



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 005 799 T2** 2009.04.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 720 887 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 005 799.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2005/004097**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 713 201.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/082912**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.02.2005**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.09.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 5/02 (2006.01)**

C09J 4/06 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

546891 P 23.02.2004 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**SONNENSCHNEIN, Mark F., Midland, MI 48640, US;
WENDT, Benjamin L., Chesaning, MI 48616, US**

(54) Bezeichnung: **KLEBSTOFF AUF WASSERBASIS ZUM KLEBEN VON SUBSTRATEN MIT NIEDRIGER OBERFLÄCHENENERGIE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Klebstoff auf Wasserbasis zum Verkleben von Substraten mit niedriger Oberflächenenergie. Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymere davon sind bei der Fertigung vieler Gegenstände einschließlich Fahrzeugzierblenden, Schuhsohlen, Spielzeug und Haushaltsgeräte von Nutzen. Diese Polymere sind kostengünstig und leicht und haben eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit. Leider unterbindet die inhärente niedrige Oberflächenenergie von Polyolefinen die Haftung an den meisten Klebstoff- und Beschichtungsformulierungen, die im Allgemeinen polare Materialien wie Urethane, Acrylharzderivate und Epoxidharze enthalten. Infolgedessen richteten sich die Anstrengungen auf die Vorbehandlung der Oberfläche dieser Materialien mit niedriger Oberflächenenergie, um sie klebefähig zu machen. Zu solchen Vorbehandlungen gehören Dampfreinigung, Entfetten, Säurebehandlung, Grundieren, Koronaentladungsbehandlung oder Plasmabehandlung. Weitere Anstrengungen zur Verbesserung der Haftung galten der Verwendung von Haftvermittlern. Leider sind solche Verfahren oft mühsam, kostspielig und umweltschädlich. Demzufolge wäre es von Vorteil, eine einfache Art des Aufbringens von Klebstoffen auf Substrate mit niedriger Oberflächenenergie ohne Oberflächenvorbehandlung oder Haftvermittler zu entdecken. Ferner wäre es von Vorteil, wenn es sich bei dem Klebstoff oder einer ähnlichen Beschichtung um einen auf Wasserbasis handeln würde, um den Anteil an flüchtigen organischen Stoffen, Geruch und Kosten zu senken.

Zusammenfassung der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung wird einem in der Technik bestehenden Bedarf gerecht, indem sie, in einer ersten Ausgestaltung, eine zweiteilige Klebstoffformulierung bereitstellt, die, in einem ersten Teil, Wasser, ein Tensid und einen geschützten Alkylborankomplex umfasst und, in einem zweiten Teil, ein Acrylmonomer und einen Trialkylboran verdrängenden Initiator. Das Tensid ist ein neutrales oder basisches Tensid oder eine Kombination davon.

[0003] In einer zweiten Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um eine Zusammensetzung, die Wasser, ein Tensid, ein Acrylmonomer, einen Trialkylboran verdrängenden Initiator und ein Thixotropiermittel umfasst.

[0004] In einer dritten Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren, bei dem eine tensidstabilisierte wässrige Dispersion eines Trialkylboran-Organostickstoff-Komplexes mit einem Acrylmonomer und einem Trialkylboran verdrän-

genden Initiator in Kontakt gebracht wird, um einen härtenden Klebstoff auf Acrylbasis zu bilden; und 2) der härtende Klebstoff auf ein Substrat mit niedriger Oberflächenenergie aufgebracht wird.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0005] In einer ersten Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um einen zweiteiligen Klebstoff, der in einem ersten Teil Wasser, ein Tensid und einen geschützten Alkylborankomplex und in einem zweiten Teil ein Acrylmonomer und einen Trialkylboran verdrängenden Initiator umfasst. Der hierin verwendete Begriff "geschützter Alkylborankomplex" bezeichnet entweder einen Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex, der ein oxidationsbeständiger Komplex aus einem Trialkylboran und einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung ist, oder ein heterocyclisches Borat, wie es in dem US-Patent 6,646,076, Spalte 3, Zeilen 40–67 bis Spalte 4, Zeilen 1–8 und Spalte 5–14 beschrieben und gelehrt wird, dessen Beschreibung durch Verweis darauf hierin mit einbezogen wird.

[0006] Der bevorzugte Alkylborankomplex ist ein Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex. Die Alkylgruppen sind vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylcycloalkyl, mehr bevorzugt C₁-C₅-Alkyl. Beispiele für stickstoffhaltige organische Verbindungen sind substituierte oder nicht substituierte primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, Diamine, Pyridine, Pyrrolidine, Pyrrole und Carbazole.

[0007] Beispiele für bevorzugte Boran-Organostickstoff-Komplexe sind ein Triethylboran:Dimethylaminopropylamin-Komplex, Tributylboran:Dimethylaminopropylamin-Komplex, Triethylboran:Pyrrolidin-Komplex, Tributylboran:Pyrrolidin-Komplex, Triethylboran:Pyridin-Komplex, Tributylboran:Pyridin-Komplex, Triethylboran:Isophorondiamin-Komplex, Tributylboran:Isophorondiamin-Komplex, Triethylboran:Methoxypropylamin-Komplex und Tributylboran:Methoxypropylamin-Komplex.

[0008] Der Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex kann hergestellt werden, indem eine Trialkylboranverbindung, entweder allein oder als Trialkylboran-Etherat-Komplex, mit einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung, vorzugsweise mit einem stöchiometrischen Überschuss der stickstoffhaltigen Verbindung, in Kontakt gebracht wird. Zum Beispiel enthält ein bevorzugter Tri-n-butylboran:3-Methoxypropylamin-Komplex Tri-n-Butylboran und 3-Methoxypropylamin in einem Molverhältnis von etwa 1:1,05 bis etwa 1:1,50.

[0009] Das Tensid, bei dem es sich um ein neutrales oder ein basisches Tensid oder eine Kombination davon handelt, ist in dem ersten Teil der zweiteiligen

Formulierung enthalten. Beispiele für geeignete Tenside sind Polyvinylpyrrolidinone, Polyetheramine, Polyethylenglycole, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Copolymere, Polyacrylamide, Hydroxycellulose-derivate, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuresalze und Polymethacrylsäuresalze sowie Kombinationen davon.

[0010] Die Tensidkonzentration in dem ersten Teil der Formulierung reicht aus, um die Lagerbeständigkeit des Komplexes in Wasser zu erhöhen, und schwankt in Abhängigkeit von dem verwendeten Tensid. Im Allgemeinen liegt die Tensidkonzentration im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Tensids, des Wassers und des Komplexes.

[0011] Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Komplex ist vorzugsweise nicht kleiner als 2:1, mehr bevorzugt nicht kleiner als 5:1 und am meisten bevorzugt nicht kleiner als 10:1 und vorzugsweise nicht größer als 100:1, mehr bevorzugt nicht größer als 50:1 und am meisten bevorzugt nicht größer als 20:1.

[0012] Der zweite Teil des zweiteiligen Klebstoffs enthält ein Acrylmonomer, einen Trialkylboran verdrängenden Initiator und, optional, ein Thixotropiermittel. Der Begriff "Acrylmonomer" wird hierin zur Bezeichnung eines Acrylamidmonomers, eines Acrylnitrilmonomers oder eines Acrylatmonomers verwendet, wobei Acrylatmonomere bevorzugt werden. Acrylatmonomere haben die folgende chemische Struktur:



wo R ein von H verschiedener Substituent ist; vorzugsweise Alkyl, Cycloalkyl, Bicycloalkyl oder Hydroxyalkyl, mehr bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, Isonorbonyl oder Hydroxyethyl; und R' ist ein Substituent, vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, mehr bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0013] Beispiele für geeignete Acrylmonomere sind Acrylnitril, Acrylamid, n-Methylacrylamid, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Isobornylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Glycidylacrylat und Ethyl-n-hexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat und Ethyl-n-hexylmethacrylat sowie Kombinationen davon. Mehr bevorzugte Acrylmonomere sind 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat und Methylmethacrylat sowie Kombinationen davon. Ein höchst bevorzugtes Acrylmonomer ist Methylmethacrylat.

[0014] Der Trialkylboran verdrängende Initiator ist gekennzeichnet durch seine Fähigkeit, das Trialkylboran aus dem geschützten Alkylborankomplex, vorzugsweise aus dem Trialkylboran:Organostickstoff-Komplex, zu verdrängen. Außerdem kann der Initiator so gewählt sein, dass er mit dem Acrylmonomer copolymerisiert. Der Begriff "Acrylmonomer und Trialkylboran verdrängender Initiator" kann also ein einzelnes Monomer bezeichnen, das sowohl das Verdrängen von Trialkylboran auslöst als auch polymerisiert oder copolymerisiert, oder zwei oder mehr getrennte Verbindungen, die als Paket polymerisieren und das Verdrängen auslösen. Beispiele für Acrylmonomere, die außerdem Trialkylboran verdrängende Initiatoren sind, sind 2-Hydroxyalkylacrylate wie zum Beispiel 2-Hydroxymethylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxybutylacrylat.

[0015] Beispiele für weitere geeignete Initiatoren sind Säuren, wie zum Beispiel Essigsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ameisensäure, sowie Isocyanate, Aldehyde, Ketone, Säurechloride und Anhydride. Bevorzugte Initiatoren sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Kombinationen davon. Die verwendete Menge an Initiator ist vorzugsweise nicht kleiner als 1, mehr bevorzugt nicht kleiner als 2 Gew.-% und nicht größer als 20, mehr bevorzugt nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Initiators, des Monomers und des Thixotropiermittels.

[0016] Ein Thixotropiermittel ist ein Acrylpolymer, das vorteilhafterweise in dem zweiten Teil des zweiteiligen Klebstoffs enthalten ist, um die Viskosität des zweiten Teils so einzustellen, dass sie ungefähr dem ersten Teil entspricht, vorzugsweise so, dass der erste und der zweite Teil Viskositäten haben, die innerhalb von 20% voneinander liegen. Vorzugsweise ist die verwendete Menge an Thixotropiermittel nicht kleiner als etwa 10 und nicht größer als etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylmonomers, des Boran verdrängenden Initiators und des Thixotropiermittels. Ein bevorzugtes Thixotropiermittel ist ein polymeres Acryl wie zum Beispiel Poly(methylacrylat), Poly(ethylacrylat), Poly(n-propylacrylat), Poly(n-butylacrylat), Poly(t-butylacrylat), Poly(carboxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(n-propylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat), Poly(t-butylmethacrylat) und Poly(carboxyethylmethacrylat). Ein mehr bevorzugtes Thixotropiermittel ist Poly(methylmethacrylat), das vorzugsweise ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht (M_w) von nicht kleiner als 50.000 und mehr bevorzugt nicht kleiner als 75.000 Dalton hat, vorzugsweise nicht größer als 500.000 und mehr bevorzugt nicht größer als 400.000 Dalton.

[0017] Der Begriff "Substrat mit niedriger Oberflächenenergie" wird hierin zur Bezeichnung eines polymeren Kohlenwasserstoff-, eines polymeren Fluor-

kohlenstoff- oder eines polymeren Fluorkohlenwasserstoffsubstrats verwendet, das keine polaren Substituenten enthält. Beispiele für Substrate mit niedriger Oberflächenenergie sind Polyethylene, Polypropylene einschließlich isotaktische und syndiotaktische Polypropylene, Ethylen- α -Olefin-Copolymere einschließlich Ethylen-1-octen- und Ethylen-1-buten-Copolymere, hydriertes Polyisopren (auch bekannt als Polyethylen-alt-propylen)), Polyvinylidenfluoride, Polytetrafluorethylene, Polyester, Polyamide, Polyacetale, Polystyrole und Mischungen davon.

[0018] Weitere Zusatzstoffe wie Pigmente, Farbstoffe, anorganische Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Peroxide, organische Lösungsmittel und Antioxidantien können in einem oder in beiden Teilen der zweiteiligen Formulierung enthalten sein. Der Klebstoff hat daher eine weitere Anwendungsmöglichkeit als Lack, Grundierung oder Beschichtung.

[0019] Die zweite Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung, die Wasser, ein Tensid, ein Acrylmonomer, einen Trialkylboran verdrängenden Initiator, ein Thixotropiermittel und, optional, einen oder mehrere Zusatzstoffe umfasst. Diese Zusammensetzung kann mit dem Trialkylboran:Organoamin-Komplex kombiniert werden und in eine Einkopf-Sprühvorrichtung eingeleitet und auf ein Substrat aufgebracht werden, um einen Klebstoff, einen Lack, eine Grundierung oder eine Beschichtung herzustellen. Alternativ können die Komponenten getrennt gehalten werden und durch eine Mehrkomponentensprühvorrichtung aufgebracht werden.

[0020] Die dritte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren mit den folgenden Schritten: Die zwei Teile der zweiteiligen Formulierung werden miteinander in Kontakt gebracht, um einen härtenden Klebstoff bereitzustellen; und der härtende Klebstoff wird auf das Substrat aufgebracht. Die Schritte des Zusammenbringens der Teile können getrennt oder gleichzeitig erfolgen, und erfolgen vorzugsweise gleichzeitig, d. h. die zwei Teile des Klebstoffs werden zum Beispiel unter Verwendung einer Dichtungspistole mit zwei Patronen ungefähr zu dem Zeitpunkt, wo diese Komponenten mit dem Substrat in Kontakt kommen, miteinander in Kontakt gebracht. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung stellt eine einfache Möglichkeit zum Aufbringen eines Klebstoffs auf ein Substrat mit niedriger Oberflächenenergie bei Raumtemperatur bereit, ohne die Hilfe irgendeiner Oberflächenvorbehandlung.

[0021] Die folgenden Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung und sollen den Umfang der Erfindung nicht einschränken. H29A bezeichnet Tri-n-butylboran:3-Methoxypropylamin, das Tri-n-Butylboran und 3-Methoxypropylamin in einem Molverhältnis von ungefähr 1:1,05 enthält; H29B bezeichnet Tri-n-butylboran:3-Methoxypropylamin, das Tri-n-bu-

tylboran und 3-Methoxypropylamin in einem Molverhältnis von ungefähr 1:1,3 enthält; pphp steht für "Teile pro hundert Gewichtsteile" (Parts per hundred Parts by weight).

Beispiel 1 – Herstellung von wasserhaltigem Klebstoff mit H29A, der mit Polyvinylpyrrolidinon stabilisiert ist

[0022] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 3 Teile eines Acrylharzes aus 66,7 pphp Methylmethacrylat (MMA), 17,3 pphp Poly(methylmethacrylat) (PMMA, $M_w = 300.000$ Dalton), 12 pphp 2-Hydroxyethylacrylat und 4 pphp Acrylsäure mit 1 Teil einer aus 66 pphp Wasser, 24 pphp Polyvinylpyrrolidinon ($M_w = 300.000$) und 16 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen. Der Test wurde auf einem Spannrahmen Instron 4201 mit einer 1000 lb-Kraftmessdose durchgeführt, wobei vom Hersteller gelieferte Software der Serie 9 verwendet wurde. Beim Test der Proben riss das Substrat bei 665 psi +/- 50 psi bei einer durchschnittlichen Dehnung von 0,19" mit einer Überlappung der Verklebung von 0,5 Inch.

Beispiel 2 – Herstellung von wasserhaltigem Klebstoff mit H29A, der mit Polyvinylalkohol stabilisiert ist

[0023] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 2 Teile eines Acrylharzes aus 62 pphp MMA, 16 pphp PMMA ($M_w = 300.000$), 16 pphp 2-Hydroxyethylacrylat und 6 pphp Acrylsäure mit 1 Teil einer aus 85 pphp Wasser, 11 pphp Polyvinylalkohol ($M_w = 150.000$) und 4 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten durch Reißen des Substrats bei einer durchschnittlichen Überlappungsscherenergie von 875 psi +/- 140 psi bei einer durchschnittlichen Dehnung von 0,47 Inch mit einer Subst-

ratüberlappung von 0,5 Inch.

Beispiel 3 – Herstellung von wasserhaltigem Klebstoff mit PEG

[0024] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes aus 72 pphp MMA, 18 pphp PMMA ($M_w = 300.000$), 10 pphp Acrylsäure mit 1 Teil einer aus 58 pphp Wasser, 33 pphp Polyethylenglycol (PEG, $M_w = 20.000$) und 9 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten durch Reißen des Substrats bei einer durchschnittlichen Überlappungsscherenergie von 429 psi nach Dehnung um 0,14 Inch mit einer Überlappung von 0,5 Inch.

Beispiel 4 – Wasserhaltiger Klebstoff mit H29A, der mit Polyetheramin stabilisiert ist

[0025] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes gemäß Beispiel 3 mit 1 Teil einer aus 70 pphp Wasser, 25 pphp Polyetheramin Jeffamine™ 2000 (Warenzeichen von Huntsman Chemical) und 5 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten durch Reißen des Substrats bei einer durchschnittlichen Überlappungsscherenergie von 605 psi +/- 70 psi nach Dehnung um 0,25" mit einer Überlappung von 0,5 Inch.

Beispiel 5 – Wasserhaltiger Klebstoff mit H29A, der mit Natriumsalz von Polyacrylsäure stabilisiert ist

[0026] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil einer Acrylharzkompo-

nente gemäß Beispiel 3 mit 1 Teil einer aus 75 pphp Wasser, 20 pphp vollständig neutralisiertem Natriumsalz von Polyacrylsäure ($M_w = 30.000$) und 5 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten durch Reißen des Substrats bei einer Überlappungsscherenergie von 790 psi +/- 70 psi nach Dehnung um 0,33 Inch mit einer Überlappung von 0,5 Inch.

Beispiel 6 – Wasserhaltiger Klebstoff mit H29A, der mit Polyacrylamid stabilisiert ist

[0027] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes ähnlich dem von Beispiel 3 mit 1 Teil einer aus 75 pphp Wasser, 20 pphp Polyacrylamid ($M_w = 10.000$) und 5 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten durch Reißen des Substrats bei einer Überlappungsscherenergie von 690 psi.

Beispiel 7 – Wasserhaltiger Klebstoff unter Verwendung von Isophorondiisocyanat als Initiator

[0028] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes ähnlich dem von Beispiel 3, außer dass Isophorondiisocyanat anstelle von Acrylsäure verwendet wurde, mit 1 Teil einer Komponente kombiniert wurde, die mit der in Beispiel 6 beschriebenen wasserhaltigen Komponente identisch war. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" x 4" x 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anord-

nung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten in dem Klebstoff bei einer Überlappungsscherenergie von 284 psi.

Beispiel 8 – Wasserhaltiger Klebstoff mit H29A, der mit einem Polyethylenglycol stabilisiert ist.

[0029] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes aus 65 pphp MMA, 20 pphp Hydroxybutylmethacrylat, 10 pphp PMMA ($M_w = 300.000$), 5 pphp Acrylsäure mit 1 Teil einer aus 90 pphp Wasser, 5 pphp Polyethylenglycol Polyox™ N80 (Warenzeichen von The Dow Chemical Company) und 5 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" × 4" × 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten in dem Substrat bei einer Überlappungsscherenergie von 600 psi +/- 100 psi.

Beispiel 9 – Wasserhaltiger Klebstoff mit H29A, der mit Fluorpolymer Teflon™ PFA stabilisiert ist

[0030] Ein wasserhaltiger Klebstoff zum Verkleben von Kunststoffsubstraten wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 1 Teil eines Acrylharzes gemäß Beispiel 3 mit 1 Teil einer aus 95% einer wässrigen Dispersion (54% Feststoffe) von Fluorpolymer Teflon™ PFA (Teflon ist ein Warenzeichen von DuPont) und 5 pphp H29A bestehenden Komponente kombiniert wurden. Die Komponenten wurden mit einem Spatel von Hand gemischt und auf 1" × 4" × 0,125" dicke Kupons des isotaktischen Polypropylens Basel 6524 aufgebracht. Distanzkügelchen mit einem Durchmesser von 0,005" wurden auf die Oberfläche des Klebstoffs in einer gleichmäßigen Dicke aufgebracht, und das Laminat wurde in einer Anordnung zum Testen der Überlappungsscherfestigkeit befestigt. Das Laminat wurde 24 Stunden aushärten gelassen und wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Die resultierenden Proben für die Überlappungsscherfestigkeit versagten in dem Klebstoff durch Kohäsionsbruch bei einer Überlappungsscherenergie von 489 psi +/- 20 psi.

Beispiel 10 – Wasserhaltige Beschichtung mit H29B, die mit einer Poly(acrylsäure) stabilisiert ist

[0031] Ein härtpbarer Lack mit niedriger Oberflächenenergie wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 38,5 pphp Wasser, 30 pphp MMA, 8,5 pphp 2-Hydroxyethylacrylat, 4,3 pphp Polyacrylsäure, 1,7 pphp blauer Farbstoff Kupfer(II)-phthalocyanin, 4,5 pphp Acrylsäure, 8,5 pphp Polymethylmethacrylat-co-ethylacrylat (M_w 101.000, < 5% Ethylacrylat von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) kombiniert wurden. Diese Harzmischung wurde durch Walzen vorgemischt, um eine homogene Emulsion bereitzustellen. Diese Mischung wurde mit 4,5 pphp H29B kombiniert und 30 Sekunden gerührt. Die resultierende härtende Lackformulierung wurde auf die Oberfläche eines Kupons aus isotaktischem Polypropylen in einer Dicke von 3 mil aufgesprüht und 48 Stunden aushärten gelassen. Die lackierte Oberfläche wurde nach dem Gitterschnittverfahren ASTM D 3359-83 auf Adhäsion getestet. Die Beschichtung zeigte keinen Adhäsionsbruch.

Beispiel 11 – Wasserhaltige Beschichtung mit H29B, die mit einem Poly(propylenglycol)-block-poly(ethylenglycol)-block-poly(propylenglycol)bis(2-aminopropylether) stabilisiert ist

[0032] Ein härtpbarer Lack mit niedriger Oberflächenenergie wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 34,85 pphp Wasser, 31,15 pphp MMP, 9,1 pphp 2-Hydroxyethylacrylat, 5,1 pphp Poly(propylenglycol)-block-poly(ethylenglycol)-block-poly(propylenglycol)bis(2-aminopropylether), 1,7 pphp blauer Farbstoff Kupfer(II)-phthalocyanin, 4,5 pphp Acrylsäure, 9,1 pphp Polymethylmethacrylat-co-ethylacrylat (M_w 101.000, < 5% Ethylacrylat von Aldrich Chemical, Milwaukee, MI) kombiniert wurden. Diese Harzmischung wurde durch Walzen vorgemischt, um eine homogene Emulsion bereitzustellen. Diese Mischung wurde mit 4,5 pphp H29B kombiniert und 30 Sekunden gerührt. Die resultierende härtende Lackformulierung wurde auf die Oberfläche eines Kupons aus isotaktischem Polypropylen in einer Dicke von 3 mil aufgesprüht und 48 Stunden aushärten gelassen. Die lackierte Oberfläche wurde dann nach dem Gitterschnittverfahren ASTM D 3359-83 auf Adhäsion getestet. Die Beschichtung zeigte keinen Adhäsionsbruch.

Beispiel 12 – Wasserhaltiger Lack mit H29B, der mit einem Polyacrylamid stabilisiert ist

[0033] Ein härtpbarer Lack mit niedriger Oberflächenenergie wurde hergestellt, indem bei Raumtemperatur 29,85 pphp Wasser, 31,05 pphp MMA, 9,1 pphp 2-Hydroxyethylacrylat, 10,2 pphp Polyacrylamid, 1,7 pphp blauer Farbstoff Kupfer(II)-phthalocyanin, 4,5 pphp Acrylsäure, 9,1 pphp Polymethylmethacrylat-co-ethylacrylat (M_w 101.000, < 5% Ethyl-

acrylat von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) kombiniert wurden. Diese Harzmischung wurde durch Walzen vorgemischt, um eine homogene Emulsion bereitzustellen. Diese Mischung wurde mit 4,5 pphp H29B kombiniert und 30 Sekunden gerührt. Die resultierende härtende Lackformulierung wurde auf die Oberfläche eines Kupons aus isotaktischem Polypropylen in einer Dicke von 3 mil aufgesprüht und 48 Stunden aushärten gelassen. Die lackierte Oberfläche wurde dann nach dem Gitterschnittverfahren ASTM D 3359-83 auf Adhäsion getestet. Die Beschichtung zeigte keinen Adhäsionsbruch.

Patentansprüche

1. Zweiteilige Klebstoffformulierung, die in einem ersten Teil Wasser, ein Tensid, das ein neutrales oder basisches Tensid oder eine Kombination davon ist, und einen geschützten Alkylborankomplex umfasst und in einem zweiten Teil ein Acrylmonomer und einen Trialkylboran verdrängenden Initiator umfasst.
2. Formulierung nach Anspruch 1, wobei der geschützte Alkylborankomplex ein Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex ist und der zweite Teil ferner ein Acrylpolymer als Thixotropiermittel umfasst.
3. Formulierung nach Anspruch 2, wobei das Thixotropiermittel ein Poly(methylmethacrylat) ist.
4. Formulierung nach Anspruch 3, wobei das Tensid ein Polyvinylpyrrolidon, ein Polyetheramin, ein Polyethylenglycol, ein Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Copolymer, ein Polyacrylamid, eine Hydroxycellulose, ein Polyvinylalkohol, ein Polyacrylsäuresalz oder ein Polymethacrylsäuresalz oder eine Kombination davon ist.
5. Formulierung nach Anspruch 3, wobei der zweite Teil der Formulierung ein Acrylmonomer umfasst, das ausgewählt ist aus der aus Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat und Methylmethacrylat bestehenden Gruppe; und einen Trialkylboraninitiator, der ausgewählt ist aus der aus Acrylsäure und Methacrylsäure bestehenden Gruppe.
6. Formulierung nach Anspruch 5, wobei das Acrylmonomer Methylmethacrylat umfasst und der Trialkylboraninitiator Acrylsäure umfasst.
7. Zweiteilige Klebstoffformulierung, die in einem ersten Teil Wasser, ein Tensid, das ein neutrales oder basisches Tensid oder eine Kombination davon ist, und einen Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex umfasst und in einem zweiten Teil Methylmethacrylat, ein Thixotropiermittel und einen Trialkylboran verdrängenden Initiator umfasst, der ausgewählt ist aus der aus Acrylsäure, Methacrylsäure und einem 2-Hydroxyalkylacrylat bestehenden Gruppe.
8. Zweiteiliger Klebstoff nach Anspruch 7, der in dem ersten oder dem zweiten Teil oder in beiden ein Pigment, einen Farbstoff, einen Füllstoff oder ein Antioxidans oder eine Kombination davon umfasst.
9. Zusammensetzung, die Wasser, ein Tensid, das ein neutrales oder basisches Tensid oder eine Kombination davon ist, ein Acrylmonomer, einen Trialkylboran verdrängenden Initiator und ein Thixotropiermittel umfasst.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, die ferner einen geschützten Alkylborankomplex umfasst.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei der geschützte Alkylborankomplex ein Trialkylboran-Organostickstoff-Komplex ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, die einen gehärteten Klebstoff bildet.
13. Verfahren, bei dem 1) eine tensidstabilisierte wässrige Dispersion eines Trialkylboran-Organostickstoff-Komplexes mit einem Acrylmonomer und einem Trialkylboran verdrängenden Initiator in Kontakt gebracht wird, um einen härtenden Klebstoff auf Acrylbasis zu bilden; und 2) der härtende Klebstoff auf ein Substrat mit niedriger Oberflächenenergie aufgebracht wird, wobei das Tensid ein neutrales oder basisches Tensid oder eine Kombination davon ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei Schritt 1) und 2) nebeneinander durchgeführt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Substrat mit niedriger Oberflächenenergie ausgewählt ist aus der aus Polyethylenen, Polypropylenen, Ethylen- α -Olefin-Copolymeren, hydrierten Polyisoprenen, Polyvinylidenfluoriden, Polytetrafluorethylenen, Polyester, Polyamiden, Polyacetalen und Polystyrolen bestehenden Gruppe.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Substrat mit niedriger Oberflächenenergie ein isotaktisches Polypropylen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen