert, wenn sich auch nach innigem Vermischen die Ausbildung zumindest zweier
- 30 stabiler Phasen physikalisch und/oder chemisch zumindest mikroskopisch nachweisen lässt, wobei die eine Phase reich an der einen Komponente und die zweite Phase reich an der anderen Komponente ist. Ein Vorliegen vernachlässigbar geringer Mengen der einen

Komponente in der anderen, das einer Ausbildung der Mehrphasigkeit nicht entgegensteht, wird dabei als unbeachtlich angesehen. So können in der Poly(meth)acrylatphase geringe Mengen an Aromatenblockcopolymer und/oder in der Aromatenblockcopolymerphase geringe Mengen an Poly(meth)acrylat-Komponente vorliegen, sofern es sich nicht um wesentliche Mengen handelt, welche die Phasenseparation beeinflussen.

Die Phasentrennung kann insbesondere derart realisiert sein, dass diskrete Bereiche („Domänen“), die reich an Aromatenblockcopolymer sind - also im Wesentlichen aus Aromatenblockcopolymer(en) gebildet sind -, in einer kontinuierlichen Matrix, die reich an Poly(meth)acrylat ist – also im Wesentlichen aus Poly(meth)acrylat gebildet ist -, vorliegen. Ein geeignetes Analysesystem für eine Phasentrennung ist beispielweise die Raster-Elektronenmikroskopie. Phasenseparation kann sich aber beispielweise auch dadurch erkennen lassen, dass die unterschiedlichen Phasen zwei voneinander unabhängige Glasübergangstemperaturen bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, DSC) oder der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) aufweisen. Phasentrennung liegt erfindungsgemäß dann vor, wenn sie sich durch mindestens eine der Analysenmethoden eindeutig zeigen lässt.

Innerhalb der Aromatenblockcopolymer-reichen Domänen kann als Feinstruktur zudem zusätzliche Mehrphasigkeit vorliegen, wobei die A-Blöcke eine Phase und die B-Blöcke eine zweite Phase bilden.

Bevorzugt enthält die Trägerschicht 40 – 70 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats und 15 – 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerschicht, mindestens eines Aromatenblockcopolymer.

25

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Klebebandes ist die Trägerschicht geschäumt. Unter einer solchen geschäumten Schicht bzw. einem Schaum wird ein Gebilde aus gasgefüllten, kugel- oder polyederförmigen Zellen verstanden, welche durch flüssige, halbflüssige, höherviskose oder feste Zellstege begrenzt werden und welche in einem solchen Anteil vorliegen, dass die Dichte des Schaums gegenüber der Dichte des Matrixmaterials, also der Gesamtheit der nicht gasförmigen Materialien, aus denen die betreffende Schicht aufgebaut ist, verringert ist. Das Schäumen des

30

Matrixmaterials der Trägerschicht kann prinzipiell auf jede bekannte Art und Weise erfolgt sein, beispielsweise mit expandierbaren oder vorexpandierten Mikrobällons; mit sonstigen Mikrohohlkugeln wie Polymerhohlkugeln, Glashohlkugeln oder keramischen Hohlkugeln; mit Vollkugeln wie Polymervollkugeln, Glasvollkugeln, keramischen Vollkugeln oder Kohlenstoffvollkugeln; chemisch durch Substanzen, die unter Gasfreisetzung reagieren oder physikalisch durch Einbringen eines Treibmittels bzw. Treibgases.

Bevorzugt enthält die Trägerschicht zumindest teilweise expandierte Mikrobällons. Unter „Mikrobällons“ werden elastische und somit in ihrem Grundzustand expandierbare Mikrohohlkugeln verstanden, die eine thermoplastische Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Hüllenmaterial finden insbesondere Polyacrylnitril, PVDC, PVC oder Polyacrylate Verwendung. Als niedrigsiedende Flüssigkeit sind insbesondere Kohlenwasserstoffe der niederen Alkane, beispielsweise Isobutan oder Isopentan gebräuchlich, die als verflüssigtes Gas unter Druck in der Polymerhülle eingeschlossen sind.

Durch ein Einwirken auf die Mikrobällons, insbesondere durch eine Wärmeeinwirkung, erweicht die äußere Polymerhülle. Gleichzeitig geht das in der Hülle befindliche flüssige Treibgas in seinen gasförmigen Zustand über. Dabei dehnen sich die Mikrobällons irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn sich der Innen- und der Außendruck ausgleichen. Da die polymere Hülle erhalten bleibt, erzielt man so einen geschlossenzelligen Schaum.

Es ist eine Vielzahl an Mikrobällontypen kommerziell erhältlich, welche sich im Wesentlichen über ihre Größe (6 bis 45 μm Durchmesser im unexpandierten Zustand) und ihre zur Expansion benötigten Starttemperaturen (75 bis 220 $^{\circ}\text{C}$) differenzieren. Unexpandierte Mikrobällontypen sind auch als wässrige Dispersion mit einem Feststoffbeziehungsweise Mikrobällonanteil von ca. 40 bis 45 Gew.-% erhältlich, weiterhin auch als polymergebundene Mikrobällons (Masterbatche), zum Beispiel in Ethylvinylacetat mit einer Mikrobällonkonzentration von ca. 65 Gew.-%. Sowohl die Mikrobällon-Dispersionen als auch die Masterbatche sind wie die unexpandierten Mikrobällons als solche zur Schäumung der Trägerschicht geeignet.

Die geschäumte Trägerschicht kann auch mit sogenannten vorexpanziierten Mikroballons erzeugt werden. Bei dieser Gruppe findet die Expansion schon vor der Einmischung in die Polymermatrix statt. Bevorzugt enthält die Trägerschicht unabhängig vom Herstellungsweg und von der eingesetzten Ausgangsform der Mikroballons zumindest teilweise expandierte Mikroballons.

Der Begriff „zumindest teilweise expandierte Mikroballons“ wird so verstanden, dass die Mikroballons zumindest soweit expandiert sind, dass damit eine Dichteverringering der Trägerschicht in einem technisch sinnvollen Ausmaß im Vergleich zu derselben Schicht mit den unexpandierten Mikroballons bewirkt wird. Dies bedeutet, dass die Mikroballons nicht zwingend vollständig expandiert sein müssen. Bevorzugt sind die „mindestens teilweise expandierten Mikroballons“ jeweils auf mindestens das Doppelte ihrer maximalen Ausdehnung im unexpandierten Zustand expandiert.

Der Ausdruck „zumindest teilweise expandiert“ bezieht sich auf den Expansionszustand der individuellen Mikroballons und soll nicht ausdrücken, dass nur ein Teil der in Betracht kommenden Mikroballons (an)expandiert sein muss. Wenn also „zumindest teilweise expandierte Mikroballons“ in der Trägerschicht enthalten sind, dann bedeutet dies, dass sämtliche dieser „zumindest teilweise expandierten Mikroballons“ zumindest teilweise expandiert im vorstehenden Sinne sind und unexpandierte Mikroballons nicht zu den „zumindest teilweise expandierten Mikroballons“ gehören.

Die geschäumte Trägerschicht enthält bevorzugt Kieselsäure, besonders bevorzugt gefällte, mit Dimethyldichlorsilan oberflächenmodifizierte Kieselsäure. Dies ist vorteilhaft, weil sich damit die Wärmescherfestigkeit der Trägerschicht einstellen, insbesondere erhöhen lässt. Kieselsäuren lassen sich darüber hinaus hervorragend für transparente Trägerschichten verwenden. Bevorzugt ist Kieselsäure bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller in der geschäumten Trägerschicht enthaltenen Polymere, in der geschäumten Trägerschicht enthalten.

Weitere Bestandteile der geschäumten Trägerschicht wie auch der Trägerschicht überhaupt können beispielsweise Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Füllstoffe und/oder Flammschutzmittel sein.

Die Dicke der Trägerschicht, insbesondere der geschäumten Trägerschicht, beträgt bevorzugt 300 bis 2.500 μm , stärker bevorzugt 400 bis 2.400 μm .

5 Unter einer Haftklebmasse bzw. einem Haftklebstoff wird erfindungsgemäß, wie im allgemeinen Sprachgebrauch üblich, ein Stoff verstanden, der zumindest bei Raumtemperatur dauerhaft klebrig sowie klebfähig ist. Charakteristisch für einen Haftklebstoff ist, dass er durch Druck auf ein Substrat aufgebracht werden kann und dort haften bleibt, wobei der aufzuwendende Druck und die Einwirkdauer dieses Drucks nicht näher definiert werden. Im allgemeinen, grundsätzlich jedoch abhängig von der genauen
10 Art des Haftklebstoffs sowie des Substrats, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, reicht die Einwirkung eines kurzfristigen, minimalen Drucks, der über eine leichte Berührung für einen kurzen Moment nicht hinausgeht, um den Haftungseffekt zu erzielen, in anderen Fällen kann auch eine längerfristige Einwirkdauer eines höheren Drucks notwendig sein.

15 Haftklebmassen haben besondere, charakteristische viskoelastische Eigenschaften, die zu der dauerhaften Klebrigkeit und Klebfähigkeit führen. Kennzeichnend für sie ist, dass, wenn sie mechanisch deformiert werden, es sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Beide Prozesse stehen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils in einem bestimmten Verhältnis zueinander, abhängig sowohl von der
20 genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad der Haftklebmasse als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

Der anteilige viskose Fluss ist zur Erzielung von Adhäsion notwendig. Nur die viskosen Anteile, häufig hervorgerufen durch Makromoleküle mit relativ großer Beweglichkeit, ermöglichen eine gute Benetzung und ein gutes Auffließen auf das zu verklebende
25 Substrat. Ein hoher Anteil an viskosem Fluss führt zu einer hohen Haftklebrigkeit (auch als Tack oder Oberflächenklebrigkeit bezeichnet) und damit oft auch zu einer hohen Adhäsion. Stark vernetzte Systeme, kristalline oder glasartig erstarrte Polymere sind mangels fließfähiger Anteile in der Regel nicht oder zumindest nur wenig haftklebrig.

Die anteiligen elastischen Rückstellkräfte sind zur Erzielung von Kohäsion notwendig. Sie
30 werden zum Beispiel durch sehr langkettige und stark verknäuelte sowie durch physikalisch oder chemisch vernetzte Makromoleküle hervorgerufen und ermöglichen die Übertragung der auf eine Klebverbindung angreifenden Kräfte. Sie führen dazu, dass eine

Klebverbindung einer auf sie einwirkenden Dauerbelastung, zum Beispiel in Form einer dauerhaften Scherbelastung, in ausreichendem Maße über einen längeren Zeitraum standhalten kann.

- 5 Zur genaueren Beschreibung und Quantifizierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil sowie des Verhältnisses der Anteile zueinander werden die mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) ermittelbaren Größen Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') herangezogen. G' ist ein Maß für den elastischen Anteil, G'' ein Maß für den viskosen Anteil eines Stoffes. Beide Größen sind abhängig von der
- 10 Deformationsfrequenz und der Temperatur.

Die Größen können mit Hilfe eines Rheometers ermittelt werden. Das zu untersuchende Material wird dabei zum Beispiel in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation

15 gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet.

Der Speichermodul G' ist wie folgt definiert: $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls G'' lautet: $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$

20 (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

Eine Masse gilt insbesondere dann als Haftklebmasse und wird im Sinne der Erfindung insbesondere dann als solche definiert, wenn bei 23 °C im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec sowohl G' als auch G'' zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis

25 10^7 Pa liegen. „Zum Teil“ heißt, dass zumindest ein Abschnitt der G' -Kurve innerhalb des Fensters liegt, das durch den Deformationsfrequenzbereich von einschließlich 10^0 bis einschließlich 10^1 rad/sec (Abszisse) sowie den Bereich der G' -Werte von einschließlich 10^3 bis einschließlich 10^7 Pa (Ordinate) aufgespannt wird, und wenn zumindest ein Abschnitt der G'' -Kurve ebenfalls innerhalb des entsprechenden Fensters liegt.

30

Das mindestens eine Poly(meth)acrylat der äußeren Haftklebmasseschicht lässt sich bevorzugt auf die folgende Monomierzusammensetzung zurückführen:

Mon1) mindestens ein Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel (1)



worin $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} ein Alkylrest mit 4 bis 14 C-Atomen ist,

- 5 Mon2) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer mit funktionellen Gruppen, die geeignet sind, das Polymer chemisch oder physikalisch zu vernetzen und
- Mon3) optional weitere Acrylate und/oder Methacrylate und/oder olefinisch ungesättigte Monomere, die mit den Monomeren Mon1 und Mon2 copolymerisierbar sind.
- 10 Die Anteile der Monomere Mon1, Mon2 und Mon3 sind bevorzugt derart gewählt, dass das Polymerisationsprodukt eine Glasübergangstemperatur $\leq 15^\circ\text{C}$ (DMA bei geringen Frequenzen) aufweist.

Die Monomere Mon1 liegen dem Poly(meth)acrylat bevorzugt zu einem Anteil von 45 bis
 15 99 Gew.-%, die Monomere Mon2 zu einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-% und die Monomere Mon3 zu einem Anteil von 0 bis 40 Gew.-% zugrunde, jeweils bezogen auf die gesamte Monomerenmischung ohne Berücksichtigung von Additiven, die dem fertigen Polymer ggf. zugesetzt werden.

20 Die Monomere Mon1 sind insbesondere weichmachende und/oder unpolare Monomere. Sie sind bevorzugt ausgewählt aus Acryl- und Methacrylsäureestern mit Alkylgruppen in der Alkoholkomponente, die 4 bis 14 C-Atome, besonders bevorzugt 4 bis 9 C-Atome, enthalten, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat,
 25 n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, n-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Isobutylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat und deren verzweigten Isomeren, insbesondere 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat.

Die Monomere Mon2 sind insbesondere olefinisch ungesättigte Monomere mit
 30 funktionellen Gruppen, die eine Reaktion mit Epoxidgruppen eingehen können.

Bevorzugt enthalten sie funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy-, Carboxy-, Amino-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Säureanhydrid- und Epoxidgruppen.

Besonders bevorzugte Beispiele für Monomere Mon2 sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäureanhydrid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Allylalkohol, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

- 10 Als Monomere Mon3 können prinzipiell alle vinylisch-funktionalisierten Verbindungen eingesetzt werden, die mit den Monomeren Mon1 und Mon2 copolymerisierbar sind. Die Monomere Mon3 können zur Einstellung der Eigenschaften der Haftklebmasse dienen.

Die Monomere Mon3 sind bevorzugt ausgewählt aus folgenden Monomeren:

- 15 Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, tert-Butylphenylacrylat, tert-Butylphenylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, Laurylacrylat, n-Undecylacrylat, Stearylacrylat, Tridecylacrylat, Behenylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, 3,5-Dimethyladamantylacrylat, 4-Cumylphenylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, 25 Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 3-Methoxyacrylsäuremethylester, 3-Methoxybutylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglycolacrylat, Ethylenglykolmonomethylacrylat, Methoxy Polyethylenglykolmethacrylat 350, Methoxy Polyethylenglykolmethacrylat 500, 30 Propylenglykolmonomethacrylat, Butoxydiethylenglykolmethacrylat, Ethoxytriethylenglykolmethacrylat, Octafluoropentylacrylat, Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,2-Trifluoro-

ethylmethacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropylacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropylmethacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutylacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-(1-Methylundecyl)acrylamid, N-(n-Butoxymethyl)acrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(n-Octadecyl)acrylamid; weiterhin N,N-Dialkyl-substituierte Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid; N-Benzylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinylether wie Vinylmethylether, Ethylvinylether, Vinylisobutylether; Vinylester wie Vinylacetat; Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, N-Vinylactam, N-Vinylpyrrolidon, Styrol, o- und p-Methylstyrol, o-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol; Makromonomere wie 2-Polystyrolethylmethacrylat (Molekulargewicht M_w von 4000 bis 13000 g/mol) und Poly(methylmethacrylat)ethylmethacrylat (M_w von 2000 bis 8000 g/mol).

Die Monomere Mon3 können auch funktionelle Gruppen enthalten, die eine nachfolgende strahlenchemische Vernetzung (beispielsweise durch Elektronenstrahlen oder UV) unterstützen. Derartige copolymerisierbare Photoinitiatoren sind z.B. Benzoinacrylat und acrylatfunktionalisierte Benzophenonderivate. Monomere, die eine Vernetzung durch Elektronenbestrahlung unterstützen, sind z.B. Tetrahydrofurfurylacrylat, N-tert-Butylacrylamid und Allylacrylat.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des Poly(meth)acrylats der äußeren Haftklebmasseschicht beträgt bevorzugt 20.000 bis 2.000.000 g/mol, besonders bevorzugt 100.000 bis 1.500.000 g/mol, insbesondere 200.000 bis 1.200.000 g/mol [die Angaben des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD in dieser Schrift beziehen sich auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie (siehe Messmethoden 1a und 1b; experimenteller Teil)]. Ferner hat das Poly(meth)acrylat der äußeren Haftklebmasseschicht bevorzugt einen K-Wert von 30 bis 90, besonders bevorzugt von 50 bis 80, gemessen in Toluol (1%ige Lösung, 21 °C). Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität eines Polymerisats.

Besonders bevorzugt weisen gegebenenfalls alle Poly(meth)acrylate der äußeren Haftklebmasseschicht b) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß dem Vorstehenden auf.

- 5 Das mindestens eine (Meth)Acrylatoligomer der äußeren Haftklebmasseschicht ist bevorzugt ein Oligomer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w , gemessen nach der hierin beschriebenen Messmethode 1a, von 1.500 bis 5.000 g/mol und einer Polydispersität D von ≤ 2 , dessen Aufbau auf eine Monomerenzusammensetzung bestehend aus
- 10 - mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung, eines Gemischs aus
- MonO1) Methymethacrylat
 - MonO2) Cyclohexylmethacrylat; und
- optional
- 15 MonO3) einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren

sowie

mindestens eine eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung zurückzuführen ist.

- Wie sich gezeigt hat, weisen derartige Methacrylat-Harze eine hohe Kompatibilität mit einer
- 20 Vielzahl an (Meth)Acrylat-basierten Haftklebmassen auf und tragen zur Ausbildung eines ausgewogenen Eigenschaftsprofils dieser Massen bei.

- Unter der Polydispersität D wird, dem allgemeinen Verständnis des Fachmanns entsprechend, das Verhältnis zwischen gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und
- 25 zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n verstanden: $D = M_w/M_n$.

Methylmethacrylat ist in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung bevorzugt zu 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung, enthalten.

Cyclohexylmethacrylat ist in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung bevorzugt zu 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung, enthalten.

5 Ein Gemisch aus Methylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat ist in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung zu mindestens 50 Gew.-% enthalten. Bevorzugt ist das Gemisch aus Methylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 65 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 70 Gew.-%, enthalten.

10

Die optional in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung enthaltenen weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Acrylamiden, Vinylestern, Vinylethern und Vinylaromaten. Stärker
15 bevorzugt sind die weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern, insbesondere aus Methacrylsäureestern. Ganz besonders bevorzugt ist Isobutylmethacrylat als weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer in der dem bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung enthalten. Beispielsweise besteht die dem
20 bevorzugten (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegende Monomerenzusammensetzung aus mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung, eines Gemischs aus

- a) Methylmethacrylat und
- b) Cyclohexylmethacrylat;

25 sowie aus

- c) Isobutylmethacrylat.

Neben der Monomerenzusammensetzung ist mindestens eine eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung am Aufbau des bevorzugten (Meth)Acrylatoligomers beteiligt.
30 Bevorzugt sind eine oder mehrere eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung(en) zu insgesamt 1 bis 15 mol-%, stärker bevorzugt von 3 bis 12 mol-%, insbesondere von 5 bis

9 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der am Aufbau des (Meth)Acrylatoligomers beteiligten Stoffe, in dieser Gesamtheit enthalten. Die eine –SH-Gruppe enthaltenden Verbindungen werden nicht der dem (Meth)Acrylatoligomer zugrunde liegenden Monomerenzusammensetzung zugerechnet, vielmehr sind diese Verbindungen als Kettenübertragungsreagenzien und/oder Polymerisationsregler vorgesehen.

Die eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung ist bevorzugt ausgewählt aus Alkylthiolen und Hydroxycarbonsäuren. Beispielsweise ist die eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung Dodecanthiol (Laurylmercaptan), 2-Mercaptopropionsäure oder Thioglycolsäure (Mercaptoessigsäure). Bevorzugt enthält die eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung keine Carboxy-Gruppe und keine Thiocarboxy-Gruppe. Besonders bevorzugt ist die eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung daher Dodecanthiol. Es können eine oder mehrere eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindungen in der Gesamtheit der am Aufbau des bevorzugten (Meth)Acrylatoligomers beteiligten Stoffe enthalten sein, bevorzugt ist eine einzige eine –SH-Gruppe enthaltende Verbindung enthalten.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des bevorzugten (Meth)Acrylatoligomers beträgt bevorzugt 2.000 bis 4.500 g/mol, besonders bevorzugt 2.500 bis 4.000 g/mol. Die Polydispersität D beträgt bevorzugt $\leq 1,8$.

Weiter weist das bevorzugte (Meth)Acrylatoligomer bevorzugt eine Glasübergangstemperatur, ermittelt gemäß der hierin beschriebenen Methode, von ≤ 100 °C, insbesondere von ≤ 80 °C, ganz besonders bevorzugt von ≤ 65 °C auf.

Das bevorzugte (Meth)Acrylatoligomer weist bevorzugt eine Iodzahl, gemessen nach DIN EN ISO 3961, von $\leq 0,3$ auf. Stärker bevorzugt weist das bevorzugte (Meth)Acrylatoligomer eine Iodzahl, gemessen nach DIN EN ISO 3961, von $\leq 0,2$, insbesondere von $\leq 0,1$ auf. Die Iod-Zahl ist ein Maß für den Grad der Ungesättigtheit einer chemischen Verbindung. Bei ihrer Ermittlung werden Halogen-Verbindungen an die Doppelbindungen addiert. Die Iod-Zahl gibt das Verhältnis der Masse an Halogen, als Iod berechnet, die von dem Probenmaterial unter Versuchsbedingungen gebunden wird, zur Masse des Probenmaterials an.

Der geringe Doppelbindungsgehalt des bevorzugten (Meth)Acrylatoligomers indiziert eine hohe Alterungsstabilität und geringe Vergilbungsneigung.

Die äußere Haftklebmasseschicht des erfindungsgemäßen Klebebandes kann ein oder
5 mehrere Poly(meth)acrylat(e) und ein oder mehrere (Meth)Acrylatoligomer(e) enthalten.
Wenn erfindungsgemäß von der „Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1)“ und der
„Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2)“ die Rede ist, so schließt dies sowohl eine
Haftklebmasse ein, in der nur ein (einziges) Poly(meth)acrylat und/oder nur ein (einziges)
10 (Meth)Acrylatoligomer enthalten ist als auch eine Haftklebmasse, in der mehrere
Poly(meth)acrylat(e) und/oder mehrere (Meth)Acrylatoligomere enthalten sind. Dies gilt
entsprechend auch für die „Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a)“.

Die äußere Haftklebmasseschicht enthält bevorzugt mindestens einen Weichmacher. Der
Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylat-
15 Oligomeren, Phthalaten, Cyclohexandicarbonsäureestern (z.B. Hexamoll® DINCH, Fa.
BASF, CAS 166412-78-8), wasserlöslichen Weichmachern, Weichharzen, Phosphaten
(z.B. Levagard® DMPP, Fa. Lanxess, CAS 18755-43-6) und Polyphosphaten.

Die Dicke der äußeren Haftklebmasseschicht beträgt bevorzugt 40 bis 150 μm , besonders
20 bevorzugt 50 bis 100 μm .

Die Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1) bildet erfindungsgemäß eine höhermolekulare
Mode und die Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2) eine niedermolekulare Mode
innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht b).

25

Erfindungsgemäß beträgt die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{b1/b2}$
der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren
Haftklebmasseschicht b) < 1 ; und

die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{a/b2}$ der niedermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) > 1.

- 5 Eine in der Literatur bekannte Beschreibung von Löslichkeitsparametern geschieht durch die Verwendung des eindimensionalen Hildebrand-Parameters (δ). Diese eindimensionalen δ -Werte sind jedoch mit Fehlern behaftet, die bei polaren Verbindungen, wie Acrylaten oder solchen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, wie z.B. Acrylsäure, meistens groß sind. Weil das Modell der eindimensionalen Hildebrand-
- 10 Löslichkeitsparameter somit nur begrenzte Anwendung findet, wurde es durch Hansen weiterentwickelt (Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd Edition; Ch. M. Hansen; 2007 CRC Press; ISBN 9780849372483).

Die heutzutage daher vielfach verwendeten Hansen-Löslichkeitsparameter sind dreidimensionale Löslichkeitsparameter. Sie bestehen aus einem dispersen Anteil (δ_d),

15 einem Anteil aus polaren Wechselwirkungen (δ_p) und einem Anteil für die Wasserstoffbrückenbindungen (δ_H). Mit dem Hildebrand-Parameter δ hängen sie wie folgt zusammen:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

- 20 δ_d , δ_p und δ_H können für Poly(meth)acrylate experimentell nicht direkt bestimmt, wohl aber über Inkrementsysteme berechnet werden. Eine gängige – auch erfindungsgemäß angewendete – Methode ist die nach Stefanis/Panayiotou (E. Stefanis, C. Panayiotou, Int. J. Thermophys. 2008, 29, 568):

Zur Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter für die Poly(meth)acrylate werden die

25 Löslichkeitsparameter der auf die einzelnen Monomere zurückzuführenden Bausteine in den Polymeren, also die der Wiederholungseinheit in einer Polymerkette (ohne die polymerisierbare Doppelbindung, an deren Stelle eine kovalente Sigma-Bindung, wie sie in der Polymerkette vorliegt, eingerechnet wird) gemäß der Vorschrift in der genannten Schrift berechnet. Dabei ist für jede Gruppe in dem Baustein jeweils ein bestimmter Wert

30 für den dispersen Anteil (δ_d), den der polaren Wechselwirkungen (δ_p) und den Wasserstoffbrückenbindungs-Anteil (δ_H) tabelliert, siehe Int. J. Thermophys. 2008, Tabellen 3 bis 6, Seiten 578 bis 582.

Folgende Beispiele sollen diese Berechnungen verdeutlichen:

Polyacrylsäure enthält die Wiederholungseinheit



nach dem Inkrementsystem von Stefanis/Panayiotou ergeben sich die Hansen-Löslichkeitsparameter (eine CH₂-Gruppe, eine CH-Gruppe und eine COOH-Gruppe) für den entsprechenden Baustein zu $\delta_d = 17,7$; $\delta_p = 8,6$ und $\delta_H = 11,1$.

Polybutylacrylat enthält die Wiederholungseinheit



mit vier CH₂-Gruppen, einer CH-Gruppe, einer COO-Gruppe und einer CH₃-Gruppe ergeben sich die Hansen-Löslichkeitsparameter für den entsprechenden Baustein zu $\delta_d = 17,1$; $\delta_p = 8,6$ und $\delta_H = 6,5$.

Die hier beispielhaft vorgenommenen Berechnungen der Hansen-Löslichkeitsparameter basieren auf den „First-order group contribution“-Inkrementwerten gemäß Tabelle 3 der genannten Stefanis/Panayiotou-Schrift ($W = 0$), die für eher einfache Strukturelemente angewendet werden. Sofern die Hansen-Löslichkeitsparameter für komplexere Monomerbausteine zu ermitteln sind, die Strukturelemente entsprechend der Auflistung in Tabelle 4 der Stefanis/Panayiotou-Schrift („Second-order group contribution“-Inkrementwerte; $W = 1$) enthalten, sind die dort aufgeführten Werte heranzuziehen.

20

Nach der Berechnung der Hansen-Löslichkeitsparameter der Monomer-Bausteine kann die Bestimmung der entsprechenden Hansen-Löslichkeitsparameter der Poly(meth)acrylate (Copolymere) bzw. der (Meth)Acrylatoligomere erfolgen. Die Löslichkeitsparameter (δ_d , δ_p , δ_H) für (Meth)Acrylat-Copolymere bzw. -Copoligomere werden ermittelt aus dem molaren Anteil der einzelnen Monomere (Bausteine), aus denen das Poly(meth)acrylat zusammengesetzt ist, wobei die jeweiligen Werte der Löslichkeitsparameter mit dem molaren Anteil des Monomer-Bausteins im Copolymer multipliziert werden und anschließend die anteiligen Parameter (δ_d , δ_p , δ_H für jedes Monomer) summiert werden.

25

Dies sei am Beispiel eines Poly(meth)acrylats bestehend aus 97 Gew.-% Butylacrylat und 3 Gew.-% Acrylsäure, entsprechend einer molaren Zusammensetzung von 94,8 mol-% Butylacrylat und 5,2 mol-% Acrylsäure, verdeutlicht (Tabelle 1).

5 Tabelle 1: Beispielhafte Berechnung von Hansen-Löslichkeitsparametern eines Acrylat-Copolymers

	δ_d	δ_p	δ_H
Butylacrylat ($\delta_d = 17,1, \delta_p = 8,6$ und $\delta_H = 6,5$)	$0,948 \times 17,1 =$ 16,2	$0,948 \times 8,6 =$ 8,2	$0,948 \times 6,5 =$ 6,1
Acrylsäure ($\delta_d = 17,7, \delta_p = 8,6$ und $\delta_H = 11,1$)	$0,052 \times 17,7 =$ 0,9	$0,052 \times 8,6 =$ 0,4	$0,052 \times 11,1 =$ 0,6
+			
Polyacrylat	17,1	8,6	6,7

Für homogen mischbare Polymergemische wird entsprechend vorgegangen: Die Hansen-Löslichkeitsparameter eines jeden Polymers werden jeweils mit dem molaren Anteil dieses Polymers im Polymergemisch multipliziert und die anteiligen Werte dann aufaddiert, um zum jeweiligen Parameter des Polymergemisches zu gelangen.

Die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter zweier Polymerkomponenten (zur Verdeutlichung nachfolgend zweier Polymerkomponenten 1 und 2) wird durch den Parameter Z angegeben.

Von den Parametern δ_{d1}, δ_{p1} und δ_{H1} von Polymerkomponente 1 werden jeweils die entsprechenden Parameter δ_{d2}, δ_{p2} und δ_{H2} der Polymerkomponente 2 subtrahiert und die Differenz quadriert. Die Quadrate der Differenzen werden aufaddiert, wobei die Differenz der dispersen Anteile der Löslichkeitsparameter mit einem Faktor 4 gewichtet wird (siehe

Int. J. Thermophys. 2008, 29, Formel (5), Seite 570). Von der Summe wird die Wurzel gebildet, die dann die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter ergibt:

$$Z = \sqrt{4 * (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2}$$

5

Für eine Reihe erfindungsgemäß sehr geeigneter Monomere sind die jeweiligen Hansen-Löslichkeitsparameter in Tabelle 2 aufgelistet, so dass die vorstehenden Werte für Polymerkomponenten mit daraus gebildeten Polymeren leicht zu ermitteln sind.

10 Tabelle 2: Hansen-Löslichkeitsparameter erfindungsgemäß geeigneter (Meth)acrylatmonomere

Monomer	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_H [MPa ^{1/2}]
Methylmethacrylat MMA	16,8	9,3	7,2
Cyclohexylmethacrylat CHMA	17,9	6,4	5,8
Isobornylmethacrylat IBOMA	17,3	5,9	3,6
4-tert-Butylcyclohexyl- methacrylat TBCHMA	15,6	3,6	3,3
Acrylsäure AS	17,7	8,6	11,1
2-Ethylhexylacrylat EHA	16,7	7,0	4,7
n-Butylacrylat BA	17,1	8,6	6,5
Isobornylacrylat IBOA	17,6	6,1	4,1

Erfindungsgemäß beträgt die Unterschiedlichkeit $Z_{b1/b2}$ zwischen den Hansen-Löslichkeitsparametern der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) < 1 .

Die Unterschiedlichkeit $Z_{a/b2}$ zwischen den Hansen-Löslichkeitsparametern der niedermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) beträgt erfindungsgemäß > 1 , bevorzugt $> 1,2$ und besonders bevorzugt $> 1,5$.

Bevorzugt beträgt der Quotient der Unterschiedlichkeit $Z_{b1/b2}$ und der Unterschiedlichkeit $Z_{a/b2}$ $Z_{b1/b2} / Z_{a/b2} \leq 0,9$.

Die Differenz der dispersen Anteile der Hansen-Löslichkeitsparameter der höher- und der niedermolekularen Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht ist bevorzugt kleiner 1, besonders bevorzugt kleiner 0,5 und insbesondere kleiner 0,2. Die Differenz der polaren Anteile der Löslichkeitsparameter der höher- und der niedermolekularen Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht ist bevorzugt kleiner 1, besonders bevorzugt kleiner 0,8 und insbesondere kleiner 0,6. Die Differenz der Wasserstoffbrücken-Anteile der Löslichkeitsparameter der höher- und der niedermolekularen Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht ist bevorzugt kleiner 1, besonders bevorzugt kleiner 0,7 und insbesondere kleiner/gleich 0,5 sein. Ebenfalls bevorzugt ist die Differenz nur eines Hansen-Löslichkeitsparameters der höher- und der niedermolekularen Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht < 1 ist und alle anderen Hansen-Löslichkeitsparameter identisch sind.

Die Herstellung der Poly(meth)acrylate und der (Meth)Acrylatoligomere der Erfindung kann nach den gängigen Verfahren erfolgen, insbesondere durch konventionelle radikalische Polymerisationen oder kontrollierte radikalische Polymerisationen. Die Polymere bzw. Oligomere können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert wird.

Vorzugsweise werden die Poly(meth)acrylate und (Meth)Acrylatoligomere durch Polymerisation in Lösungsmitteln, bevorzugt in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 120 °C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 5, insbesondere bei 5 0,1 bis 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) liegen, hergestellt.

Prinzipiell eignen sich alle für Acrylate üblichen Initiatoren. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, z.B. Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoxyoctat, Benzpinacol. 10 Sehr bevorzugt wird als radikalischer Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (Vazo® 67™ der Fa. DuPont) oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (2,2'-Azobisisobutyronitril; AIBN; Vazo® 64™ der Fa. DuPont) verwendet.

Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol; sowie 15 Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120 °C in Frage. Insbesondere können Ketone wie vorzugsweise Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon; und Ester wie Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden. Unter den Gemischen sind solche, die Isopropanol, insbesondere in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.- 20 %, bezogen auf das eingesetzte Lösungsmittelgemisch, enthalten, am stärksten bevorzugt.

Bevorzugt sind die Poly(meth)acrylate der Haftklebmasseschicht des erfindungsgemäßen Klebebandes unter Einsatz mindestens eines kovalenten Vernetzers oder unter Einsatz einer Kombination mindestens eines kovalenten Vernetzers mit mindestens einem 25 koordinativen Vernetzer thermisch vernetzt. Bevorzugte kovalente Vernetzer sind Epoxycyclohexylderivat und N,N-Diglycidylamine. Bevorzugte koordinative Vernetzer sind Chelatverbindungen, insbesondere mehrwertige Metallchelateverbindungen. Eine thermische Vernetzung bewirkt eine homogene Vernetzung durch die gesamte Masseschicht hindurch, während beispielsweise bei strahlungsvernetzten Massen ein Vernetzungsprofil mit zum Inneren der Masse hin abnehmender Vernetzungsdichte 30 beobachtet wird. Eine homogen vernetzte Haftklebmasseschicht ermöglicht die gleichmäßige Verteilung von Spannungen, wie sie bei einer Belastung der Verklebung auftreten können. Adhäsive und kohäsive Eigenschaften lassen sich für die gesamte

Schicht sehr exakt balancieren, so dass belastbare Verklebungen mit vorhersagbarem Eigenschaftsprofil erhalten werden können.

Besonders bevorzugte thermische Vernetzer sind N,N,N',N'-Tetrakis(2,3-epoxypropyl)cyclohexane-1,3-dimethylamin (z.B. Syna Epoxy S610, Synasia) und N,N,N',N'-Tetrakis(2,3-epoxypropyl)-m-xylen-a,a'-diamin (z.B. Erisys GA-240, CVC) sowie Epoxycyclohexylcarboxylate, insbesondere (3,4-Epoxycyclohexan)methyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat und Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat.

10 Bevorzugte koordinative Vernetzer sind mehrwertige Metallchelatorverbindungen. Unter "mehrwertigen Metallchelatorverbindungen" werden solche Verbindungen verstanden, bei der ein mehrwertiges Metall koordinativ an eine oder mehrere organische Verbindungen gebunden ist. Als mehrwertiges Metallatom werden bevorzugt Al(III), Zr(IV), Co(II), Cu(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), V(II), V(III), V(IV), V(V), Zn(II), In(III), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Y(III),
15 Ce(II), Ce(IV), Sr(II), Ba(II), Mo(II), Mo(IV), Mo(VI), La(III), Sn(II) Sn(IV) und Ti(IV) eingesetzt, insbesondere Al(III), Zr(IV) und Ti(IV).

Als Liganden der koordinativen Vernetzer können grundsätzlich alle bekannten Liganden dienen. Die für die koordinative Bindung der organischen Verbindung genutzten Atome sind aber bevorzugt solche, die freie Elektronenpaare aufweisen, wie beispielweise
20 Sauerstoffatome, Schwefelatome, Stickstoffatome und dergleichen. Bevorzugte organische sind Alkylester, Alkoholverbindungen, Carbonsäureverbindungen, Etherverbindungen und Ketonverbindungen. Besonders bevorzugte koordinative Vernetzer sind Titandipropoxidbis(acetylacetonat), Titandibutoxidbis(octylenglycolat), Titandipropoxid-bis(ethylacetoacetat), Titandipropoxidbis(lactat),
25 Titandipropoxidbis(triethanolaminat), Titandi-n-butoxidbis(triethanolaminat), Titantri-n-butoxidmonostearat, Butyltitanatdimer, Poly(titanacetylacetonat); Aluminiumdiisopropoxidmonoethylacetat, Aluminiumdi-n-butoxidmonomethylacetoacetat, Aluminiumdi-i-butoxidmonomethylacetoacetat, Aluminiumdi-n-butoxidmonoethylacetoacetat, Aluminiumdisec-butoxidmonoethylacetoacetat, Aluminiumtriacetylacetonat,
30 Aluminiumtriacetylacetonat, Aluminiummonoacetylacetonatbis(ethylacetoacetat) und Zirkoniumtetraacetylacetonat; insbesondere Aluminiumtriacetylacetonat und Aluminiumdiisopropoxidmonoethylacetat.

Es können ein oder mehrere kovalente sowie ein oder mehrere koordinative Vernetzer eingesetzt werden; auch jeweils in Kombination miteinander.

5 Vernetzungsbeschleuniger können eingesetzt werden; bevorzugt enthält aber die Haftklebmasseschicht weder extern zugesetzte noch einpolymerisierte Beschleuniger, insbesondere enthält sie gar keine Beschleuniger.

Bevorzugt werden kovalente Vernetzer und koordinative Vernetzer derart eingesetzt, dass die funktionellen Gruppen der kovalenten Vernetzer im molaren Überschuss, bezogen auf
10 die Bindungsstellen der koordinativen Vernetzer, vorliegen. Bevorzugt werden die Vernetzer derart eingesetzt, dass das molare Verhältnis der funktionellen Gruppen der kovalenten Vernetzer zu den Bindungsstellen der koordinativen Vernetzer – also das Verhältnis der eingesetzten Stoffmenge n_{kov} der funktionellen Gruppen der kovalenten Vernetzer zur eingesetzten Stoffmenge n_{koord} der Bindungsstellen der koordinativen
15 Vernetzer – im Bereich von 3 : 1 bis 9 : 1, besonders bevorzugt von 4,5 : 1 bis 8,5 : 1 liegt.

Auch die Poly(meth)acrylate bzw. das Poly(meth)acrylat der Trägerschicht, insbesondere in der Ausführung als geschäumte Trägerschicht, ist bevorzugt thermisch vernetzt. Besonders bevorzugt sind die Poly(meth)acrylate der Trägerschicht durch mindestens
20 einen Glycidylether, insbesondere mindestens einen Polyglycidylether, ganz bevorzugt mindestens durch Pentaerythrittriglycidether (CAS 3126-63-4) thermisch vernetzt. Die Vernetzung der Poly(meth)acrylate einer geschäumten Trägerschicht erfolgt bevorzugt in Kombination mit einem Amin, besonders bevorzugt mit Isophorondiamin (CAS 2855-13-2), als Beschleuniger. Der Gesamtanteil der Vernetzer der Trägerschicht beträgt bevorzugt
25 bis zu 1,0 Gew.-%, stärker bevorzugt bis zu 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zu vernetzenden Polymere. Besonders bevorzugte Vernetzermengen liegen beispielsweise im Bereich von 0,05 bis 0,6, insbesondere von 0,10 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zu vernetzenden Polymere.

Der/die Beschleuniger liegt/liegen bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,15 bis 1,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zu vernetzenden Polymere, vor.
30

Die Anwesenheit eines Aminbeschleunigers in einer geschäumten Trägerschicht ist insbesondere bei Drei- oder Mehrschichtaufbauten unkritisch, da die Trägerschicht in diesen Fällen durch die außenliegenden Klebmassen- bzw. Haftklebmassenschichten von dem Einfluss oxidierender Substanzen wie etwa Luftsauerstoff weitgehend abgeschirmt wird.

5

Die (Meth)Acrylat-Oligomere der Haftklebmasseschicht können – insbesondere gemäß den Ausführungen zur Vernetzung der Poly(meth)acrylate dieser Schicht – vernetzt sein. Dies setzt voraus, dass sie für eine Vernetzung geeignete funktionelle Gruppen enthalten. Bevorzugt sind die (Meth)Acrylat-Oligomere der Haftklebmasseschicht nicht vernetzt.

10

Die Herstellung erfindungsgemäßer Klebebänder erfolgt bevorzugt gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahrensaspekten.

Die Trägerschicht wird bevorzugt erhalten, indem zunächst das Poly(meth)acrylat in den Schmelzzustand überführt wird. Der Schmelze wird zumindest ein thermischer Vernetzer zugesetzt, bevorzugt unter genauer Temperatur- und Zeitkontrolle. Das mit dem Vernetzer versehene Poly(meth)acrylat wird zu einer Beschichtungseinheit gefördert, besonders bevorzugt mit einem Extruder, insbesondere mit demselben Compoundierungsextruder, in dem bereits der Vernetzer zugesetzt wurde und in dem ggf. bereits die Aufkonzentration des Poly(meth)acrylats stattgefunden hat. Am Ende des Extrusionsprozesses wird das Material zu einer Schicht ausgeformt, beispielsweise mittels einer geeigneten Düse.

15
20

Die Vernetzung der derart ausgebrachten Poly(meth)acrylate findet bevorzugt in der ausgebrachten Schicht statt, insbesondere zumindest zum Teil nach dem Aufbringen der Haftklebmasseschicht(en). Dies ermöglicht, dass die jeweiligen thermischen Vernetzer Schichtgrenzen-übergreifend mit den Poly(meth)acrylaten der benachbarten Schicht reagieren können. Hierdurch wird eine gute Verankerung von Trägerschicht und Haftklebmasseschicht(en) erreicht.

25
30

Die Zeit nach Zudosierung des Vernetzungssystems im Compoundieraggregat bis zum Ausformen der Trägerschicht wird als Verarbeitungszeit bezeichnet. Innerhalb dieser Zeit kann die nun vernetzende Schicht gelfrei und mit optisch gutem Strichbild beschichtet werden. Die Vernetzung erfolgt dann hauptsächlich nach der Beschichtung auf der Bahn unter milden Bedingungen, die weder Schicht noch Liner schädigen, also insbesondere vorteilhaft ohne Einfluss aktinischer Strahlung wie UV-Bestrahlung oder Elektronenstrahlen. Dabei entsteht eine homogen vernetzte Schicht, d.h. sie weist kein Vernetzungsprofil durch die Schicht hindurch auf.

Die gemäß dem Vorstehenden verwendeten Extruder sind bevorzugt Doppelschneckenextruder und/oder Planetwalzenextruder. Besonders bevorzugt sind die Spindeln des jeweiligen Extruders temperierbar, insbesondere kühlbar. Die Zugabe der Vernetzer und ggf. weiterer Bestandteile der betreffenden Schicht kann an einer oder an mehreren Stellen der Extruder erfolgen; bevorzugt erfolgt sie in druckfreien Zonen. Besonders bevorzugt werden die thermisch reaktiven Vernetzersubstanzen den Polymeren fein verteilt zugesetzt, beispielsweise als Aerosol, in feinen Tröpfchen oder verdünnt in einem geeigneten Verdünnungsmittel wie einem polymerverträglichen Weichmacher. Die Temperatur des Poly(meth)acrylats der Trägerschicht beträgt bei der Zugabe des thermischen Vernetzers bevorzugt zwischen 60 °C und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 70 °C und 100 °C.

Das Einbringen der expandierbaren, aber noch nicht expandierten Mikroballons in das Massesystem einer zu schäumenden Trägerschicht kann insbesondere erfolgen, indem die Mikroballons mit den weiteren Bestandteilen, die zur Bildung des Massesystems erforderlich sind, vermischt werden. Die Mikroballons können aber auch zu dem bereits aufgeschmolzenen Massesystem gegeben werden.

In dieser Phase des Verfahrens können Komponenten des Vernetzersystems zugegeben werden, die in dieser Phase noch nicht thermisch reagieren, beispielsweise weil eine weitere Komponente des Systems hier noch nicht vorliegt. Beispielsweise ist es möglich, in dieser Phase bereits Vernetzer zuzugeben, die erst in Anwesenheit von Beschleunigersubstanzen in wesentlichem Umfang reagieren.

Die Komponenten zur Herstellung des Massesystems können in einem Extruder vorgelegt werden und insbesondere aufgeschmolzen werden. Es ist auch möglich, vorgefertigte lösemittelfreie Masse durch Förderextruder, wie zum Beispiel Einschneckenextruder, oder durch eine Fassschmelze mittels Einspritzung vorzulegen und die Mikroballons im Einzugsbereich des Compoundierextruders, z.B. eines Planetwalzenextruders, dazuzudosieren.

Mit Mikroballons geschäumte Massen müssen in der Regel vor der Beschichtung nicht entgast werden, um ein gleichmäßiges, geschlossenes Beschichtungsbild zu erhalten. Die expandierenden Mikroballons verdrängen die während der Compoundierung in die Klebmasse eingeschlossene Luft. Bei hohen Durchsätzen ist es dennoch ratsam, die Massen vor der Beschichtung zu entgasen, um eine gleichmäßige Massevorlage im Walzenspalt zu erhalten. Die Entgasung erfolgt dann idealerweise unmittelbar vor dem Walzenauftragswerk bei Mischtemperatur und einem Differenzdruck zum Umgebungsdruck von mindestens 200 mbar.

Es ist möglich, die Abkühlung des Massesystems nach der Expansion der Mikroballons und die Zumischung von wärmeempfindlichen Substanzen des Vernetzersystems in demselben Mischaggregat vorzunehmen, in dem bereits die Vermischung des Massesystems mit den noch nicht expandierten Mikroballons durchgeführt wurde. Dieser Vorgang kann aber auch in einem zweiten Mischaggregat stattfinden.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung einer geschäumten Trägerschicht des erfindungsgemäßen Klebebandes könnte die folgenden Schritte umfassen:

25

- Einbringen zunächst von expandierbaren Mikroballons und gegebenenfalls weiteren Additiven in das Massesystem in einem ersten Mischaggregat;
- Erhitzen des mit den Mikroballons versetzten Massesystems – insbesondere unter Überdruck auf eine Temperatur, die mindestens der Expansionstemperatur der Mikroballons bei Normaldruck entspricht, vorteilhaft höher ist als diese,
- Expansion der Mikroballons beim Austritt aus dem ersten Mischaggregat,

30

- Einbringen des Massesystems in ein zweites Mischaggregat, wobei in diesem zweiten Mischaggregat das Massesystem bei einer Temperatur vorliegt, die unter der Expansionstemperatur der Mikroballons liegt,
- Zugabe der thermisch empfindlichen Substanzen des Vernetzersystems in dem
5 zweiten Mischaggregat,
- Ausformung des derart abgemischten Massesystems.

Die Abkühlung des Massesystems auf eine Temperatur, die unter der Expansionstemperatur der Mikroballons liegt, findet dabei während und/oder nach der
10 Überführung des Massesystems in das zweite Mischaggregat statt. Entsprechend findet die Zugabe der empfindlichen Vernetzersubstanzen während und/oder nach der Abkühlung des Massesystems statt, insbesondere nach der Abkühlung.

Ein weiteres mögliches Verfahren zur Herstellung einer geschäumten Trägerschicht des erfindungsgemäßen Klebebandes könnte die folgenden Schritte umfassen:
15

- Einbringen zunächst von expandierbaren Mikroballons und gegebenenfalls weiteren Additiven in das Massesystem in einem ersten Mischaggregat;
- Erhitzen des mit den Mikroballons versetzten Massesystems – insbesondere unter Überdruck innerhalb einer ersten Mischzone des Mischaggregats auf eine
20 Temperatur, die mindestens der Expansionstemperatur der Mikroballons bei Normaldruck entspricht, vorteilhaft höher ist als diese,
- Überführen des Massesystems aus der ersten Mischzone in eine zweite Mischzone des ersten Mischaggregats, wobei in dieser zweiten Mischzone das Massesystem bei einer Temperatur vorliegt, die unter der Expansionstemperatur der Mikroballons
25 liegt,
- Zugabe der thermisch empfindlichen Substanzen bei und/oder nach der Überführung des Massesystems in die zweite Mischzone,
- Ausformung des derart abgemischten Massesystems.

30 Die Abkühlung des Massesystems auf eine Temperatur, die unter der Expansionstemperatur der Mikroballons liegt, findet dabei während und/oder nach der Überführung des Massesystems in die zweite Mischzone statt. Entsprechend findet die

Zugabe der empfindlichen Vernetzersubstanzen während und/oder nach der Abkühlung des Massesystems statt, insbesondere nach der Abkühlung.

5 An oder nach der Beschichtungseinheit wird die so entstandene Trägerschicht ein- oder beidseitig mit der oder den bevorzugt vorbehandelten, insbesondere Corona- vorbehandelten äußeren Haftklebmasseschicht(en) beschichtet. Die Haftklebmasseschicht wird bevorzugt direkt aus Lösung oder aus der Schmelze auf die Trägerschicht aufgebracht, beispielsweise direkt aus einer Düse heraus, ggf. unter paralleler Ausbringung von Träger- und Haftklebmasseschicht (Coextrusion).

10 Alternativ kann die Haftklebmasseschicht nach ihrer Herstellung zunächst auf ein temporäres Trägermaterial aufgebracht werden. Dieses temporäre Trägermaterial kann z. B. eine Folie, ein Schaum, ein Gewebe, ein Papier, ein Fließ oder ein Releaseliner sein; bevorzugt ist das temporäre Trägermaterial ein Releaseliner, insbesondere eine silikonisierte Trennfolie oder ein silikonisiertes Trennpapier. Die Beschichtung bzw. das
15 Laminieren von einem temporären Trägermaterial aus erfolgt bevorzugt mit einem Walzenauftragswerk.

Das Flächengewicht der äußeren Haftklebmasseschicht – ggf. nach Entfernung von Lösemittel - beträgt bevorzugt 40 bis 3.000 g/m². Insbesondere für Masseaufträge ≥ 150 g/m² ist eine Beschichtung mittels Hotmelt-Extrusion bevorzugt.

20

Die Haftklebmasseschichten können grundsätzlich mit allen bekannten physikalischen oder chemischen Verfahren zur Verbesserung der Verankerung vorbehandelt werden. Beispielsweise kommt der Auftrag einer Primerschicht infrage, die sowohl aus Lösung als auch aus Dispersion auf die Haftklebmasseschicht aufgebracht werden kann. Bevorzugte
25 physikalische Methoden sind Flammverbehandlung, Coronavorbehandlung, atmosphärische Plasmavorbehandlung oder Vakuumplasmabehandlung. Besonders bevorzugt werden die Haftklebmasseschichten direkt vor dem Zukaschieren der noch im Sinne der Vernetzung reaktiven Trägerschicht Corona-vorbehandelt.

30 Ein erfindungsgemäßes Klebeband umfasst bevorzugt zwei äußere Haftklebmasseschichten b) im Sinne der vorstehenden Beschreibung. Besonders

bevorzugt sind die beiden äußeren Haftklebmasseschichten b) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung identisch.

5 Erfindungsgemäße Klebebänder eignen sich besonders gut für Anwendungen auf niedrigenergetischen Oberflächen, für Hochtemperatur-Anwendung und für Anwendungen, bei denen es in besonderem Maße auf die Alterungsstabilität des Klebebandes ankommt.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebebandes zur Verklebung von Fügeteilen an der Karosserie eines Fahrzeugs, insbesondere von Zierleisten, Emblemen und Stoßfängern. Die zu verklebenden Oberflächen können dabei vor der Verklebung mit einem Primer behandelt werden, um die Verklebungsfestigkeit weiter zu steigern.

15 Weitere Verwendungsgebiete für erfindungsgemäße Klebebänder sind zum Beispiel der Gebäudebau bzw. –ausbau, die Gebäudeausrüstung und der Architekturbereich, jeweils innen und außen; der Heimwerkerbereich, der Modellbau, die Möbelherstellung, der Schiff- und der Flugzeugbau; die Elektronik- und die Elektroindustrie, beispielsweise Unterhaltungselektronik, weiße Ware, braune Ware, aufgrund der guten
20 Wärmebeständigkeit auch rote Ware; sowie der Straßenverkehr, z.B. Straßenbeschilderung und dergleichen.

Beispielteil

Messmethoden allgemein:

5 Gelpermeationschromatographie GPC (Messmethode 1a und 1b):

Die Angaben der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte M_n , M_w und M_z sowie der Polydispersität PD in dieser Schrift beziehen sich auf die Bestimmung per Gelpermeationschromatographie.

Die Bestimmung erfolgt an 100 μ l klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 0,5 g/l). Als
10 Eluent wird Tetrahydrofuran mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 10 μ m, ID 8,0 mm · 50 mm verwendet. Zur Auftrennung werden

für 1a) die Säulen des Typs PSS-SDV, 5 μ m, 10³ Å (SN9090201) sowie 5 μ m, 10² Å (SN9090200) mit jeweils ID 8,0 mm · 300 mm und

15 für 1b) eine Säule des Typs PSS-SDV, 10 μ m linear one (SN2071901) mit ID 8,0 mm · 300 mm

eingesetzt (Säulen der Firma Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer PSS-SECURITY 1260 RID). Die Durchflussmenge beträgt 0,5 ml pro Minute. Die Kalibrierung erfolgt gegen PMMA-Standards (Polymethylmethacrylat-
20 Kalibrierung).

K-Wert (nach FIKENTSCHER) (Messmethode 2):

Der K-Wert ist ein Maß für die durchschnittliche Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Zur
Messung wurden 1%ige (1g/100 ml) toluolische Polymerlösungen hergestellt und mit Hilfe
25 eines VOGEL-OSSAG-Viskosimeters deren kinematische Viskositäten bestimmt. Nach Normierung auf die Viskosität des Toluols wird die relative Viskosität erhalten, aus der sich nach FIKENTSCHER der K-Wert errechnen lässt (Polymer 1967, 8, 381 ff.)

Feststoffgehalt (Messmethode 3):

Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht verdampfbaren Bestandteilen in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank die verdampfbaren Anteile abdampft und den
5 Rückstand zurückwiegt.

Glasübergangstemperatur T_g (Messmethode 4):

Die Bestimmung der statischen Glasübergangstemperatur erfolgt über Dynamische Differenzkalorimetrie nach DIN EN ISO 11357-2. Die Angaben zur
10 Glasübergangstemperatur T_g beziehen sich auf den Glasumwandlungstemperatur-Wert T_g nach DIN 53765:1994-03, sofern im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

Dichtebestimmung über den Masseauftrag und die Schichtdicke (Messmethode 5):

Das Raumgewicht beziehungsweise die Dichte ρ einer beschichteten Selbstklebemasse
15 wird über das Verhältnis vom Flächengewicht zu der jeweiligen Schichtdicke bestimmt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

MA = Masseauftrag/Flächengewicht (ohne Linergewicht) in [kg/m²]

d = Schichtdicke (ohne Linderdicke) in [m]

Bei diesem Verfahren wird die Rohdichte erhalten.

20 Diese Dichtebestimmung eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Gesamtdichte fertiger, auch mehrschichtiger, Produkte.

Spezielle Messmethoden (Haftklebmassen):

90°-Klebkraft Stahl - (Messmethode M1):

Die Bestimmung der Klebkraft Stahl erfolgte bei einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C
5 Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte. Die Muster wurden auf 20 mm Breite zugeschnitten und auf eine Stahlplatte geklebt. Die Stahlplatte wurde vor der Messung gereinigt und konditioniert. Dazu wurde die Platte zunächst mit Aceton abgewischt und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das Lösungsmittel abdampfen konnte.

Die dem Prüfuntergrund abgewandte Seite des Dreischichtverbundes wurde dann mit einer
10 50 µm Aluminiumfolie abgedeckt, wodurch verhindert wurde, dass sich das Muster bei der Messung dehnt. Danach erfolgte das Anrollen des Prüfmusters auf den Stahluntergrund. Hierzu wurde das Tape mit einer 2 kg-Rolle fünfmal hin und her bei einer Aufrollgeschwindigkeit von 10 m/min überrollt. Unmittelbar nach dem Anrollen wurde die Stahlplatte in eine spezielle Halterung geschoben, die es ermöglicht, das Muster in einem
15 Winkel von 90° nach oben abzuziehen. Die Klebkraftmessung erfolgte mit einer Zwick-Zugprüfmaschine.

Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Scherstandzeit (SSZ, Messmethode M2):

Die Musterpräparation erfolgte in einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und
20 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte. Das Prüfmuster wurde auf 13 mm zugeschnitten und auf eine Stahlplatte geklebt. Die Verklebungsfläche betrug 20 mm · 13 mm (Länge · Breite). Vor der Messung wurde die Stahlplatte gereinigt und konditioniert. Dazu wurde die Platte zunächst mit Aceton abgewischt und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das
25 Lösungsmittel abdampfen konnte. Nach dem Verkleben wurde die vom Substrat abgewandte Seite mit einer 50 µm Aluminiumfolie verstärkt und mit einer 2 kg Rolle zweimal hin und her überrollt. Anschließend wurde eine Gurtschleife am überstehenden Ende des Dreischichtverbundes angebracht. Das Ganze wurde dann an einer geeigneten Vorrichtung aufgehängt und mit einem Gewicht von 1 kg (10 N) belastet. Die
30 Aufhängvorrichtung war so beschaffen, dass das Gewicht die Probe in einem Winkel von 179° +/- 1 ° belastete. Dadurch war sichergestellt, dass sich der Dreischichtverbund nicht

von der Plattenunterkante abschälen konnte. Die gemessene Scherstandzeit, die Zeit zwischen Aufhängen und Abfallen des Musters, ist in Minuten angegeben und entspricht dem Mittelwert aus drei Messungen. Die Messung wurde bei Normalklima (23 °C, 55 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.

5

Rohstoffe

Tabelle 3: Kommerziell erhältliche, eingesetzte Chemikalien

Chemische Verbindung	Handelsname	Hersteller	CAS-Nr.
Methylmethacrylat MMA	Visiomer® MMA	Evonik	80-62-6
Cyclohexylmethacrylat CHMA	Visiomer® c-HMA	Evonik	101-43-9
Isobornylmethacrylat IBOMA		Sigma Aldrich	7534-94-3
4-tert-Butylcyclohexylmethacrylat TBCHMA	Nourycryl MC110	Akzo Nobel	46729-07-01
Laurylmercaptan	1-Dodecanthiol	Dr. Spiess Chemische Fabrik	112-55-0
Acrylsäure AS		Sigma Aldrich	79-10-7
2-Ethylhexylacrylat EHA		BASF	103-11-7
n-Butylacrylat BA		BASF	141-32-2
Isobornylacrylat IBOA	Visiomer® IBOA	Evonik	5888-33-5
2,2-Azobis(2-methylbutyronitril)	Vazo® 67	Akzo Nobel	13472-08-7
Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
Tetraglycidyl-metaxyloldiamin	Erisys™ GA240	IMCD	63738-22-7
Pentaerythrittetraglycidether	D.E.R.™ 749	DOW	3126-63-4
Isophorondiamin	Vestamin® IPD	Evonik	2855-13-2
Mikroballons (MB) (trocken-unexpandierte Mikrosphären, Durchmesser 9 – 15 µm, Expansions-Starttemperatur 106 – 111 °C, TMA-Dichte ≤ 25 kg/m ³)	Expancel® 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	

Herstellung der Polymere für die Haftklebmassen:

Polymer A1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 42,5 kg 2-Ethyl-
5 hexylacrylat, 42,5 kg n-Butylacrylat, 4 kg Acrylsäure und 11 kg Isobornylacrylat in 72,4 kg
Aceton/Benzin (50:50) befüllt. Nach 45-minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter
Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g 2,2'-Azobis(2-
methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C
10 erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h
wurden erneut 50 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) zugegeben; jeweils nach 2, 3 und 4 h
wurde mit 15 kg Aceton/Benzin-Gemisch (50:50) verdünnt.

Nach 5,5 h sowie nach 7 h wurde jeweils mit 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-
peroxydicarbonat nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation
abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein Umsatz von 99,6 %
15 erreicht. Das erhaltene Polyacrylat hatte einen K-Wert von 70, ein mittleres
Molekulargewicht (Messmethode 1b) von $M_w = 1.030.000$ g/mol, Polydispersität
PD (M_w/M_n) = 58.

Polymer A2

20 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 48 kg
2-Ethylhexylacrylat, 29 kg n-Butylacrylat, 17 kg Isobornylacrylat und 6 kg Acrylsäure in
72,4 kg Aceton/ Benzin (50:50) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas
unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g 2,2'-Azobis(2-
methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde über 5 h die Innentemperatur auf
25 70 °C geregelt, danach das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant
bei dieser Außentemperatur durchgeführt. 1 h nach der ersten Initiatorzugabe wurden
erneut 50 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) zugegeben; jeweils nach 2, 3 und 4 h wurde
mit 15 kg Aceton/Benzin-Gemisch (50:50) verdünnt. Nach 5,5 h sowie 7 h wurde jeweils
mit 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat nachinitiiert und nach 8 h mit 15 kg
30 Aceton/Benzin-Gemisch (50:50) verdünnt. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die
Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz von 99,5 % erreicht. Das erhaltene Polyacrylat hatte ein mittleres Molekulargewicht (Messmethode 1b) von $M_w = 883.000$ g/mol, Polydispersität PD (M_w/M_n) = 81.

5 Polymerisation der Acrylatharze (B1 bis B3 sowie Vergleichsbeispiele VB4 bis VB6:

Niedermolekulares Acrylatharz – Beispiel B1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 22,2 kg Methylmethacrylat, 33,3 kg Cyclohexylmethacrylat, 44,5 kg Isobornylmethacrylat, 11,1 kg 10 1-Dodecanthiol und 47,6 kg eines Aceton/ Isopropanol Gemischs (96:4) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 444 g Vazo 67 (5 Gew.-% in Aceton) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 7 h Reaktionszeit wurden wiederum 444 g Vazo 67 15 als 5 Gew.-%ige Lösung in Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 22h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde eine Umsatz von 98,8 % erreicht. Das erhaltene niedermolekulare Polymethacrylat hatte ein mittleres Molekulargewicht (Messmethode 1a) von $M_n = 2.530$ g/mol, Polydispersität PD (M_w/M_n) = 1,6. Die statische Glasübergangstemperatur betrug 42,9°C.

20

Die Beispiele B2 bis B3 und die Vergleichsbeispiele VB4 bis VB6 wurden analog Beispiel B1 hergestellt.

Tabelle 4: Methacrylatharze B2 und B3 sowie Vergleichsbeispiele VB4 bis VB6

Beispiel	MMA [Gew.-%]	CHMA [Gew.-%]	IBOMA [Gew.-%]	TBCHMA [Gew.-%]	DDT [Gew.-%]	T _g [°C]	M _n [g/mol]	PD [-]
B2	25	25	15	25	10	39,4	2130	1,5
B3	30	20	10	30	10	39,3	1900	1,6
VB4	45	45	-	-	10	40,6	2050	1,6
VB5	70	20	-	-	10	46,2	2090	1,6
VB6	25	35	30	-	10	43,5	2120	1,5

DDT = Regler Dodecanthiol

Alle Haftklebmassebeispiele wurden durch Mischen von Polyacrylat und Methacrylatharz so formuliert, dass sie jeweils 70 Gew.-% Polymer (A1 oder A2) und 30 Gew.-% des niedermolekularen Methacrylatharzes B (B1-B3 sowie VB4-VB6) enthielten. Jede Haftklebmasseformulierung wurde mit 0,05 Gew.-% - bezogen auf das Polymer A - des Vernetzers Erisys GA 240 abgemischt, mit Aceton auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% verdünnt und dann aus Lösung auf eine silikonisierte Trennfolie (50 µm Polyester) beschichtet. (Beschichtungsgeschwindigkeit 2,5 m/min, Trockenkanal 15 m, Temperaturen Zone 1: 40 °C, Zone 2: 70 °C, Zone 3: 95 °C, Zone 4: 105 °C). Der Masseauftrag betrug 50 g/m².

Herstellung des Ausgangspolymeres C für den Polyacrylatschaum VT

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 30 kg 2-Ethylhexylacrylat, 67 kg n-Butylacrylat, 3 kg Acrylsäure und 66 kg Aceton/Isopropanol (96:4) befüllt. Nach 45-minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 50 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) zugegeben; nach 4 h wurde mit 20 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt.

Nach 5 sowie nach 7 h wurde jeweils mit 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Umsatz betrug 99,6 %. Das erhaltene Polyacrylat hatte einen Feststoffgehalt von 50,2 % und mittlere Molekulargewichte $M_n = 91.900 \text{ g/mol}$ und $M_w = 1.480.000 \text{ g/mol}$; Polydispersität PD (M_w/M_n) = 16,1.

Herstellung der Klebebandbeispiele

10 Verfahren 1: Aufkonzentration / Herstellung der Polyacrylatschmelze

Das Basispolymer C wurde mittels Einschneckenextruder (Aufkonzentrationsextruder, Berstorff GmbH, Deutschland) weitestgehend vom Lösemittel befreit (Restlösemittelgehalt $\leq 0,3 \text{ Gew.-%}$). Die Parameter der Aufkonzentration des Basispolymers waren wie folgt: Die Drehzahl der Schnecke betrug 150 U/min, der Motorstrom 15 A und es wurde ein Durchsatz von 58,0 kg/h flüssig realisiert. Zur Aufkonzentration wurde an drei verschiedenen Domen ein Vakuum angelegt. Die Unterdrücke betragen jeweils zwischen 20 mbar und 300 mbar. Die Austrittstemperatur der aufkonzentrierten Schmelze des Polymers C lag bei ca. 115 °C. Der Feststoffgehalt betrug nach diesem Aufkonzentrationsschritt 99,8%.

20

Verfahren 2: Herstellung des Polyacrylatschaums, Abmischung mit dem Vernetzer-Beschleuniger-System für die thermischen Vernetzung und Beschichtung

Die Schäumung fand in einer Versuchsanlage statt, die der Darstellung in Fig. 1 entspricht.

Das Basispolymer P wurde gemäß Verfahren 1 in einem Fütterextruder 1 aufgeschmolzen und mit diesem als Polymerschmelze über einen beheizbaren Schlauch 11 in einen Planetwalzenextruder 2 (PWE) der Firma ENTEX (Bochum) gefördert (es wurde insbesondere ein PWE mit vier unabhängig voneinander heizbaren Modulen T1, T2, T3, T4 eingesetzt). Über die Dosieröffnung 22 bestand die Möglichkeit, zusätzliche Additive oder Füllstoffe, wie z.B. Farbpasten, zuzuführen. An Punkt 23 wurde der Vernetzer hinzugefügt. Alle Komponenten wurden zu einer homogenen Polymerschmelze gemischt.

Mittels der Schmelzpumpe 24a und eines beheizbaren Schlauches wurde die Polymerschmelze in einen Doppelschneckenextruder 3 (Firma BERSTORFF) überführt (Eingabeposition 33). An Position 34 wurde die Beschleunigerkomponente hinzugefügt. Anschließend wurde die gesamte Mischung in einem Vakuumdom V bei einem Druck von 175 mbar von allen Gaseinschlüssen befreit. Im Anschluss an die Vakuumzone befand sich auf der Schnecke ein Blister B, welcher einen Druckaufbau in dem darauf folgenden Segment S ermöglichte. Durch geeignete Steuerung der Extruderdrehzahl und der Schmelzpumpe 37a wurde in dem Segment S zwischen Blister B und Schmelzpumpe 37a ein Druck von größer 8 bar aufgebaut, an der Dosierstelle 35 die Mikroballeonmischung (Mikroballeons eingebettet in das Dispergierhilfsmittel gemäß den Angaben bei den Versuchsreihen) hinzugefügt und mittels eines Mischelements homogen in die Vormischung eingearbeitet. Die entstandene Schmelzmischung wurde in eine Düse 5 überführt.

Nach Verlassen der Düse 5, also nach Druckabfall, expandierten die eingearbeiteten Mikroballeons, wobei durch den Druckabfall eine scherungsarme Abkühlung der Polymermasse erfolgte. Es entstand eine geschäumte Haftklebmasse, welche anschließend zwischen zwei wiederverwendbaren Trennmaterialien (Prozessliner) beschichtet und mittels des Walzenkalenders 4 bahnförmig ausgeformt wurde.

20

Um die Verankerung der Haftklebmassen auf dem ausgeformten Polyacrylatschaum zu verbessern, wurden sowohl die Haftklebmassen als auch der Schaum mittels Corona vorbehandelt (Corona-Anlage der Firma VITAPHONE, Dänemark, $70 \text{ W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$). Anschließend wurden die Prozessliner entfernt und die Haftklebmasseschichten ober- und unterseitig auf den Polyacrylatschaum kaschiert. Die Corona-Behandlung führte zu einer verbesserten chemischen Anbindung der Haftklebmassen an die Polyacrylatschaumträgerschicht.

25

Die Bahngeschwindigkeit bei Durchlaufen der Kaschieranlage betrug 30 m/min.

Nach Verlassen der Kaschieranlage wurde eine silikonisierte Trennfolie ausgedeckt und das fertige Dreischichtprodukt mit der verbleibenden silikonisierten Trennfolie aufgewickelt.

30

Tabelle 5: Polyacrylatschaum VT

Beispiel			VT
Komponenten	Basispolymer C		97,8
	Expancel 051 DU 40		1,5
	Polypox R16	[Gew.-%]	0,139
	IPDA		0,144
	Reofos RDP		0,41
Aufbau	Dicke	[μm]	902
	Dichte	[kg/m^3]	749

Im Folgenden werden die Beispiel-Klebebänder aus dem Polyacrylatschaumträger VT und den beidseitig aufgetragenen Haftklebmasseschichten vorgestellt.

5

In Tabelle 6 sind zunächst die Unterschiede Z zwischen den Acrylatharzen B bzw. VB und den Polymeren A der Haftklebmasseschichten sowie dem Polymer C des Schaumträgers aufgelistet.

10

Tabelle 6: Unterschiedlichkeiten Z zwischen den Acrylatharzen B bzw. VB und den Polymeren A der Hafklebmasseschichten sowie dem Polymer C des Schaumträgers

Polymer	Hansen-Löslichkeitsparameter			Tg / °C	Differenz (Δ)/Unterschiedlichkeit (Z) zu C [MPa] ^{1/2}				Differenz (Δ)/Unterschiedlichkeit (Z) zu A1 [MPa] ^{1/2}				Differenz (Δ)/Unterschiedlichkeit (Z) zu A2 [MPa] ^{1/2}				Z _{B/A1} /Z _{B/C}	Z _{B/A2} /Z _{B/C}
	δ _d	δ _p	δ _H		Δδ _d	Δδ _p	Δδ _H	Z _{B/C}	Δδ _d	Δδ _p	Δδ _H	Z _{B/A1}	Δδ _d	Δδ _p	Δδ _H	Z _{B/A2}		
C	17,0	8,2	6,3	-51,1														
A1	17,1	7,9	6,1	-40,7														
A2	17,1	7,6	6,1	-33,0														
B1	17,3	7,3	5,6	42,9	0,3	0,9	0,7	1,29	0,2	0,6	0,5	0,88	0,2	0,3	0,5	0,71	0,55	
B2	16,9	7,1	5,7	39,4	0,1	1,1	0,6	1,27	0,2	0,8	0,4	0,98	0,2	0,5	0,4	0,75	0,60	
B3	16,8	7,2	5,8	39,3	0,2	1	0,5	1,19	0,3	0,7	0,3	0,97	0,3	0,4	0,3	0,78	0,66	
VB4	17,2	8,2	6,7	40,6	0,2	0	0,4	0,57	0,1	0,3	0,6	0,70	0,1	0,6	0,6	0,87	1,54	
VB5	17,0	8,9	7,0	46,2	0	0,7	0,7	0,99	0,1	1	0,9	1,36	0,1	1,3	0,9	1,59	1,61	
VB6	17,3	7,5	5,9	43,5	0,3	0,7	0,4	1,00	0,2	0,4	0,2	0,60	0,2	0,1	0,2	0,46	0,46	

Tabelle 7: Klebtechnische Eigenschaften der Klebebandbeispiele KB1 bis KB6 bzw. VKB1 bis VKB9

Bei- spiel	Poly- mer	Nieder- mole- kulare Mode	Z _{B/A}	Z _{B/C}	Z _{B/A} / Z _{B/C}	Klebkraft 90° ASTM [N/cm]			Klebkraft 90° PE [N/cm]			Klebkraft 90° PP [N/cm]			SSZ [min]	70°C
						Sofort	1 Woche 40°C	3 Monate RT	Sofort	1 Woche 40°C	3 Monate RT	Sofort	1 Woche 40°C	3 Monate RT		
KB1	A1	B1	0,88	1,29	0,68	53,3	52,9	53,4	31,1	30,8	31,2	34,2	34,6	34,7	10000	10000
KB2	A1	B2	0,98	1,27	0,77	49,8	50,1	50,0	28,6	28,9	28,8	33,1	33,2	33,5	9124	9018
KB3	A1	B3	0,97	1,19	0,82	50,1	49,9	50,3	26,9	26,8	27,0	31,8	31,9	31,9	10000	9879
VKB1	A1	/				39,5	39,8	39,7	16,4	16,5	16,4	19,7	19,8	19,9	10000	10000
VKB2	A1	VB4	0,70	0,57	1,24	48,3	39,2	39,0	27,8	15,8	15,7	29,3	18,7	18,6	8569	8351
VKB3	A1	VB5	1,36	0,99	1,37	41,7	37,9	37,1	23,9	13,1	13,2	24,7	16,1	16,2	9342	8974
VKB4	A1	VB6	0,60	1,00	0,60	50,0	40,4	40,3	26,7	15,4	15,2	29,5	19,6	19,4	10000	10000
KB4	A2	B1	0,71	1,29	0,55	56,0	55,8	56,2	32,0	32,2	32,3	33,2	32,9	33,1	9476	9213
KB5	A2	B2	0,75	1,27	0,60	52,4	53,0	53,1	31,4	31,2	31,5	30,8	30,9	31,0	10000	10000
KB6	A2	B3	0,78	1,19	0,66	51,5	51,7	52,0	30,9	31,2	31,1	31,6	31,8	31,8	10000	9769
VKB5	A2	/				41,2	40,9	41,3	15,9	16,1	16,0	20,6	20,5	20,7	10000	10000

VKB6	A2	VB4	0,87	0,57	1,54	46,7	39,3	39,6	26,9	15,8	15,8	29,0	19,4	19,0	8496	8316
VKB7	A2	VB5	1,59	0,99	1,61	44,3	38,8	38,4	23,1	14,3	14,2	24,6	15,9	15,1	9734	9542
VKB8	A2	VB6	0,46	1,00	0,46	49,4	39,8	39,7	27,4	15,7	15,9	28,8	17,6	17,8	10000	9787
VKB9	A2	*	-	-	-	50,0	24,8	16,2	22,8	9,6	1,2	22,6	12,1	2,2	10000	6300

☞ * Als Harz wurden 30 Gew.-% des Terpen-Phenol-Harzes DT105 der FA. DRT verwendet; Erweichungspunkt 110°C. Aufgrund der unbekanntenen Struktur konnten die Löslichkeitsparameter und somit auch die Unterschiedlichkeit Z nicht berechnet werden.

Patentansprüche

1. Klebeband, umfassend
- 5 a) eine Trägerschicht, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat; und
b) eine äußere Haftklebmasseschicht, enthaltend
- b1) mindestens ein Poly(meth)acrylat und
- b2) mindestens ein (Meth)Acrylatoligomer;
- wobei die Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1) eine höhermolekulare Mode und die Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2) eine niedermolekulare Mode innerhalb der
- 10 äußeren Haftklebmasseschicht b) bilden; dadurch gekennzeichnet, dass
- die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{b1/b2}$ der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) < 1 beträgt; und
- die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{a/b2}$ der niedermolekularen
- 15 Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) > 1 beträgt.
2. Klebeband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient der Unterschiedlichkeit $Z_{b1/b2}$ und der Unterschiedlichkeit $Z_{a/b2} \leq 0,9$ beträgt.
- 20
3. Klebeband gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht geschäumt ist.
4. Klebeband gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des Poly(meth)acrylats der äußeren Haftklebmasseschicht, gemessen nach der hierin beschriebenen Methode 1b, 20.000 bis 2.000.000 g/mol beträgt.
5. Klebeband gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 30 dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des Poly(meth)acrylats der Trägerschicht, gemessen nach der hierin beschriebenen Methode 1b, 500.000 bis 1.700.000 g/mol beträgt.

- 5 6. Klebeband gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w des (Meth)Acrylatoligomers der äußeren Haftklebmasseschicht, gemessen nach der hierin beschriebenen Methode 1a, 1.500 bis 5.000 g/mol beträgt.
7. Klebeband gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Klebeband zwei äußere Haftklebmasseschichten b) umfasst.
- 10 8. Klebeband gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden äußeren Haftklebmasseschichten b) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung identisch sind.
9. Verwendung von Poly(meth)acrylaten und (Meth)Acrylatoligomeren in einem Klebeband derart, dass das Klebeband
- 15 a) eine Trägerschicht, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat; und
b) eine äußere Haftklebmasseschicht, enthaltend
- b1) mindestens ein Poly(meth)acrylat und
- b2) mindestens ein (Meth)Acrylatoligomer umfasst;
- wobei die Gesamtheit der Poly(meth)acrylate b1) eine höhermolekulare Mode und die
- 20 Gesamtheit der (Meth)Acrylatoligomere b2) eine niedermolekulare Mode innerhalb der äußeren Haftklebmasseschicht b) bilden;
- die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{b1/b2}$ der niedermolekularen und der höhermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) < 1 beträgt; und
- 25 die Unterschiedlichkeit der Hansen-Löslichkeitsparameter $Z_{a/b2}$ der niedermolekularen Mode der äußeren Haftklebmasseschicht b) und der Gesamtheit der Poly(meth)acrylate der Trägerschicht a) > 1 beträgt,
- zur Verbesserung der Witterungs- und/oder Lagerungsbeständigkeit des Klebebandes.

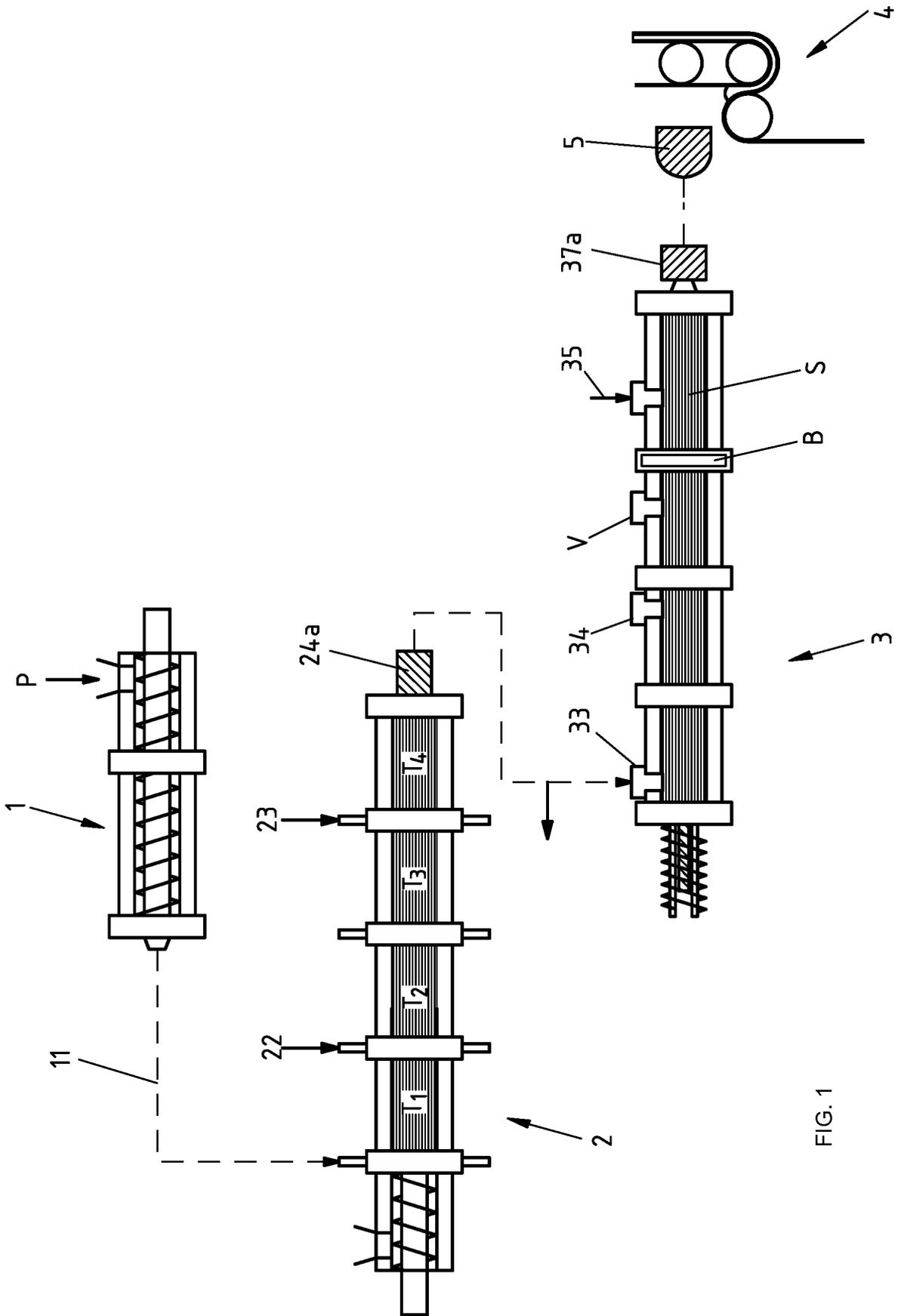


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/064022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i; <i>C09J 7/10</i> (2018.01)i; <i>C09J 133/08</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2100933 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 16 September 2009 (2009-09-16) abstract paragraphs [0033], [0034], [0056], [0057]; claims 1,7-10; examples	1,2,4,6-9
X	EP 1574557 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 14 September 2005 (2005-09-14) abstract paragraph [0040] - paragraphs [0042], [0054], [0070]; claims 1,2,7; examples	1,2,4,6-9
X	WO 2012128294 A1 (LINTEC CORP [JP]; NASU KENJI [JP]; HONGO YUKI [JP]) 27 September 2012 (2012-09-27) abstract pages 3,9,10; claims 1,4-6; examples	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 August 2019		Date of mailing of the international search report 09 August 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Meier, Stefan Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/064022

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2100933	A1	16 September 2009	EP	2100933	A1	16 September 2009
				JP	4813509	B2	09 November 2011
				JP	2009215522	A	24 September 2009
				KR	20090098714	A	17 September 2009
				TW	201002800	A	16 January 2010
				US	2009229733	A1	17 September 2009
<hr/>							
EP	1574557	A1	14 September 2005	AT	386092	T	15 March 2008
				CN	1667068	A	14 September 2005
				DE	602005004680	T2	05 June 2008
				EP	1574557	A1	14 September 2005
				JP	4515118	B2	28 July 2010
				JP	2005255877	A	22 September 2005
				KR	20060043847	A	15 May 2006
				TW	I277644	B	01 April 2007
				US	2005202238	A1	15 September 2005
<hr/>							
WO	2012128294	A1	27 September 2012	CN	103562333	A	05 February 2014
				JP	WO2012128294	A1	24 July 2014
				KR	20140029396	A	10 March 2014
				TW	201249654	A	16 December 2012
				WO	2012128294	A1	27 September 2012
<hr/>							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09J7/38 C09J7/10 C09J133/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 100 933 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 16. September 2009 (2009-09-16) Zusammenfassung Absätze [0033], [0034], [0056], [0057]; Ansprüche 1,7-10; Beispiele -----	1,2,4, 6-9
X	EP 1 574 557 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 14. September 2005 (2005-09-14) Zusammenfassung Absatz [0040] - Absätze [0042], [0054], [0070]; Ansprüche 1,2,7; Beispiele -----	1,2,4, 6-9
X	WO 2012/128294 A1 (LINTEC CORP [JP]; NASU KENJI [JP]; HONGO YUKI [JP]) 27. September 2012 (2012-09-27) Zusammenfassung Seiten 3,9,10; Ansprüche 1,4-6; Beispiele -----	1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. August 2019		09/08/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Meier, Stefan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/064022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2100933	A1	16-09-2009	EP 2100933 A1 16-09-2009
			JP 4813509 B2 09-11-2011
			JP 2009215522 A 24-09-2009
			KR 20090098714 A 17-09-2009
			TW 201002800 A 16-01-2010
			US 2009229733 A1 17-09-2009

EP 1574557	A1	14-09-2005	AT 386092 T 15-03-2008
			CN 1667068 A 14-09-2005
			DE 602005004680 T2 05-06-2008
			EP 1574557 A1 14-09-2005
			JP 4515118 B2 28-07-2010
			JP 2005255877 A 22-09-2005
			KR 20060043847 A 15-05-2006
			TW I277644 B 01-04-2007
			US 2005202238 A1 15-09-2005

WO 2012128294	A1	27-09-2012	CN 103562333 A 05-02-2014
			JP WO2012128294 A1 24-07-2014
			KR 20140029396 A 10-03-2014
			TW 201249654 A 16-12-2012
			WO 2012128294 A1 27-09-2012
