



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 208 045.6**  
(22) Anmeldetag: **26.07.2021**  
(43) Offenlegungstag: **26.01.2023**

(51) Int Cl.: **C09J 7/38 (2018.01)**  
**C09J 153/00 (2006.01)**  
**C09J 11/08 (2006.01)**  
**C09J 175/08 (2006.01)**  
**C09J 183/04 (2006.01)**  
**C09J 9/00 (2006.01)**  
**C09J 133/04 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**tesa SE, 22848 Norderstedt, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**US 2021 / 0 060 895 A1**  
**JP 2006- 274 092 A**

(72) Erfinder:  
**Petersen, Anika, 24598 Heidmühlen, DE; Graef, Hans-Peter, 22453 Hamburg, DE; Nägele, Ann-Kathrin, 20259 Hamburg, DE**

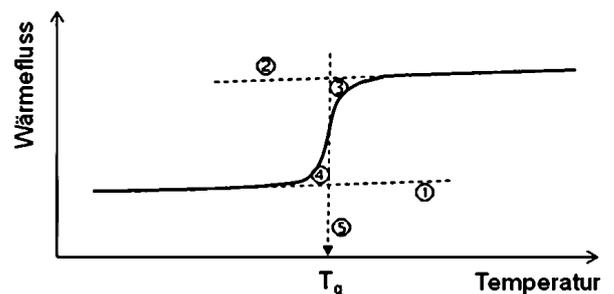
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Bahnförmige, Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthaltende Haftklebmasse**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine bahnförmige Haftklebmasse, die  
- mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthetikautschuk; und  
- mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthält.

Gegenstand der Erfindung sind auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Haftklebmasse und ihre Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffen zur Steigerung der Verklebungsleistung von Haftklebmassen enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthetikautschuk und/oder zur Steigerung der Schock-Performance von solchen Haftklebmassen gegenüber Haftklebmassen, die keinen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthalten.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine bahnförmige Haftklebmasse, die

- mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthesekautschuk; und
- mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthält.

**[0002]** Gegenstand der Erfindung sind auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Haftklebmasse und ihre Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffen zur Steigerung der Verklebungsleistung von Haftklebmassen enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthesekautschuk und/oder zur Steigerung der Schock-Performance von solchen Haftklebmassen gegenüber Haftklebmassen, die keinen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthalten.

**[0003]** Haftklebstoffe, insbesondere auf Basis von Acrylat/Synthesekautschuk (SBC)-Blends, wie beispielsweise in der EP 2832811 A1 beschrieben, finden schon seit längerem Einsatz bei der Verklebung von unterschiedlichen Materialien. Vorteilhaft bei der Kombination aus Acrylatmatrix und darin dispers vorliegender SBC-Phase ist unter anderem die gute Shock-Performance, wobei die SBC Phase als Shock Modifikator dient.

**[0004]** Weiterhin wird seit Langem auf dem Gebiet dieser Haftklebmassen auf Mikrobballonschäumung gesetzt, wodurch vielfach eine zusätzliche Steigerung der Verklebungsleistung unter hochfrequenter Belastung erzielt wurde.

**[0005]** Eben diese Mikrobballonschäumung führt gleichzeitig zu einer gewissen Limitierung, da durch die Mikrohohlkugeln eine Art Sollbruchstelle im Produkt geschaffen wird, bei der das Klebeband in ein kohäsives Spalten (auch: foam split) gebracht wird.

**[0006]** Lässt man die Mikrobballonschäumung wiederum weg, kommt es vielfach zu adhäsivem Versagen bei den entsprechenden Testbedingungen, welches grundsätzlich zu stark schwankenden und geringeren Messergebnissen führt. In diesem Fall wird die Verklebung beim Kunden mit einem vorherigen Primerauftrag vorgenommen, wodurch das kohäsive Spalten auch für nicht-geschäumte Produkte erleichtert wird.

**[0007]** Die Abwesenheit der Mikrobballons führt ferner zu einer größeren inneren Festigkeit beim Kohäsionsbruch, und damit einem erhöhten notwendigen Energieaufwand für das Lösen der Verklebung bei Shock-Belastung. Es kann also mehr Energie durch das Klebeband aufgenommen werden, bevor die Verklebung versagt.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb eine Haftklebmasse bereitzustellen, die mindestens ähnliche Shock-Belastung wie Mikrobballon geschäumte Haftklebmassen aufweist jedoch zusätzlich die vorstehend beschriebenen Nachteile dieser Haftklebmassen nicht besitzt.

**[0009]** Von den Erfindern der vorliegenden Erfindung wurde überraschend gefunden, dass die Mikrobballons in den Klebmassen durch Füllstoffe auf Polyurethan- oder Silikonbasis ersetzt werden können, um diese Aufgabe zu lösen. Insbesondere wurde gefunden, dass der Einsatz von, insbesondere sphärischen (engl. Beads), Füllstoffen auf Polyurethan- oder Silikonbasis unter Voraussetzung des kohäsiven Spaltens zu einer weiter gesteigerten Shock-Performance führt. Vorzugsweise kommen farbige Füllstoffe zum Einsatz, welche zudem die Blickdichtigkeit der Klebmassen verbessern.

**[0010]** Ein erster und allgemeiner Gegenstand der Erfindung ist eine bahnförmige Haftklebmasse, die

- mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthesekautschuk; und
- mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthält.

**[0011]** 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 Art des Haftklebstoffs sowie des Substrats, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, reicht die Einwirkung eines kurzfristi-

gen, 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.

**[0012]** 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 genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad der Haftklebmasse als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

**[0013]** 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 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.

**[0014]** 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 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.

**[0015]** 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 Deformationsfrequenz und der Temperatur.

**[0016]** 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 gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel  $\delta$  bezeichnet.

**[0017]** Der Speichermodul  $G'$  ist wie folgt definiert:  $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$  ( $\tau$  = Schubspannung,  $\gamma$  = Deformation,  $\delta$  = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls  $G''$  lautet:  $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$  ( $\tau$  = Schubspannung,  $\gamma$  = Deformation,  $\delta$  = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

**[0018]** 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  $10^7$  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.

**[0019]** Unter einem „Poly(meth)acrylat“ wird ein Polymer verstanden, welches durch radikalische Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylmonomeren sowie gegebenenfalls weiteren, copolymerisierbaren Monomeren erhältlich ist. Insbesondere wird unter einem „Poly(meth)acrylat“ ein Polymer verstanden, dessen Monomerbasis zu mindestens 50 Gew.-% aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern besteht, wobei Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester zumindest anteilig, bevorzugt zu mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerbasis des betreffenden Polymers, enthalten sind.

**[0020]** Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse Poly(meth)acrylat zu insgesamt 40 bis 70 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt 45 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse. Es können ein (einziges) Poly(meth)acrylat oder mehrere Poly(meth)acrylate enthalten sein.

**[0021]** Die Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats der erfindungsgemäßen Haftklebmasse beträgt bevorzugt  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stärker bevorzugt zwischen  $-5$  und  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Glasübergangstemperatur von Polymeren oder von Polymerblöcken in Blockcopolymeren wird erfindungsgemäß mittels Dynamischer Scanning Kalorimetrie (DSC) bestimmt. Dazu werden ca. 5 mg einer unbehandelten Polymerprobe in ein Aluminiumtiegelchen (Volumen 25  $\mu\text{l}$ ) eingewogen und mit einem gelochten Deckel verschlossen. Zur Messung wird ein DSC 204 F1 der Firma Netzsch verwendet. Es wird zwecks Inertisierung unter Stickstoff gearbeitet. Die Probe wird zunächst auf  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, dann mit einer Heizrate von 10 K/min bis  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und erneut auf  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die sich anschließende zweite Heizkurve wird erneut bei 10 K/min gefahren und die Änderung der Wärmekapazität aufgenommen. Glasübergänge werden als Stufen im Thermogramm erkannt.

**[0022]** Die Glasübergangstemperatur wird folgendermaßen erhalten (siehe **Fig. 1**):

Der jeweils linear verlaufende Bereich der Messkurve vor und nach der Stufe wird in Richtung steigender (Bereich vor der Stufe) bzw. fallender (Bereich nach der Stufe) Temperaturen verlängert (Verlängerungsgeraden ① und ②). Im Bereich der Stufe wird eine Ausgleichsgerade ③ parallel zur Ordinate so gelegt, dass sie die beiden Verlängerungslinien schneidet, und zwar so, dass zwei Flächen ③ und ④ (zwischen der jeweils einen Verlängerungslinie, der Ausgleichsgeraden und der Messkurve) gleichen Inhalts entstehen. Der Schnittpunkt der so positionierten Ausgleichsgeraden mit der Messkurve ergibt die Glasübergangstemperatur.

**[0023]** Bevorzugt enthält das Poly(meth)acrylat der erfindungsgemäßen Haftklebmasse zumindest ein anteilig einpolymerisiertes funktionelles, besonders bevorzugt mit Epoxidgruppen unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reaktives Monomer. Ganz besonders bevorzugt enthält das anteilig einpolymerisierte funktionelle, besonders bevorzugt mit Epoxidgruppen unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reaktive Monomer mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Hydroxygruppen, Säureanhydridgruppen, Epoxidgruppen und Aminogruppen; insbesondere enthält es mindestens eine Carbonsäuregruppe. Äußerst bevorzugt enthält das Poly(meth)acrylat der erfindungsgemäßen Haftklebmasse anteilig einpolymerisierte Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. All die genannten Gruppen weisen eine Reaktivität mit Epoxidgruppen auf, wodurch das Poly(meth)acrylat vorteilhaft einer thermischen Vernetzung mit eingebrachten Epoxiden zugänglich wird.

**[0024]** Das Poly(meth)acrylat der erfindungsgemäßen Haftklebmasse kann bevorzugt auf die folgende Monomierzusammensetzung zurückgeführt werden:

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



worin  $\text{R}^I = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^{II}$  ein Alkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen ist

b) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Hydroxygruppen, Säureanhydridgruppen, Epoxidgruppen und Aminogruppen;

c) optional weitere Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester und/oder olefinisch ungesättigte Monomere, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar sind.

**[0025]** Es ist besonders vorteilhaft, die Monomere der Komponente a) mit einem Anteil von 45 bis 99 Gew.-%, die Monomere der Komponente b) mit einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% und die Monomere der Komponente c) mit einem Anteil von 0 bis 40 Gew.-% zu wählen, wobei die Angaben auf die Monomermischung für das Basispolymer ohne Zusätze eventueller Additive wie Harze etc. bezogen sind.

**[0026]** Die Monomere der Komponente a) sind allgemein weichmachende, eher unpolare Monomere. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}^{II}$  in den Monomeren a) ein Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen oder 2-Propylheptylacrylat oder 2-Propylheptylmethacrylat. Die Monomere der Formel (1) sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, n-Amylacry-

lat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Isobutylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Propylheptylacrylat und 2-Propylheptylmethacrylat.

**[0027]** Die Monomere der Komponente b) sind besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäureanhydrid, Hydroxyethylacrylat, insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, insbesondere 3-Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, insbesondere 6-Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, insbesondere 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, insbesondere 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyhexylmethacrylat, insbesondere 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Allylalkohol, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat.

**[0028]** Beispielhafte Monomere der Komponente c) sind:

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, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, 3-Methoxyacrylsäuremethylester, 3-Methoxybutylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglycolacrylat, Ethylenglykolmonomethylacrylat,

Methoxypolyethylenglykolmethacrylat 350, Methoxypolyethylenglykolmethacrylat 500, Propylenglykolmonomethacrylat, Butoxydiethylenglykolmethacrylat, Ethoxytriethylenglykolmethacrylat, Octafluoropentylacrylat, Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 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; N,N-Dialkyl-substituierte Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid und 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,  $\alpha$ - und p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol; Makromonomere wie 2-Polystyrol-ethylmethacrylat (gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$ , bestimmt mittels GPC, von 4000 bis 13000 g/mol), Poly(methylmethacrylat)ethylmethacrylat ( $M_w$  von 2000 bis 8000 g/mol).

Monomere der Komponente c) können vorteilhaft auch derart gewählt werden, dass sie funktionelle Gruppen enthalten, die eine nachfolgende strahlenchemische Vernetzung (beispielsweise durch Elektronenstrahlen, UV) unterstützen. Geeignete copolymerisierbare Photoinitiatoren sind zum Beispiel Benzoinacrylat und

acrylatfunktionalisierte Benzophenonderivate. Monomere, die eine Vernetzung durch Elektronenbestrahlung unterstützen, sind zum Beispiel Tetrahydrofurfurylacrylat, N-tert-Butylacrylamid und Allylacrylat.

**[0029]** Die Herstellung der Poly(meth)acrylate geschieht bevorzugt durch konventionelle radikalische Polymerisationen oder kontrollierte radikalische Polymerisationen. Die Poly(meth)acrylate können durch Copolymerisation der Monomere unter Verwendung üblicher Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, zum Beispiel in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert wird.

**[0030]** Bevorzugt werden die Poly(meth)acrylate durch Copolymerisation der Monomere in Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in Lösungsmitteln mit einem Siedebereich von 50 bis 150 °C, insbesondere von 60 bis

120 °C, unter Verwendung von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Polymerisationsinitiatoren hergestellt.

**[0031]** Prinzipiell eignen sich alle üblichen Initiatoren. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, zum Beispiel Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-*t*-butylperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, *t*-Butylperoktoat und Benzpinacol. Bevorzugte radikalische Initiatoren sind 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (Vazo® 67™ der Firma DuPont) oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (2,2'-Azobisisobutyronitril; AIBN; Vazo® 64™ der Firma DuPont).

**[0032]** Bevorzugte Lösungsmittel für die Herstellung der Poly(meth)acrylate sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, *n*- und *iso*-Propanol, *n*- und *iso*-Butanol, insbesondere Isopropanol und/oder Isobutanol; Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120°C; Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon; Ester wie Essigsäureethylester sowie Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Gemische, die Isopropanol in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das eingesetzte Lösungsmittelgemisch, enthalten.

**[0033]** Bevorzugt erfolgt nach der Herstellung (Polymerisation) der Poly(meth)acrylate eine Aufkonzentration, und die weitere Verarbeitung der Poly(meth)acrylate erfolgt im Wesentlichen lösemittelfrei. Die Aufkonzentration des Polymerisats kann in Abwesenheit von Vernetzer- und Beschleunigersubstanzen geschehen. Es ist aber auch möglich, eine dieser Verbindungsklassen dem Polymerisat bereits vor der Aufkonzentration zuzusetzen, so dass die Aufkonzentration dann in Gegenwart dieser Substanz(en) erfolgt.

**[0034]** Die Polymerisate können nach dem Aufkonzentrationsschritt in einen Compounder überführt werden. Gegebenenfalls können die Aufkonzentration und die Compoundierung auch im selben Reaktor stattfinden.

**[0035]** Die gewichtsmittleren Molekulargewichte  $M_w$  der Polyacrylate liegen bevorzugt in einem Bereich von 20.000 bis 2.000.000 g/mol; sehr bevorzugt in einem Bereich von 100.000 bis 1.500.000 g/mol, äußerst bevorzugt in einem Bereich von 150.000 bis 1.000.000 g/mol. Dazu kann es vorteilhaft sein, die Polymerisation in Gegenwart geeigneter Polymerisationsregler wie Thiole, Halogenverbindungen und/oder Alkohole durchzuführen, um das gewünschte mittlere Molekulargewicht einzustellen.

**[0036]** Die Angaben der zahlenmittleren Molmasse  $M_n$  und der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  in dieser Schrift beziehen sich auf die an sich bekannte Bestimmung per Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Bestimmung erfolgt an 100 µl klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 4 g/l). Als Eluent wird Tetrahydrofuran mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C.

**[0037]** Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 µm, 10<sup>3</sup> Å, 8,0 mm \* 50 mm (Angaben hier und im Folgenden in der Reihenfolge: Typ, Partikelgröße, Porosität, Innendurchmesser \* Länge; 1 Å = 10<sup>-10</sup> m) verwendet. Zur Auftrennung wird eine Kombination der Säulen des Typs PSS-SDV, 5 µm, 10<sup>3</sup> Å sowie 10<sup>5</sup> Å und 10<sup>6</sup> Å mit jeweils 8,0 mm \* 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer Shodex RI71). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 ml pro Minute. Die Kalibrierung wird mittels des kommerziell verfügbaren ReadyCal®-Kit Poly(styrene) high der Firma PSS Polymer Standard Service GmbH, Mainz, durchgeführt. Die erhaltenen Werte werden anhand der Mark-Houwink-Parameter  $K$  und  $\alpha$  universell in Polymethylmethacrylat (PMMA) umgerechnet, so dass die Angabe der Daten in PMMA-Massenäquivalenten erfolgt.

**[0038]** Die Poly(meth)acrylate haben vorzugsweise einen  $K$ -Wert von 30 bis 90, besonders bevorzugt von 40 bis 70, gemessen in Toluol (1%ige Lösung, 21 °C). Der  $K$ -Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität von Polymeren.

**[0039]** Das Prinzip der Methode beruht auf der kapillarviskosimetrischen Bestimmung der relativen Lösungsviskosität. Hierzu wird die Testsubstanz in Toluol durch dreißigminütiges Schütteln aufgelöst, so dass man eine 1 %-ige Lösung erhält. In einem Vogel-Ossag-Viskosimeter wird bei 25 °C die Auslaufzeit gemessen und daraus in Bezug auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels die relative Viskosität der Probenlösung bestimmt.

**[0040]** Aus Tabellen kann nach Fikentscher [P. E. Hinkamp, Polymer, 1967, 8, 381] der  $K$ -Wert abgelesen werden ( $K = 1000 k$ ).

**[0041]** Bevorzugt weist das Poly(meth)acrylat der erfindungsgemäßen Haftklebmasse eine Polydispersität  $PD < 4$  und somit eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung auf. Darauf basierende Massen haben trotz eines relativ niedrigen Molekulargewichts nach dem Vernetzen eine besonders gute Scherfestigkeit. Zudem ermöglicht die niedrigere Polydispersität eine leichtere Verarbeitung aus der Schmelze, da die Fließviskosität gegenüber einem breiter verteilten Poly(meth)acrylat bei weitgehend gleichen Anwendungseigenschaften geringer ist. Eng verteilte Poly(meth)acrylate können vorteilhaft durch anionische Polymerisation oder durch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden hergestellt werden, wobei letztere besonders gut geeignet sind. Auch über N-Oxyle lassen sich entsprechende Poly(meth)acrylate herstellen. Ferner lässt sich in vorteilhafter Weise die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) zur Synthese eng verteilter Poly(meth)acrylate einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion der Halogenide Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe eingesetzt werden. Auch RAFT-Polymerisation ist geeignet.

**[0042]** Die Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse sind bevorzugt durch Verknüpfungsreaktionen - insbesondere im Sinne von Additions- oder Substitutionsreaktionen - von in ihnen enthaltenen funktionellen Gruppen mit thermischen Vernetzern vernetzt. Es können alle thermischen Vernetzer verwendet werden, die

- sowohl eine ausreichend lange Verarbeitungszeit gewährleisten, sodass es nicht zu einer Vergelung während des Verarbeitungsprozesses, insbesondere des Extrusionsprozesses, kommt,
- als auch zu einer schnellen Nachvernetzung des Polymers auf den gewünschten Vernetzungsgrad bei niedrigeren Temperaturen als der Verarbeitungstemperatur, insbesondere bei Raumtemperatur, führen.

**[0043]** Möglich ist beispielsweise eine Kombination aus Carboxy-, Amino- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Polymeren und Isocyanaten, insbesondere aliphatischen oder blockierten Isocyanaten, beispielsweise mit Aminen deaktivierten trimerisierten Isocyanaten, als Vernetzer. Geeignete Isocyanate sind insbesondere trimerisierte Derivate von MDI [4,4-Methylendi(phenylisocyanat)], HDI [Hexamethylendiisocyanat, 1,6-Hexylendiisocyanat] und IPDI [Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan], beispielsweise die Typen Desmodur® N3600 und XP2410 (jeweils BAYER AG: aliphatische Polyisocyanate, niedrigviskose HDI-Trimerisate). Ebenfalls geeignet ist die oberflächendeaktivierte Disperison von mikronisiertem, trimerisiertem IPDI BUEJ 339®, jetzt HF9® (BAYER AG).

**[0044]** Bevorzugt werden thermische Vernetzer zu 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere zu 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zu vernetzenden Polymers, eingesetzt.

**[0045]** Auch eine Vernetzung über Komplexbildner, auch als Chelate bezeichnet, ist möglich. Ein bevorzugter Komplexbildner ist beispielsweise Aluminiumacetylacetonat.

**[0046]** Bevorzugt sind die Poly(meth)acrylate der erfindungsgemäßen Haftklebmasse mittels Epoxid(en) bzw. mittels einer oder mehrerer epoxidgruppenhaltigen Substanz(en) vernetzt. Bei den epoxidgruppenhaltigen Substanzen handelt es sich insbesondere um multifunktionelle Epoxide, also solche mit zumindest zwei Epoxidgruppen; entsprechend kommt es insgesamt zu einer mittelbaren Verknüpfung der die funktionellen Gruppen tragenden Bausteine der Poly(meth)acrylate. Die epoxidgruppenhaltigen Substanzen können sowohl aromatische als auch aliphatische Verbindungen sein.

**[0047]** Hervorragend geeignete multifunktionelle Epoxide sind Oligomere des Epichlorhydrins, Epoxyether mehrwertiger Alkohole, insbesondere Ethylen-, Propylen-, und Butylenglycole, Polyglycole, Thiodiglycole, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Polyvinylalkohol, Polyallylalkohol und ähnliche; Epoxyether mehrwertiger Phenole, insbesondere Resorcin, Hydrochinon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-difluorphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-chlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)diphenylmethan, Bis (4-hydroxyphenyl)-4'-methylphenylmethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,2,2-trichlorethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-(4-chlorphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren Hydroxyethylether; Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte wie Phenolalkohole und Phenolaldehydharze; S- und N-haltige Epoxide, zum Beispiel N,N-Diglycidylanilin und N,N'-Dimethyldiglycidyl-4,4-Diaminodiphenylmethan; sowie Epoxide, welche nach üblichen Verfahren aus mehrfach ungesättigten Carbonsäuren oder einfach ungesättigten Carbonsäureestern ungesättigter Alkohole

hergestellt worden sind; Glycidylester; Polyglycidylester, die durch Polymerisation oder Mischpolymerisation von Glycidylestern ungesättigter Säuren gewonnen werden können oder aus anderen sauren Verbindungen, zum Beispiel aus Cyanursäure, Diglycidylsulfid oder cyclischem Trimethyltrisulfon bzw. dessen Derivaten erhältlich sind.

**[0048]** Sehr geeignete Ether sind beispielsweise 1,4-Butandiol diglycidether, Polyglycerol-3-glycidether, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Glycerin triglycidether, Neopentylglykoldiglycidether, Pentaerythrit tetraglycidether, 1,6-Hexandiol diglycidether, Polypropylenglykoldiglycidether, Trimethylolpropan triglycidether, Pentaerythrit tetraglycidether, Bisphenol-A-diglycidether und Bisphenol-F-diglycidether.

**[0049]** Weitere bevorzugte Epoxide sind cycloaliphatische Epoxide wie 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat (UVACure1500).

**[0050]** Besonders bevorzugt sind die Poly(meth)acrylate mittels eines Vernetzer-Beschleuniger-Systems („Vernetzungssystem“) vernetzt, um eine bessere Kontrolle sowohl über die Verarbeitungszeit, die Vernetzungskinetik sowie den Vernetzungsgrad zu erhalten. Das Vernetzer-Beschleuniger-System umfasst bevorzugt zumindest eine epoxidgruppenhaltige Substanz als Vernetzer und zumindest eine bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des zu vernetzenden Polymers für Vernetzungsreaktionen mittels epoxidgruppenhaltiger Verbindungen beschleunigend wirkende Substanz als Beschleuniger.

**[0051]** Als Beschleuniger werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt Amine eingesetzt. Diese sind formell als Substitutionsprodukte des Ammoniaks aufzufassen; in den folgenden Formeln sind die Substituenten durch „R“ dargestellt und umfassen insbesondere Alkyl- und/oder Arylreste. Besonders bevorzugt werden solche Amine eingesetzt, die mit den zu vernetzenden Polymeren keine oder nur geringfügige Reaktionen eingehen.

**[0052]** Prinzipiell können als Beschleuniger sowohl primäre ( $\text{NRH}_2$ ), sekundäre ( $\text{NR}_2\text{H}$ ) als auch tertiäre Amine ( $\text{NR}_3$ ) gewählt werden, selbstverständlich auch solche, die mehrere primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen aufweisen. Besonders bevorzugte Beschleuniger sind tertiäre Amine wie beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Benzyl dimethylamin, Dimethylaminomethylphenol, 2,4,6-Tris-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol, N,N'-Bis(3-(dimethylamino)propyl)harnstoff. Weitere bevorzugte Beschleuniger sind multifunktionelle Amine wie Diamine, Triamine und/oder Tetramine, zum Beispiel Diethylentriamin, Triethyltetramin, Trimethylhexamethylendiamin.

**[0053]** Weitere bevorzugte Beschleuniger sind Aminoalkohole, insbesondere sekundäre und/oder tertiäre Aminoalkohole, wobei im Falle mehrerer Aminofunktionalitäten pro Molekül bevorzugt mindestens eine, besonders bevorzugt alle Aminofunktionalitäten sekundär und/oder tertiär sind. Besonders bevorzugte, derartige Beschleuniger sind Triethanolamin, N,N-Bis(2-hydroxypropyl)ethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, 2-Aminocyclohexanol, Bis(2-hydroxycyclohexyl)methylamin, 2-(Diisopropylamino)ethanol, 2-(Dibutylamino)ethanol, N-Butyldiethanolamin, N-Butylethanolamin, 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, Triisopropanolamin, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Diethylamino)ethanol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethylbisaminoethylether, N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin und N,N,N'-Trimethylaminopropylethanolamin.

**[0054]** Weitere geeignete Beschleuniger sind Pyridin, Imidazole wie beispielsweise 2-Methylimidazol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. Auch cycloaliphatische Polyamine können als Beschleuniger eingesetzt werden. Geeignet sind auch Beschleuniger auf Phosphorbasis wie Phosphine und/oder Phosphoniumverbindungen, beispielsweise Triphenylphosphin oder Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat.

**[0055]** Auch quartäre Ammoniumverbindungen können als Beschleuniger verwendet werden; Beispiele sind Tetrabutylammoniumhydroxid, Cetyltrimethylammoniumbromid und Benzalkoniumchlorid.

**[0056]** Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann ferner mindestens einen Synthesekautschuk enthalten, bevorzugt enthält sie mindestens einen Synthesekautschuk.

**[0057]** Bevorzugt enthält die Haftklebmasse Synthesekautschuk zu insgesamt 15 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse. Es können ein Synthesekautschuk oder mehrere Synthesekautschuke in der erfindungsgemäßen Haftklebmasse enthalten sein.

**[0058]** Bevorzugt ist der Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)<sub>n</sub>, (A-B)<sub>n</sub>X oder (A-B-A)<sub>n</sub>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
- n für eine ganze Zahl  $\geq 2$  stehen.

**[0059]** Insbesondere sind alle Synthesekautschuke der erfindungsgemäßen Haftklebmasse Blockcopolymer mit einem Aufbau wie vorstehend dargelegt. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse kann somit auch Gemische verschiedener Blockcopolymer mit einem Aufbau wie vorstehend enthalten.

**[0060]** Die bevorzugten Synthesekautschuke, die auch als Vinylaromatenblockcopolymer bezeichnet werden, umfassen also einen oder mehrere gummiartige Blöcke B (Weichblöcke) und einen oder mehrere glasartige Blöcke A (Hartblöcke). Besonders bevorzugt ist der Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)<sub>3</sub>X oder (A-B)<sub>4</sub>X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Ganz besonders bevorzugt sind alle Synthesekautschuke der erfindungsgemäßen Haftklebmasse Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)<sub>3</sub>X oder (A-B)<sub>4</sub>X, wobei für A, B und X die vorstehenden Bedeutungen gelten. Insbesondere ist der Synthesekautschuk der erfindungsgemäßen Haftklebmasse ein Gemisch aus Blockcopolymeren mit einem Aufbau A-B, A-B-A, (A-B)<sub>3</sub>X oder (A-B)<sub>4</sub>X, das bevorzugt mindestens Diblockcopolymer A-B und/oder Triblockcopolymer A-B-A enthält.

**[0061]** Der Block A ist insbesondere ein glasartiger Block mit einer bevorzugten Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>, DSC), die oberhalb der Raumtemperatur liegt. Besonders bevorzugt liegt die T<sub>g</sub> des glasartigen Blockes bei mindestens 40 °C, insbesondere bei mindestens 60 °C, ganz besonders bevorzugt bei mindestens 80 °C und äußerst bevorzugt bei mindestens 100 °C. Der Anteil an Vinylaromatenblöcken A an der Gesamtheit der Blockcopolymer beträgt bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 33 Gew.-%. Vinylaromaten zum Aufbau des Blocks A umfassen bevorzugt Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol. Der Block A kann somit als Homo- oder Copolymer vorliegen. Besonders bevorzugt ist der Block A ein Polystyrol.

**[0062]** Der Block B ist insbesondere ein gummiartiger Block bzw. Weichblock mit einer bevorzugten T<sub>g</sub> von kleiner als Raumtemperatur. Die T<sub>g</sub> 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.

**[0063]** 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.

**[0064]** 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.

**[0065]** Bevorzugt liegt der Synthesekautschuk in der erfindungsgemäßen Haftklebmasse im Poly(meth)acrylat dispergiert vor. Poly(meth)acrylat und Synthesekautschuk sind dementsprechend bevorzugt für sich jeweils homogene Phasen. Die in der Haftklebmasse enthaltenen Poly(meth)acrylate und Synthesekautschuke sind vorzugsweise so gewählt, dass sie bei 23 °C nicht bis zur Homogenität miteinander mischbar sind. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse liegt somit zumindest mikroskopisch und zumindest bei Raumtemperatur bevorzugt in mindestens zweiphasiger Morphologie vor. Besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylat(e) und Synthesekautschuk(e) in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C, insbesondere von -30 °C bis 80 °C nicht homogen miteinander mischbar, so dass die Haftklebmasse in diesen Temperaturbereichen zumindest mikroskopisch mindestens zweiphasig vorliegt.

**[0066]** Komponenten sind im Sinne dieser Schrift als dann „nicht homogen miteinander mischbar“ definiert, wenn sich auch nach innigem Vermischen die Ausbildung zumindest zweier 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 Synthetikgummi und/oder in der Synthetikgummi-Phase geringe Mengen an Poly(meth)acrylat-Komponente vorliegen, sofern es sich nicht um wesentliche Mengen handelt, welche die Phasentrennung beeinflussen.

**[0067]** Die Phasentrennung kann insbesondere derart realisiert sein, dass diskrete Bereiche („Domänen“), die reich an Synthetikgummi sind - also im Wesentlichen aus Synthetikgummi 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. Phasentrennung 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 Analysemethoden eindeutig zeigen lässt.

**[0068]** Innerhalb der Synthetikgummi-reichen Domänen kann als Feinstruktur zudem zusätzliche Mehrphasigkeit vorliegen, wobei die A-Blöcke eine Phase und die B-Blöcke eine zweite Phase bilden.

**[0069]** Bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Haftklebmasse 40 - 70 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats und 15 - 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse, mindestens eines Synthetikgummis.

**[0070]** Die erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff. Generell sind alle auf dem Gebiet bekannten Polyurethan und Silikon basierten Füllstoffe geeignet.

**[0071]** Bevorzugt umfasst der mindestens eine Polyurethan basierte Füllstoff Polyurethan-Beads oder besteht hieraus und/oder umfasst der mindestens eine Silikon basierte Füllstoff Silikon-Beads oder besteht hieraus. Unter einem Bead wird ein weitestgehend kugelförmiger Partikel verstanden. Besonders bevorzugt werden aliphatische Polyurethan-Beads eingesetzt. In einer alternativen Ausführungsform werden bevorzugt Silikon-Beads eingesetzt, welche sowohl einen Gummi als auch Harz-Anteil aufweisen, sogenannte Hybrid-Silikon-Beads.

**[0072]** Geeignete Silikon basierte Füllstoffe sind beispielsweise in der US 2008308225 A1 offenbart oder kommerziell erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. unter dem Handelsnamen KMP, insbesondere KMP-601 oder KMP-600.

**[0073]** Geeignete Polyurethan basierte Füllstoffe sind beispielsweise kommerziell erhältlich von der Firma Lamberti S.p.A. unter den Handelsnamen Decosphaera®, insbesondere Decosphaera®15F.

**[0074]** In einer Ausführungsform weisen die Beads eine mittlere Teilchengröße  $d(50)$  von 1 bis 80  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 1 bis 30  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt 1 bis 25 oder 10 bis 30  $\mu\text{m}$  oder 10 bis 20  $\mu\text{m}$ , auf, gemessen mittels DIN 66111:1989-02 oder Laserbeugung nach ISO 13320:2020-01.

**[0075]** In einer Ausführungsform weisen die Beads, insbesondere Polyurethan-Beads, eine Schüttdichte von 300 bis 800 g/L, bevorzugt 500 bis 800 g/L auf, gemessen mittels DIN EN 1097 -3: 1998-06.

**[0076]** In einer Ausführungsform ist der mindestens eine Polyurethan und/oder Silikon basierte Füllstoff in 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 7 Gew.-% oder 3 bis 7 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Haftklebmasse enthalten. Bei Anteilen über 10 Gew.-% kann sich die Adhäsion verringern.

**[0077]** Eine erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält bevorzugt mindestens einen, insbesondere mit dem Poly(meth)acrylat verträglichen, Tackifier, der auch als Klebkraftverstärker oder Klebharz bezeichnet werden kann. Unter einem „Tackifier“ wird entsprechend dem allgemeinem Fachmannverständnis ein oligomeres

oder polymeres Harz verstanden, das die Adhäsion (die Klebkraft) der Haftklebmasse im Vergleich zu der keinen Tackifier enthaltenden, ansonsten aber identischen Haftklebmasse erhöht.

**[0078]** Unter einem „mit dem Poly(meth)acrylat verträglichen Tackifier“ wird ein Tackifier verstanden, der die Glasübergangstemperatur des nach gründlichem Mischen von Poly(meth)acrylat und Tackifier erhaltenen Systems im Vergleich zum reinen Poly(meth)acrylat verändert, wobei auch der Mischung aus Poly(meth)acrylat und Tackifier nur eine Tg zugeordnet werden kann. Ein nicht mit dem Poly(meth)acrylat verträglicher Tackifier würde in dem nach gründlichem Mischen von Poly(meth)acrylat und Tackifier erhaltenen System zu zwei Tg führen, von denen eine dem Poly(meth)acrylat und die andere den Harz-Domänen zuzuordnen wäre. Die Bestimmung der Tg erfolgt in diesem Zusammenhang kalorimetrisch mittels DSC (differential scanning calorimetry).

**[0079]** Der mit dem Poly(meth)acrylat verträgliche Tackifier weist bevorzugt einen DACP-Wert von weniger als 0 °C, sehr bevorzugt von höchstens - 20 °C, und/oder bevorzugt einen MMAP-Wert von weniger als 40 °C, sehr bevorzugt von höchstens 20 °C, auf. Zur Bestimmung von DACP- und MMAP-Werten wird auf C. Donker, PSTC Annual Technical Seminar, Proceedings, S. 149-164, Mai 2001 verwiesen.

**[0080]** Besonders bevorzugt ist der mit dem Poly(meth)acrylat verträgliche Tackifier ein Terpenphenolharz, ein (Meth)acrylatharz oder ein Kolophoniumderivat, insbesondere ein (Meth)acrylatharz. Durch dieses kann insbesondere die Haftung auf polaren Klebuntergründen verbessert werden. Eine erfindungsgemäße Haftklebmasse kann auch Mischungen mehrerer Tackifier enthalten. Unter den Kolophoniumderivaten sind Kolophoniumester bevorzugt.

**[0081]** Bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Haftklebmasse mit dem Poly(meth)acrylat verträgliche Tackifier zu insgesamt 7 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zu insgesamt 12 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse.

**[0082]** Bevorzugt ist der mit dem Poly(meth)acrylat verträgliche Tackifier auch mit dem Synthesekautschuk, insbesondere mit dessen Weichblock B, verträglich oder zumindest teilverträglich, wobei die vorstehende Definition des Begriffs „verträglich“ entsprechend gilt. Polymer-Harz-Verträglichkeit ist u. a. von der Molmasse der Polymere bzw. Harze abhängig. Die Verträglichkeit ist besser, wenn die Molmassen niedriger liegen. Für ein gegebenes Polymer kann es möglich sein, dass die niedermolekularen Bestandteile der Harzmolmassenverteilung mit dem Polymer verträglich sind, die höhermolekularen aber nicht. Dies ist ein Beispiel für Teilverträglichkeit.

**[0083]** Das Gewichtsverhältnis von Poly(meth)acrylat zu Synthesekautschuk in der erfindungsgemäßen Haftklebmasse beträgt bevorzugt von 1:1 bis 9:1, insbesondere 2:1.

**[0084]** Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse

- a) 45 - 60 Gew.-% mindestens eines Poly(meth)acrylats;
- b) 20 - 40 Gew.-% mindestens eines Synthesekautschuks; und
- c) 7 - 25 Gew.-% mindestens eines, insbesondere mit dem Poly(meth)acrylat und/oder Synthesekautschuk verträglichen, Tackifiers,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse.

**[0085]** Je nach Anwendungsgebiet und gewünschten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Haftklebmasse kann diese weitere Komponenten und/oder Additive enthalten, und zwar jeweils allein oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Additiven oder Komponenten. Insbesondere können weitere Füllstoffe, die von den Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffen verschieden sind, enthalten sein. Bevorzugte Ausführungsformen sind im Folgenden beschrieben.

**[0086]** So kann die erfindungsgemäße Haftklebmasse beispielsweise Pulver- und granulatförmige, insbesondere auch abrasive und verstärkende, Füllstoffe, die von dem Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff verschieden sind, Farbstoffe und Pigmente wie z. B. Kreiden (CaCO<sub>3</sub>), Titandioxid, Zinkoxide und/oder Ruße, enthalten.

**[0087]** Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse eine oder mehrere Kreide(n) als Füllstoff. Die erfindungsgemäße Haftklebmasse enthält Kreide bevorzugt zu insgesamt bis zu 20 Gew.-%. Bei derarti-

gen Anteilen verändern sich wesentliche klebtechnische Eigenschaften wie die Scherfestigkeit bei Raumtemperatur und die Sofortklebkraft auf Stahl und PE durch den Füllstoffzusatz praktisch nicht. Darüber hinaus können verschiedene organische Füllstoffe enthalten sein.

**[0088]** Geeignete Additive für die erfindungsgemäße Haftklebmasse sind außerdem - unabhängig gewählt von anderen Additiven - nicht expandierbare Polymerhohlkugeln oder Polymervollkugeln, die von den Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffen verschieden sind, Glashohlkugeln, Glasvollkugeln, keramische Hohlkugeln, keramische Vollkugeln und/oder Kohlenstoffvollkugeln („Carbon Micro Balloons“).

**[0089]** Die erfindungsgemäßen Haftklebmassen können, wenn auch nicht bevorzugt, zusätzlich Mikroballons enthalten. Insbesondere in Anteilen von weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse. Geeignete beispielhafte Mikroballons sind beispielsweise in der EP 2832811 A1 beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform sind keine Mikroballons enthalten.

**[0090]** Weiterhin kann die erfindungsgemäße Haftklebmasse schwerentflammbare Füllstoffe, beispielsweise Ammoniumpolyphosphat; elektrisch leitfähige Füllstoffe, beispielsweise Leitruss, Kohlenstofffasern und/oder silberbeschichtete Kugeln; thermisch leitfähige Materialien, beispielsweise Bornitrid, Aluminiumoxid, Siliciumcarbid; ferromagnetische Additive, beispielsweise Eisen-(III)-Oxide; organische, nachwachsende Rohstoffe, beispielsweise Holzmehl; organische und/oder anorganische Nanopartikel; Fasern, Compoundierungsmittel, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel enthalten.

**[0091]** Optional enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse einen oder mehrere Weichmacher. Als Weichmacher können z.B. (Meth)Acrylat-Oligomere, Phthalate, Kohlenwasserstofföle, Cyclohexandicarbonsäureester, wasserlösliche Weichmacher, Weichharze, Phosphate oder Polyphosphate zudosiert werden.

**[0092]** Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Haftklebmasse Kieselsäuren, besonders bevorzugt gefällte Kieselsäure, insbesondere mit Dimethyldichlorsilan oberflächenmodifizierte, gefällte Kieselsäure. Vorteilhaft kann mit diesem Additiv die Wärmescherfestigkeit der Haftklebmasse eingestellt werden.

**[0093]** Eine erfindungsgemäße Haftklebmasse kann über die bisher aufgeführten Bestandteile hinaus ein oder mehrere Kohlenwasserstoffharz(e) enthalten, die nicht mit dem Poly(meth)acrylat verträglich sind. Derartige Kohlenwasserstoffharze, die ebenfalls Tackifier sind, umfassen bevorzugt hydrierte Polymerisate des Dicyclopentadiens; nicht, partiell, selektiv oder vollständig hydrierte Kohlenwasserstoffharze auf Basis von C5-, C5/C9- oder C9-Monomerströmen und Polyterpenharze auf Basis von  $\alpha$ -Pinen und/oder von  $\beta$ -Pinen und/oder von  $\delta$ -Limonen. Die Kohlenwasserstoffharze weisen bevorzugt einen DACP-Wert von mindestens 0 °C, sehr bevorzugt von mindestens 20 °C, und/oder bevorzugt einen MMAP-Wert von mindestens 40 °C, sehr bevorzugt von mindestens 60 °C, auf. Zur Bestimmung von DACP- und MMAP-Werten wird auf C. Donker, PSTC Annual Technical Seminar, Proceedings, S. 149-164, Mai 2001 verwiesen. Die vorgenannten Kohlenwasserstoffharze können sowohl einzeln als auch im Gemisch in der Haftklebmasse enthalten sein. Besonders bevorzugte Kohlenwasserstoffharze sind Polyterpenharze auf Basis von  $\alpha$ -Pinen und/oder von  $\beta$ -Pinen und/oder von  $\delta$ -Limonen.

**[0094]** Die Dichte einer erfindungsgemäßen Haftklebmasse beträgt bevorzugt mindestens 800 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt mindestens 900 kg/m<sup>3</sup>, stärker bevorzugt mindestens 1000 kg/m<sup>3</sup>. Bevorzugt kann die erfindungsgemäße Haftklebmasse eine Dichte von 800 bis 1200 kg/m<sup>3</sup>, stärker bevorzugt 900 bis 1200 kg/m<sup>3</sup>, am stärksten bevorzugt von 1000 bis 1200 kg/m<sup>3</sup>, aufweisen.

**[0095]** Die Dicke einer erfindungsgemäßen bahnförmigen Haftklebmasse beträgt bevorzugt 50 bis 1500  $\mu$ m, besonders bevorzugt 70 bis 1200  $\mu$ m, insbesondere 100 bis 800  $\mu$ m, beispielsweise 150  $\mu$ m bis 500  $\mu$ m oder 200  $\mu$ m bis 400  $\mu$ m.

**[0096]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer bahnförmigen Haftklebmasse gemäß der vorliegenden Erfindung, das

a) die Herstellung einer Haftklebmasse, die mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthesekautschuk sowie mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthält; und

b) das Ausformen der Haftklebmasse zur Bahn in einem Kalanderspalt umfasst, wobei die Haftklebmasse so durch den Kalanderspalt geführt wird, dass sich vor dem Kalanderspalt ein Knet bildet und die Temperatur der Haftklebmasse im Knet

- mindestens 5 K mehr als die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach ihrer Herstellung beträgt.

**[0097]** Zu dem Poly(meth)acrylat und dem Synthesekautschuk sowie dem Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff des erfindungsgemäßen Verfahrens gilt das bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse Gesagte.

**[0098]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer bahnförmigen Haftklebmasse ist bevorzugt ein kontinuierliches Verfahren.

**[0099]** Die Herstellung der Haftklebmasse bis zu ihrer Ausformung zur Bahn in dem Kalanderspalt ist grundsätzlich unkritisch. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Haftklebmasse aus der Masseschmelze. Insbesondere liegt die Haftklebmasse während des Ausformens zur Bahn im Knet vor dem Kalanderspalt sowie im Kalanderspalt selbst als Schmelze vor. Sofern die zur Herstellung der Haftklebmasse verwendete Masse also Lösemittelanteile umfasst, sind diese spätestens im Knet vor dem Kalanderspalt aus der Masse entfernt.

**[0100]** Das Verfahren zur Herstellung der Haftklebmasse kann zunächst eine Aufkonzentration der aus der Polymerherstellung resultierenden Poly(meth)acrylatlösung oder -dispersion umfassen. Die Aufkonzentration des Polymerisats kann in Abwesenheit von Vernetzer- und Beschleunigersubstanzen geschehen. Es ist aber auch möglich, maximal eine dieser Substanzen dem Polymerisat bereits vor der Aufkonzentration zuzusetzen, so dass die Aufkonzentration dann in Gegenwart dieser Substanz erfolgt.

**[0101]** Die Herstellung der Haftklebmasse umfasst bevorzugt das Durchlaufen einer Compoundier- und Extrusionsvorrichtung. Das gegebenenfalls zur Aufkonzentration der Masse verwendete Aggregat kann zu dieser Compoundier- und Extrusionsvorrichtung gehören oder auch nicht. Nach dem Durchlaufen der Compoundier- und Extrusionsvorrichtung liegt die Haftklebmasse bevorzugt als Schmelze vor. Insbesondere liegt die Haftklebmasse zu Beginn des Ausformens zur Bahn in einem Kalanderspalt als Schmelze vor.

**[0102]** Der Synthesekautschuk kann, gegebenenfalls zusammen mit einem Poly(meth)acrylatverträglichen Harz über einen Feststoffdosierer in einen Compounder gegeben werden. Über einen Sidefeeder kann das aufkonzentrierte und ggf. schon aufgeschmolzene Poly(meth)acrylat in den Compounder eingebracht werden. In besonderen Ausführungen des Verfahrens ist es auch möglich, dass Aufkonzentration und Compoundierung im selben Reaktor stattfinden. Poly(meth)acrylat-verträgliche oder andere Harze können gegebenenfalls auch über eine Harzschmelze und einen weiteren Sidefeeder an anderer Verfahrensposition, z. B. nach der Eingabe von Synthesekautschuk und Poly(meth)acrylat, zugeführt werden.

**[0103]** Die Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffe sowie weitere Additive und/oder Weichmacher können ebenfalls als Feststoffe oder Schmelze oder auch als Batch in Kombination mit einer anderen Formulierungskomponente zugeführt werden.

**[0104]** Als Compounder bzw. als Bestandteil der Compoundier- und Extrusionsvorrichtung wird insbesondere ein Extruder eingesetzt. Die Polymere liegen im Compounder bevorzugt in der Schmelze vor, entweder weil sie bereits im Schmelzezustand eingegeben werden oder indem sie im Compounder bis zur Schmelze erhitzt werden. Vorteilhafterweise werden die Polymerisate im Compounder durch Beheizung in der Schmelze gehalten.

**[0105]** Sofern Beschleunigersubstanzen für die Vernetzung des Poly(meth)acrylats eingesetzt werden, werden diese den Polymerisaten bevorzugt erst kurz vor der Weiterverarbeitung, insbesondere kurz vor einer Beschichtung oder anderweitigen Ausformung, zugesetzt. Das Zeitfenster der Zugabe vor der Beschichtung richtet sich insbesondere nach der zur Verfügung stehenden Topfzeit, also der Verarbeitungszeit in der Schmelze, ohne dass die Eigenschaften des resultierenden Produktes nachteilig verändert werden.

**[0106]** Die Vernetzer, beispielsweise Epoxide, und gegebenenfalls die Beschleuniger können auch beide kurz vor der Weiterverarbeitung der Zusammensetzung zugesetzt werden, also vorteilhaft in der Phase, wie sie vorstehend für die Beschleuniger dargestellt ist. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn Vernetzer und Beschleuniger an ein- und derselben Stelle gleichzeitig in den Prozess eingebracht werden, gegebenenfalls als Epoxid-Beschleuniger-Abmischung. Grundsätzlich ist es auch möglich, die Zugabezeitpunkte bzw. Zugabestellen für Vernetzer und Beschleuniger in den oben dargestellten Ausführungen zu vertauschen, so dass der Beschleuniger vor den Vernetzersubstanzen zugesetzt werden kann.

**[0107]** Nach der Compoundierung und dem Ausbringen der fertiggestellten Haftklebmasse erfolgt erfindungsgemäß das Ausformen der Haftklebmasse zur Bahn in einem Kalanderspalt. Die Beschichtungskalanderspalte können dabei aus zwei, drei, vier oder mehr Walzen bestehen.

**[0108]** Bevorzugt ist zumindest eine der Walzen mit einer anti-adhäsiven Walzenoberfläche versehen. Besonders bevorzugt sind alle Walzen des Kalenders, die mit der Haftklebmasse in Berührung kommen, anti-adhäsiv ausgerüstet. Als anti-adhäsive Walzenoberfläche wird bevorzugt ein Stahl-Keramik-Silikon-Verbundwerkstoff eingesetzt. Derartige Walzenoberflächen sind gegen thermische und mechanische Belastungen resistent.

**[0109]** Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn Walzenoberflächen eingesetzt werden, die eine Oberflächenstruktur aufweisen, insbesondere in der Art, dass die Fläche keinen vollständigen Kontakt zur zu verarbeitenden Masseschicht herstellt, so dass die Kontaktfläche - verglichen mit einer glatten Walze - geringer ist. Besonders günstig sind strukturierte Walzen wie Metall-Rasterwalzen, beispielsweise Stahlrasterwalzen.

**[0110]** Die Beschichtung kann auf einen temporären Träger erfolgen. Ein temporärer Träger wird im weiteren Verarbeitungsprozess, zum Beispiel bei der Konfektionierung des Klebebandes, oder bei der Anwendung von der Klebmasseschicht entfernt. Bei dem temporären Träger handelt es sich bevorzugt um einen Releaseliner. Die Haftklebmasse kann auch beidseitig mit jeweils einem temporären Träger beziehungsweise jeweils einem Releaseliner eingedeckt werden.

**[0111]** Erfindungsgemäß wird die Haftklebmasse so durch den Kalanderspalt geführt, dass sich vor diesem ein Knet bildet. Der Knet hat bevorzugt eine Ausdehnung orthogonal zur durch Maschinenrichtung und Kalanderspalt aufgespannten Ebene von 1,0 - 10 cm.

**[0112]** Im Rahmen der Erfindung besteht ein Temperaturunterschied von mindestens 5 K zwischen der Haftklebmasse unmittelbar nach ihrer Herstellung, beispielsweise nach dem Passieren einer Düse, und dem Haftklebmasseknet vor dem Kalanderspalt, wobei im Knet die höhere Temperatur herrscht. Es wird vermutet, dass sich durch die Fließverhältnisse, zum Beispiel Verwirbelungen, im Knet die höhere Temperatur ausbildet.

**[0113]** Bevorzugt umfasst die Herstellung der Haftklebmasse das Durchlaufen einer Compoundier- und Extrusionsvorrichtung, die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach dem Verlassen der Extrusionsvorrichtung, beispielsweise nach dem Passieren einer Düse und die Temperatur der Haftklebmasse im Knet ist um mindestens 10 K, stärker bevorzugt um mindestens 15 K, insbesondere um mindestens 20 K höher als die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach dem Verlassen der Extrusionsvorrichtung.

**[0114]** Besonders bevorzugt ist daher die Temperatur der Haftklebmasse im Knet bei einer Ausdehnung des Knets orthogonal zur durch Maschinenrichtung und Kalanderspalt aufgespannten Ebene von 1 bis 5 cm um 10 bis 20 K und bei einer Ausdehnung des Knets orthogonal zur durch Maschinenrichtung und Kalanderspalt aufgespannten Ebene von 5 bis 10 cm um 6 bis 10 K höher als die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach dem Verlassen der Extrusionsvorrichtung.

**[0115]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen bahnförmigen Haftklebmasse oder einer nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten bahnförmigen Haftklebmasse zur Verklebung von Bauteilen elektronischer Geräte, insbesondere von Displays, oder von Bauteilen in oder an Automobilen, insbesondere zur Verklebung elektronischer Bauteile in Automobilen und zur Verklebung von Zierleisten oder Emblemen auf Klarlacken von Automobilen. Gerade bei der Verklebung hochwertiger Einzelteile von elektronischen Geräten, wie z.B. Displays, ist die vorstehend schon geschilderte Möglichkeit zur Repositionierung der Bauteile besonders vorteilhaft. Verklebungen unter Verwendung erfindungsgemäßer Haftklebmassen können sowohl manuell als auch automatisiert erfolgen.

**[0116]** Ferner ist ein Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffs, insbesondere wie vorstehend beschrieben, zur Steigerung der Verklebungsleistung von Haftklebmassen enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthesekautschuk und/oder zur Steigerung der Schock-Performance von solchen Haftklebmassen gegenüber Haftklebmassen, die keinen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthalten. Die Steigerung der Verklebungsleistung wird bevorzugt als die Sofortklebkraft, gemessen wie in der Beschreibung in den nach-

stehenden Beispielen, ermittelt. Die Schock-Performance wird bevorzugt als Durchschlagzähigkeit, gemessen wie in der Beschreibung der nachstehenden Beispiele, ermittelt.

#### Beispiele

**[0117]** Verwendete Füllstoffe sind wie folgt kommerziell erhältlich:

Expancel 920DU40 Mikrobällons von Nouyron Chemicals B.V.

Decosphaera 15F Polyurethan basierter Füllstoff von Lamberti S.p.A

ShinEtsu KMP601 Silikon basierter Füllstoff von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

#### Prüfmethoden

##### Test 1: Sofortklebkraft auf Kunststoff

**[0118]** Die Bestimmung der Klebkraft auf Kunststoff erfolgte bei einem Prüfklima von 23 °C +/- 1 °C Temperatur und 50 % +/- 5 % rel. Luftfeuchte, als Kunststoffsubstrat wurde eine Platte aus mit 30 % Glasfaser verstärktem PBT mit einer Oberflächenrauigkeit von 1 µm eingesetzt.

**[0119]** Die Prüfplatte wurde vor der Messung zwecks Reinigung und Konditionierung zunächst mit Ethanol abgewischt und danach 5 Minuten an der Luft liegen gelassen, damit das Lösungsmittel abdampfen konnte. Die dem Prüfuntergrund abgewandte Seite des einschichtigen Klebebands wurde dann mit 36 µm geätzter PET-Folie abgedeckt, wodurch verhindert wurde, dass sich das Muster bei der Messung dehnt. Danach erfolgte das Anrollen des Prüfmusters auf den Kunststoffuntergrund. Hierzu wurde das Tape mit einer 2 kg - Gummirolle zweimal hin und her mit einer Aufrollgeschwindigkeit von 10 m/min überrollt. Unmittelbar nach dem Anrollen wurde das Klebeband in einem Winkel von 180 ° vom Kunststoffsubstrat abgezogen, wobei die dazu erforderliche Kraft mit einer Zwick-Zugprüfmaschine gemessen wurde. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Einzelmessungen.

**[0120]** Als gutes Ergebnis wird eine Klebkraft von 3,0 N/cm und größer angesehen.

##### Test 2: Droptower-Testmethode (Durchschlagzähigkeit)

**[0121]** Aus dem zu untersuchenden Klebeband wurde eine quadratische, rahmenförmige Probe ausgeschnitten (Fläche 180mm<sup>2</sup>; Stegbreite 2,0mm).

**[0122]** Diese Probe wurde auf einen mit Aceton gereinigten und geprimerten\* Stahl-Rahmen geklebt. Auf der anderen Seite des Klebebands wurde ein mit Aceton gereinigtes, geprimertes\* Stahl-Fenster verklebt. Die Verklebung von Stahl-Rahmen, Klebebandrahmen und Stahl-Fenster erfolgte derart, dass die geometrischen Zentren und die Diagonalen jeweils übereinanderlagen (Eck-auf-Eck). Die Verklebung wurde für 10 s mit 62 N verpresst und für 24h Stunden konditioniert bei 23°C/ 50 % relativer Feuchte gelagert.

**[0123]** \*Primer-Auftrag: Der Primer Auftrag erfolgte mittels Primer-Pen mit wiederum anschließender Konditionierung der Substrate für 30min bei 23°C/ 50%r.H.

**[0124]** Der Prüfkörper wurde derart in der Probenhalterung des instrumentierten Fallwerkes eingesetzt, dass der Verbund waagrecht, mit nach unten ausgerichtetem Stahlfenster vorlag. Die Messung erfolgte instrumentell und automatisch unter Nutzung eines Belastungsgewichtes von 5 kg und einer Fallhöhe von 20 cm. Durch die eingebrachte kinetische Energie des Belastungsgewichtes wurde die Verklebung durch Bruch des Klebebandes zwischen Fenster und Rahmen zerstört, wobei die Kraft von einem piezoelektrischen Sensor im µs Takt aufgezeichnet wurde. Die zugehörige Software gab dementsprechend nach der Messung den Graph für den Kraft-Zeit-Verlauf an, woraus sich die Maximalkraft F<sub>max</sub> bestimmen ließ. Kurz vor dem Aufprall der rechteckigen Aufschlaggeometrie auf das Fenster wurde die Geschwindigkeit des Fallgewichtes mit zwei Lichtschranken bestimmt. Unter der Annahme, dass die eingebrachte Energie groß gegenüber der Schlagzähigkeit der Verklebung ist, wurde aus dem Kraftverlauf, der benötigten Dauer bis zur Ablösung und der Geschwindigkeit des Fallgewichtes die geleistete Arbeit der Verklebung bis zur vollständigen Ablösung ermittelt, d.h. die Ablösearbeit. Es wurden von jeder Probe fünf Prüfkörper untersucht, das Endergebnis der Schlagzähigkeit besteht aus dem Mittelwert der Ablösearbeit (Energie in J) bzw. der Maximalkraft (F<sub>max</sub> in N) dieser fünf Proben.

## Allgemeine Versuchsbeschreibung: Herstellung der Haftklebmassen

## Herstellung des Polyacrylats:

**[0125]** Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 72,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20,0 kg Methylacrylat, 8,0 kg Acrylsäure und 66,6 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g AIBN, gelöst in 500 g Aceton, 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 AIBN, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben, und nach 4 h wurde mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt.

**[0126]** Nach 5 h sowie nach 7 h wurde jeweils mit 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, jeweils gelöst in 500 g Aceton, nachinitiiert. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 55,8 % und wurde getrocknet.

## Allgemeines Herstellungsverfahren der Beispiele:

**[0127]** In einem Planetwalzenextruder wurde über einen Feststoffdosierer der Synthesekautschuk Europrene SOLT190 als Granulat aufgeschmolzen. Nachfolgend wurden das in einem Einschnckenextruder aufkonzentrierte und vorgeschmolzene Polyacrylat, das Acrylatharz Paraloid™ DM55, der Füllstoff und eine Farbpaste (Levanyl® N-FL) zudosiert. Der Mischung wurde zudem ein Vernetzer (Uvacure® 1500) zugesetzt. Die Schmelze wurde durchmischt und über einen Zweiwalzenkalandar zwischen zwei Trennfolien (silikonisierte PET-Folie) zu einer Schicht mit einer Dicke von 200 µm ausgeformt.

**[0128]** Die Zusammensetzung der resultierenden Klebmasseschichten war wie folgt: 50 Gew.-% Polyacrylat, 35 Gew.-% Europrene SOLT190, 13 Gew.-% Paraloid™ DM55, 0,5 Gew.-% Vernetzer, 1,5% Farbpaste; zusätzlich zur Basiszusammensetzung x Gew.-% (siehe Tabelle 1) PU bzw. Silikon basierter Füllstoff.

## Herstellungsverfahren Vergleichsbeispiel:

**[0129]** In einem Planetwalzenextruder wurde über einen Feststoffdosierer der Synthesekautschuk Europrene SOLT190 als Granulat aufgeschmolzen. Nachfolgend wurden das in einem Einschnckenextruder aufkonzentrierte und vorgeschmolzene Polyacrylat, das Acrylatharz Paraloid™ DM55, der Mikrobällons (Expancel® 920DU40; Nouryon) und eine Farbpaste (Levanyl® N-FL) zudosiert. Der Mischung wurde zudem ein Vernetzer (Uvacure® 1500) zugesetzt. Die Schmelze wurde durchmischt und über einen Zweiwalzenkalandar zwischen zwei Trennfolien (silikonisierte PET-Folie) zu einer Schicht mit einer Dicke von 200 µm ausgeformt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Testergebnisse

Versuch	Füllstoff	Füllstoffmenge	Dichte	Sofortklebkraft auf Kunststoff	Droptower-Test
	Name	Gew.-%	kg/m <sup>3</sup>	N/cm	Energie (J)/ Fmax (N)/ Fehlerart
V.Bsp. 1	Expancel 920DU40	1,2	921	0,52	1,08/ 1558/ f.s.
Bsp. 1	Decosphaera 15F	3	1027	4,41	1,48/ 1909/ c.f.
Bsp. 2	Decosphaera 15F	5	-1030	3,38	1,47/ 2050/ c.f.
Bsp. 3	Decosphaera 30F	7	-1030	4,15	1,47/ 2014/ c.f.
Bsp. 4	ShinEtsu KMP601	3	1026	3,79	1,371 1801/c.f.
Bsp. 5	ShinEtsu KMP601	5	1034	3,24	1,72/1810/c.f.

V.Bsp. = Vergleichsbeispiel; Bsp. = Beispiel; c.f. = Kohäsionsbruch, f.s. = Schaumspalten

**[0130]** Durch Einsatz von Polyurethan oder Silikon basierten Füllstoffen konnte eine signifikante Steigerung der Sofortklebkraft auf Kunststoff beobachtet werden. Gleichfalls konnte die Verklebungsleistung unter hoch-

frequenter Belastung (Droptower Test) gesteigert werden. Hier konnte sowohl die maximale Kraft zum Lösen der Verklebung als auch die notwendige Energie zum Lösen der Verklebung erhöht werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 2832811 A1 [0003, 0089]
- US 2008308225 A1 [0072]

## Patentansprüche

1. Bahnförmige Haftklebmasse, enthaltend
  - mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthetikgummi; und
  - mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff.
2. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine Polyurethan basierte Füllstoff Polyurethan-Beads umfasst oder daraus besteht und/oder dass der mindestens eine Silikon basierte Füllstoff Silikon-Beads umfasst oder daraus besteht.
3. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beads eine mittlere Teilchengröße  $d(50)$  von 1 bis 80  $\mu\text{m}$  aufweisen und/oder eine Schüttdichte von 300 bis 800 g/L aufweisen.
4. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine Polyurethan und/oder Silikon basierte Füllstoff in 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Haftklebmasse, enthalten ist.
5. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dicke der bahnförmigen Haftklebmasse 50 - 1500  $\mu\text{m}$  beträgt und/oder die Dichte der bahnförmigen Haftklebmasse mindestens 800  $\text{kg}/\text{m}^3$  beträgt.
6. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Haftklebmasse
  - 40 - 70 Gew.-% des mindestens einen Poly(meth)acrylats und
  - 15 - 50 Gew.-% des mindestens einen Synthetikgummis, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftklebmasse, enthält.
7. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Haftklebmasse mindestens einen Tackifizier enthält.
8. Bahnförmige Haftklebmasse gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Synthetikgummi ein Blockcopolymer mit einem Aufbau A-B, A-B-A,  $(A-B)_n$ ,  $(A-B)_nX$  oder  $(A-B-A)_nX$  ist, 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 Dienem 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
  - n für eine ganze Zahl  $\geq 2$  stehen.
9. Verfahren zur Herstellung einer bahnförmigen Haftklebmasse, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend
  - a) die Herstellung einer Haftklebmasse, enthaltend
    - mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthetikgummi sowie
    - mindestens einen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff;
  - b) das Ausformen der Haftklebmasse zur Bahn in einem Kalanderspalt, wobei die Haftklebmasse so durch den Kalanderspalt geführt wird, dass sich vor dem Kalanderspalt ein Knet bildet und die Temperatur der Haftklebmasse im Knet
    - mindestens 5 K mehr als die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach ihrer Herstellung beträgt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren ist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Herstellung der Haftklebmasse das Durchlaufen einer Compoundier- und Extrusionsvorrichtung umfasst; und

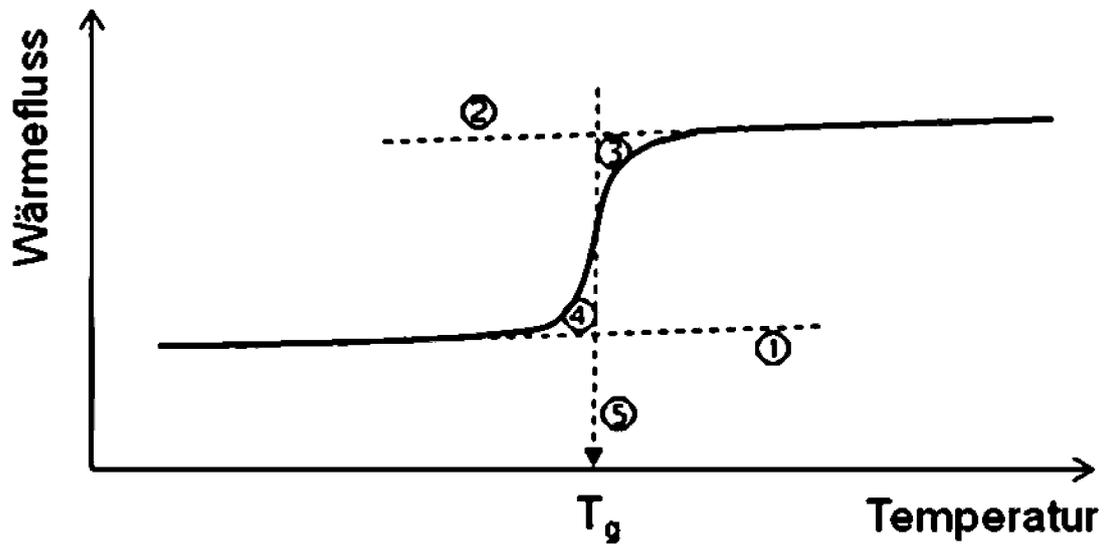
die Temperatur der Haftklebmasse im Knet mindestens 5 K mehr als die Temperatur der Haftklebmasse unmittelbar nach dem Verlassen der Extrusionsvorrichtung beträgt.

12. Verwendung einer bahnförmigen Haftklebmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer bahnförmigen Haftklebmasse hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Verklebung von Bauteilen elektronischer Geräte oder von Bauteilen in Automobilen.

13. Verwendung eines Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoffs zur Steigerung der Verklebungslleistung von Haftklebmassen enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat und gegebenenfalls mindestens einen Synthetikgummi und/oder zur Steigerung der Schock-Performance von solchen Haftklebmassen gegenüber Haftklebmassen, die keinen Polyurethan und/oder Silikon basierten Füllstoff enthalten.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1