



(10) **DE 10 2007 021 776 B4** 2016.11.10

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 021 776.7**

(22) Anmeldetag: **10.05.2007**

(43) Offenlegungstag: **13.11.2008**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **10.11.2016**

(51) Int Cl.: **C08G 77/00 (2006.01)**
C08F 230/08 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Lohmann GmbH & Co. KG, 56567 Neuwied, DE

(74) Vertreter:

**Flaccus, Rolf Dieter, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 50389
Wesseling, DE**

(72) Erfinder:

**Kluge, Thomas, Dr., 56179 Vallendar, DE;
Kowalczyk, Jana, 56599 Leutesdorf, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2005 000 824	A1
DE	694 31 886	T2
US	6 147 156	A
JP	06-2 56 522	A
JP	07-2 28 645	A
JP	10-0 36 760	A
JP	10-1 20 724	A
JP	2005- 336 436	A
JP	2006- 273 919	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung anorganisch/organischer Hybridpolymere**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung anorganisch/organischer Hybridpolymere durch Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase, umfassend die Schritte:

– Polymerisation einer ersten Monomerenmischung 1 in Gegenwart mindestens eines Initiators und/oder mindestens eines Oxidationsmittels, wobei Monomerenmischung 1 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein ethylen- oder vinylfunktionelles Alkoxysilan, ein alkylfunktionelles Alkoxysilan und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;

– Zugabe einer zweiten Monomerenmischung 2 zu dem im ersten Schritt erhaltenen Vorpolymerisat zusammen mit zumindest einem Initiator und mindestens einem Oxidationsmittel, wobei die Monomerenmischung 2 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein polares (Meth)acrylat und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;

– Abtrennung von Grobpartikeln aus der resultierenden Polymerdispersion durch Filtration über ein Sieb mit 50–100 µm Maschenweite;

wobei die unpolaren (Meth)acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen sind und die polaren (Meth)acrylate aus der ω-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, ω-Aminoalkyl(meth)acrylate, ω-Carboxyalkyl(meth)acrylate, Amino(meth)acrylate, (Meth)acrylsäure und Methacrylamid umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung eines anorganisch/organischen Hybridpolymers durch Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase sowie auf nach diesem Verfahren erhältliche anorganisch/organische Polymere und wasserbasierende Polymerdispersionen gerichtet, wobei das Polymer sowohl einen Anteil ethylen- oder vinylfunktioneller Alkoxysilane als auch alkylfunktioneller Alkoxysilane enthält.

[0002] Auf Basis des erfindungsgemäßen Polymers lassen sich wasserbasierende Klebstoffe herstellen, die eine deutlich verbesserte Feuchtwärmebeständigkeit aufweisen. Die vorliegende Erfindung ist ferner auf die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymere zur Herstellung einer feuchtebeständigen Verklebung von Bauteilen oder zur Herstellung von Haftklebebändern und Transferklebebändern gerichtet.

[0003] Im Zuge eines steigenden Umweltbewußtseins und angesichts wachsender Auflagen für Immissionen von Schadstoffen wird bei der Herstellung von Produkten sowohl aus Imagegründen als auch aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten zunehmend Wert auf umweltfreundliche Herstellungsverfahren und die Verwendung umweltfreundlicher und unbedenklicher Inhalt- und Rohstoffe der Produkte gelegt. Dies führt sowohl in der Produktion als auch in den Produkten zu einer zunehmenden Substitution der organischen Lösemittel durch Wasser oder wäßrige Lösungen.

[0004] Dieser Trend ist beispielsweise bei Innenfarben besonders deutlich festzustellen. Innenfarben sind heute oft lösemittelfrei oder zumindest lösemittelarm. Dasselbe gilt für Klebstoffe, die zunehmend ohne organische Lösemittel auskommen oder in wäßriger Dispersion vorliegen.

[0005] Einer breiteren Anwendung dieser wasserbasierenden Produkte, insbesondere im Bad- oder Außenbereich, steht aber deren geringe Beständigkeit gegenüber Umwelteinwirkungen wie Wärme und/oder einer hohen Luftfeuchte entgegen.

[0006] Dieser Schwachpunkt ergibt sich dabei zwangsläufig aus dem Herstellungsverfahren oder der stofflichen Zusammensetzung der Produkte, da diesen eine gewisse Hydrophilie oder Quellfähigkeit aufgrund der Verarbeitung aus wäßriger Phase oder sogar im Produkt vorliegendem Wasser inhärent ist, bzw. Hilfsmittel zugesetzt werden, die eine Verarbeitung in wäßrigen Medien erlauben.

[0007] Gerade die bei der Herstellung verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen (Tenside, Emulgatoren) verbleiben häufig nach der Polymerisation der Monomeren im Produkt, wo sie sich an der Oberfläche und in den sogenannten Zwickelbereichen der aus den wasserbasierenden Klebstoffen und Beschichtungen gebildeten Filme ablagern. Durch diese Ablagerungen wird nicht nur die innere Festigkeit der Filme herabgesetzt, sondern es werden auch Angriffsmöglichkeiten für das Eindringen von Feuchtigkeit in den Klebfilm geschaffen, dessen Klebkraft und Kohärenz dann nachläßt.

[0008] Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Versuche und Verfahren bekannt, die Feuchtigkeitsbeständigkeit von Polymerfilmen in Klebverbindungen zu verbessern.

[0009] Die Herstellung wasserbasierender Polymerdispersionen durch radikalische Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase, die zur Herstellung von Klebstoffen und Beschichtungen eingesetzt werden, ist aus dem Stand der Technik bekannt.

[0010] So wird in EP 1 479 744 ein Haftklebstoff beschrieben, der eine wäßrige Dispersion eines Polymers umfaßt, wobei die Dispersion neben dem Polymeren zusätzlich Siliziumverbindungen wie polymere Silikate, wasserlösliche Alkalisilikate, Silane und aus den Silanen durch Kondensation erhältliche Silikone enthält.

[0011] Der auf Basis der Dispersion gebildete Haftklebstoff besitzt eine verbesserte Feuchtigkeitsbeständigkeit, weist aber den Nachteil auf, daß die zur Herstellung des Haftklebstoffes verwendeten Emulgatoren die Feuchtigkeitsbeständigkeit wiederum herabsetzen. Darüber hinaus können sich die Eigenschaften des Haftklebfilms durch Migration der im Film vorliegenden Siliziumverbindungen verändern, was sich nachteilig auf Haltbarkeit und Festigkeit der Verklebung auswirken kann.

[0012] In DE 694 31 886 T2 wird eine silikonmodifizierte Acrylatpolymeremulsion auf Wasserbasis offenbart, die für Beschichtungen, aber auch als Kleber verwendet werden kann. Diese Acrylatpolymeremulsion wird

durch Emulsionspolymerisation eines Monomersystems (A) in einem wässrigen Medium in Anwesenheit eines copolymerisierbaren Emulgiermittels (B) hergestellt.

[0013] Während oder nach der Emulsionspolymerisation wird die Acrylatpolymeremulsion unter Einsatz eines Silikonstruktur enthaltenden Modifizierungsmittels (C) silikonmodifiziert. Zunächst wird eine vorläufige wässrige Acrylatpolymeremulsion mit einem darin dispergierten Latexkeim hergestellt; erst in einem nachfolgenden Reaktionsschritt wird das Modifizierungsmittel (z. B. Alkoxysilane) zugesetzt. Das Modifizierungsmittel kann zusätzlich polare Monomere (z. B. Acrylsäure) enthalten.

[0014] EP 0 737 693 beschreibt einen verbesserten Emulsionspolymerisationsprozeß unter Verwendung mindestens eines im wesentlichen wasserunlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomers und einer wasserlöslichen polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindung. Aufgrund der Hydrophilie der verwendeten und copolymerisierten oberflächenaktiven Verbindungen ist jedoch die Wasserbeständigkeit des so hergestellten Polymerklebstoffs unzureichend. Darüber hinaus sind durch die vorhandenen Zwickelbereiche Migrationskanäle für eindringendes Wasser gegeben, welche bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung zur Schwächung der aus diesen Polymeren hergestellten Klebfilme führen.

[0015] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung haftklebender Polymere mit verbesserter Feuchtigkeitsbeständigkeit, sowie nach diesem Verfahren hergestellte Polymere, wäßrige Polymerdispersionen und Klebstoffe auf Basis dieser Polymerdispersionen bereitzustellen, die die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Klebstoffe nicht aufweisen.

[0016] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlichen Polymere mit einem anorganisch/organischen Hybridnetzwerk, die neben (Meth)acrylatmonomeren alkyfunktionelle Alkoxysilane, vinylfunktionelle Alkoxysilane und copolymerisierbare Emulgatoren enthalten, Klebfilme liefern, die eine deutlich verbesserte Feuchtwärmebeständigkeit aufweisen. Die erfindungsgemäßen Polymere gemäß Anspruch 15 sind durch Emulsionspolymerisation der Monomere in Gegenwart eines radikalischen Initiators und vorzugsweise eines Reduktionsmittels unter Wärmezufuhr in wäßriger Dispersion nach dem im Hauptanspruch angegebenen Verfahren herstellbar.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung anorganisch/organischer Hybridpolymere durch Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase umfasst die folgenden Schritte:

- Polymerisation einer ersten Monomerenmischung 1 in Gegenwart mindestens eines Initiators und/oder mindestens eines Oxidationsmittels, wobei Monomerenmischung 1 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein ethylen- oder vinylfunktionelles Alkoxysilan, ein alkyfunktionelles Alkoxysilan und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;
- Zugabe einer zweiten Monomerenmischung 2 zu dem im ersten Schritt erhaltenen Vorpolymerisat zusammen mit zumindest einem Initiator und mindestens einem Oxidationsmittel, wobei die Monomerenmischung 2 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein polares (Meth)acrylat und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;
- Abtrennung von Grobpartikeln aus der resultierenden Polymerdispersion durch Filtration über ein Sieb mit 50–100 µm Maschenweite;

wobei die unpolaren (Meth)acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen sind und die polaren (Meth)acrylate aus der ω-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, ω-Aminoalkyl(meth)acrylate, ω-Carboxyalkyl(meth)acrylate, Amino(meth)acrylate, (Meth)-acrylsäure und Methacrylamid umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

[0018] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst in einer ersten Polymerisationsstufe eine Monomermischung 1 (Hartkomponente) in wäßriger Emulsion in Gegenwart eines Initiators und eines Oxidationsmittels polymerisiert, wobei die Monomermischung 1 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein ethylen- oder vinylfunktionelles Alkoxysilan, ein alkyfunktionelles Alkoxysilansilan und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält. Die Zusammensetzung des Monomeregemisches 1 (Hartkomponente) wird hierbei erfindungsgemäß so gewählt, daß die nach der Fox-Gleichung

$$1/T_g = \sum w_n/T_{g,n} \quad (I)$$

mit

T_g = Glasübergangstemperatur des Copolymers;
 w_n = Massenanteil des Monomers n; und
 $T_{g,n}$ = Glasübergangstemperatur eines aus dem Monomer n bestehenden Homopolymers

berechnete Glasübergangstemperatur des gebildeten Copolymers im Bereich zwischen -40°C bis 20°C und bevorzugt im Bereich zwischen -30°C bis -10°C liegt.

[0019] Im Verlauf der thermisch initiierten radikalischen Polymerisation der Acrylatmonomere werden die ethylenisch oder vinyllisch ungesättigten Alkoxysilane statistisch gemäß ihrer Reaktivität in die Polymerkette eingebunden.

[0020] Parallel hierzu kondensieren alkylfunktionelle Alkoxysilane, wobei die Kondensationsreaktion aufgrund der Reaktionskinetik zeitverzögert einsetzt. An der Kondensationsreaktion sind auch die bereits durch radikalische Polymerisation in die Polymerkette eingebauten ethylenisch oder vinyllisch ungesättigten Alkoxysilane beteiligt, so daß eine Verbindung der durch radikalische Polymerisation wachsenden Ketten mit den durch Polykondensation wachsenden Polysiloxanketten entsteht.

[0021] Durch ethylen- oder vinylfunktionelle ungesättigte Alkoxysilane, die statistisch in die Polymerkette eingebaut werden, wird eine Vernetzung zwischen den einzelnen Polymerketten erreicht, die zu einer verbesserten Temperaturbeständigkeit des Polymerfilms und der mit dem Polymer hergestellten Klebverbindungen führt.

[0022] Darüber hinaus erhöhen die in das Polymer integrierten alkylfunktionellen Alkoxysilane die Scherfestigkeit der mit dem Polymer hergestellten Klebverbindung, insbesondere unter Feuchtigkeitseinwirkung, da diese alkylfunktionellen Alkoxysilane die sogenannten Zwickelbereiche im Netzwerk der getrockneten Polymerfilme verschließen und damit das Eindringen von Feuchtigkeit, auch bei höheren Temperaturen, verhindern.

[0023] Weiterhin stabilisieren die copolymerisierten Emulgatoren das Hybridnetzwerk, wobei die Einbindung in den Polymerverband eine Schwächung des Polymernetzwerks durch Migration der Emulgatoren verhindert.

[0024] In einem zweiten Verfahrensschritt wird zu dem im ersten Schritt erhaltenen Vorpolymerisat eine zweite Monomermischung 2 (Weichkomponente) zusammen mit zumindest einem Initiator und mindestens einem Oxidationsmittel zudosiert, wobei die Monomermischung 2 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein polares (Meth)acrylat und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält. Die Zusammensetzung des Monomeregemisches 2 (Weichkomponente) wird hierbei erfindungsgemäß so gewählt, daß die nach der Fox-Gleichung (I) berechnete Glasübergangstemperatur des aus diesem Monomeregemisch gebildeten Copolymers im Bereich zwischen -70°C bis -30°C und bevorzugt im Bereich zwischen -55°C bis -40°C liegt.

[0025] Durch die Kombination der Hart- und der Weichkomponente werden Polymere mit einer Glasübergangstemperatur von -45°C bis -25°C erhalten, die eine ausgezeichnete Balance von adhäsiven zu kohäsiven Eigenschaften aufweisen und eine hohe Haftung auf polaren und niedrigerenergetischen Oberflächen gewährleisten.

[0026] Die in Monomermischung 1 und 2 verwendeten Initiatoren, Reduktionsmittel und Emulgatoren sind in einer bevorzugten Ausführungsform identisch, können aber auch unabhängig voneinander gewählt werden.

[0027] Optional kann nach Zugabe der Monomerenmischung 2 nochmals ein Anteil mindestens eines Initiators und/oder eines Reduktionsmittels zugegeben werden, um die Polymerisation und die Vernetzung zu vervollständigen und Restmonomere zu entfernen.

[0028] Nach dem Ende der Polymerisationsreaktion wird die Polymerdispersion zur Abtrennung von Grobpartikeln über ein Sieb mit $50\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$ Maschenweite filtriert.

[0029] Durch die gleichzeitige Anwendung von radikalischen Initiatoren in Gegenwart von Reduktionsmitteln wird eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des radikalischen Initiators bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

[0030] Die Reaktionstemperatur der Polymerisation kann so aufgrund der höheren Anzahl freier Radikale bei niedrigerer Temperatur herabgesetzt werden. Die Reaktionsführung, bzw. Reaktionstemperatur können somit durch die Auswahl von Radikalstarter und Reduktionsmittel beeinflusst werden, ebenso wie das Geschwindigkeitsverhältnis von radikalischer Polymerisation zu der parallel verlaufenden Kondensation der Silane, was die

Steuerung der Bildung des interpenetrierenden Netzwerkes des Hybridpolymers und dadurch auch die Beeinflussung der Eigenschaften des Polymers erlaubt.

[0031] In einem weiteren Verfahrensschritt kann dann das Lösemittel aus der dargestellten wäßrigen Polymerdispersion mit den dem Fachmann auf dem Gebiet bekannten Mitteln entfernt werden, um das Polymer zu erhalten. Alternativ kann die Polymerdispersion auf ein Trägermaterial beschichtet und zu einem Haftklebeband oder Transferklebeband getrocknet werden.

[0032] Die oben beschriebenen Polymerisationsschritte können sowohl im Batchverfahren als auch im Semi-Batchverfahren durchgeführt werden, wobei das Semi-Batchverfahren bevorzugt ist.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Monomerenmischungen jeweils zusammen mit den Initiator- und/oder Reduktionsmittellösungen über einen Zeitraum von 0,25 h bis 6 h in den Reaktor dosiert. Die Zugabe der Komponenten kann dabei von oben, seitlich oder von unten erfolgen.

[0034] Das Verhältnis von Monomergemisch 2 zu Monomergemisch 1 beträgt bei der Polymerisation 1:20, bevorzugt 5:15, und besonders bevorzugt 9:11.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Dosierung der Monomerenmischungen 1 und 2 mit den Initiatoren und/oder Reduktionsmitteln gleichzeitig. Alternativ können auch alle Komponenten des Polymers in einem Reaktor vorgelegt werden.

[0036] Die Reaktionstemperatur der Polymerisation liegt bevorzugt zwischen 30°C und 90°C, weiter bevorzugt zwischen 50°C und 70°C und besonders bevorzugt bei 60°C.

[0037] Die Aktivierung der Initiatoren kann thermisch, chemisch oder durch UV-Licht erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Initiatoren thermisch aktiviert.

[0038] Zur Einstellung des Molekulargewichts des Polymers können der Emulsion Molekulargewichtsregler zugesetzt werden, vorzugsweise Mercaptoethynol, n-Dodecanthiol, tert-Dodecanthiol oder tert-Butylmercaptan sowie Mischungen dieser Verbindungen.

[0039] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß überschüssiges Reduktionsmittel nach Ende der Polymerisation mit einem Oxidationsmittel oxidiert wird, um die Haltbarkeit der Polymerdispersion zu erhöhen. Bevorzugt werden dabei Oxidationsmittel verwendet, die keine oder keine störenden Rückstände im Polymer hinterlassen, besonders bevorzugt wird Wasserstoffperoxid verwendet. Um einen Überschuß an Oxidationsmittel zu vermeiden wird die Zugabe des Oxidationsmittels gegen einen entsprechenden Indikator titriert oder die benötigte Menge anhand des verbliebenen Reduktionsvermögens der Polymerdispersion bestimmt. Die Entfernung des Reduktionsmittels kann nach jedem Polymerisationsschritt oder erst nach Abschluß der Polymerisationsreaktion erfolgen.

[0040] In einem besonders bevorzugten Verfahren wird in einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Anschließend wird Monomergemisch 1 (Hartkomponente) zusammen mit einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfidlösung über einen Zeitraum von 20 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert. Anschließend wird Monomergemisch 2 (Weichkomponente) zusammen mit einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfidlösung über einen Zeitraum von 50 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert. Nach Abschluß der Dosierung wird nochmals 4%ige wäßrige Ammoniumperoxodisulfatlösung und 4%ige wäßrige Natriumdisulfidlösung in den Reaktor dosiert und die Polymerdispersion nach einer Reaktionszeit von 15 min über einen Gewebefilter mit einer Maschenweite von 50 µm ausgetragen.

[0041] Die Mengenverhältnisse und Konzentrationen der in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Monomeren und Komponenten der Polymere sowie die Definition der in das Verfahren einzusetzenden Monomere und Komponenten sind den nachfolgenden Spezifikationen der erfindungsgemäßen Polymere sowie den Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

[0042] Die vorliegende Erfindung ist weiterhin auf die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 herstellbaren wäßrigen Polymerdispersionen und Polymere gerichtet.

[0043] Das erfindungsgemäße Polymer besteht aus einem anorganisch/organischen Hybridpolymernetzwerk, das aus copolymerisierbaren Acrylaten, ethylen- oder vinylfunktionellen Alkoxysilanmonomeren, alkylfunktionellen Alkoxysilanmonomeren und copolymerisierbaren Emulgatoren besteht. Die copolymerisierbaren Acrylate umfassen mindestens ein unpolares (Meth)acrylat und mindestens ein polares (Meth)acrylat.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Polymer als wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt des Polymers in der Dispersion von 30–65 Gew.-%, vorzugsweise von 40–55 Gew.-% vor, wobei die Teilchengröße der Hybridpolymerpartikel im Bereich zwischen 10–1000 nm liegt und bevorzugt eine multimodale Verteilung aufweist. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt vorzugsweise im Bereich von 1,5–4,5 Pas, besonders bevorzugt von 2–3 PaS.

[0045] Die nachfolgenden Angaben des Mengenanteils der Monomere und Komponenten im Polymernetzwerk beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, im folgenden immer auf den Anteil der entsprechenden Monomere und Komponenten vor der Polymerisation.

[0046] Der Anteil der copolymerisierten Acrylate liegt zwischen 82 Gew.-% und 98,8 Gew.-%, wobei das Verhältnis von unpolarem zu polarem(Meth)acrylat bevorzugt 5:1 bis 20:1 ist, besonders bevorzugt 8:1 bis 15:1.

[0047] Die ethylen- oder vinylfunktionelle Alkoxysilane liegen zu 0,1–3 Gew.-% im Polymer vor. Der Anteil der alkylfunktionelle Alkoxysilane im Polymer beträgt 0,1–10 Gew.-% und der Anteil des/der copolymerisierbaren Emulgators/Emulgatoren liegt zwischen 1–5 Gew.-%.

[0048] Unpolare(Meth)acrylate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen. Vorzugsweise sind die die unpolaren (Meth) Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder (Meth)acrylsäure mit einwertigen oder mehrwertigen, 1 bis 20 C-Atome, bevorzugt 6 bis 10 C-Atome, enthaltenden Alkoholen oder Aminen, wobei die Alkoholfunktionen oder Aminfunktionen als primärer, sekundärer, tertiärer oder cyclischer Rest vorliegen können.

[0049] Insbesondere sind die unpolaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt, die aus Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Ethoxy(ethoxy)ethylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandiolacrylat, Trimethyloipropantri(meth)acrylat und Pentaerythrol(meth)acrylat besteht. Ebenso können Mischungen der zuvor genannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0050] Zu den polaren (Meth)acrylaten im Sinne der vorliegenden Erfindung zählen die ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylate, ω -Aminoalkyl(meth)acrylate, ω -Carboxyalkyl(meth)acrylate, Amino(meth)acrylate, sowie (Meth)acrylsäure und Methacrylamid, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1–20 C-Atome aufweist.

[0051] Insbesondere sind die polaren (Meth)acrylate aus der Gruppe ausgewählt, die aus Glycidyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure besteht. Ebenso können Mischungen der zuvor genannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer zusätzlich eine vinyllisch ungesättigte Verbindung in einem Anteil von 1–15 Gew.-%. Die vinyllisch ungesättigte Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe, die aus Vinylestern von Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1-20 C-Atomen, insbesondere Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylversat, sowie Styrol und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen besteht.

[0053] Ethylenisch oder vinyllisch funktionelle Alkoxysilane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Divinyldimethoxysilan sowie Mischungen der zuvor genannten Verbindungen besteht.

[0054] Zu den erfindungsgemäß verwendbaren alkylfunktionellen Alkoxysilanen zählen die Di-, Tri- und Tetraalkoxysilane mit Alkylkettenlängen von 1-10 C-Atomen, insbesondere Tetraethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Octyltriethoxysilan, sowie Aminosilane, insbesondere Aminopropyltrimethoxysilan und Phenylaminopropyltrimethoxysilan, sowie epoxyfunktionelle Silane, insbesondere Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, sowie Mischungen der zuvor genannten Verbindungen.

[0055] Die erfindungsgemäßen Polymere enthalten die alkylfunktionellen Alkoxysilane, insbesondere Tetraethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan und Octyltrimethoxy, sowie Aminosilane, im Polymernetzwerk in 2–7 Gew.-%, und vorzugsweise in 3–5 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

[0056] Die ethylen- oder vinylfunktionellen Silane sind im Polymernetzwerk in einem Anteil von 0,5–2 Gew.-% und vorzugsweise von 1–1,5 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere, enthalten.

[0057] Der Anteil des copolymerisierten Emulgators im Polymer beträgt in einer Ausführungsform 2–4 Gew.-% und bevorzugt von 3–4 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

[0058] In der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt radikalisch polymerisierbare Emulgatoren mit ethylenisch und/oder vinylisch ungesättigten funktionellen Gruppen wie Polyoxyethylenalkylpropenylphenylethersulfate, α -Sulpho- ω -[1-(alkoxy)methyl-2-(2-propenyloxy)ethoxy]-poly(oxy-1,2-ethandiyl), und Acrylsäure-(3-sulphopropyl)-ester sowie die korrespondierenden Ammonium- und Alkalisalze eingesetzt. Besonders bevorzugt sind nichtionische radikalisch polymerisierbare Emulgatoren mit ethylenisch und/oder vinylisch ungesättigten funktionellen Gruppen wie α -[1-(alkoxy)methyl-2-(2-propenyloxy)- ω -hydro-poly(oxy-1,2-ethandiyl)] und alkenylfunktionelle nichtionische Emulgatoren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}-CH=CH-(C_xH_yO_z)-CH_3$ (z. B. Maxemul™ 5010 [$C_{12}H_{23}-CH=CH-(C_xH_yO_z)-CH_3$] der Firma Uniquema). Ebenso können Mischungen der zuvor genannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0059] Erfindungsgemäß verwendbare Initiatoren umfassen wasserlösliche und/oder öllösliche Verbindungen, die nach thermischer, chemischer oder elektromagnetischer Aktivierung reaktionsfähige Radikale bilden, insbesondere Peroxodisulfate und organische Hydroperoxide wie Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Cumolhydroperoxid, Butylhydroperoxid und m-Chlorperbenzoesäure, sowie Mischungen dieser Initiatoren.

[0060] Zur Polymerisation der Monomerekomponenten können sowohl anorganische als auch organische Reduktionsmittel verwendet werden, vorzugsweise Alkalimetallsalze der schwefligen oder dischwefligen Säure wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit oder Natriumhydrogensulfit, Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, Ascorbinsäure sowie primäre und sekundäre Amine wie Triethylamin und Diethyltetramin und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen.

[0061] Die Initiatoren und Reduktionsmittel werden bevorzugt in einem Anteil von 0,1–5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Anteil von 0,5–3 Gew.-% bezogen auf die Menge der Monomerkomponenten eingesetzt.

[0062] Mit dem erfindungsgemäßen Polymer oder der Polymerdispersion erzeugte Klebstofffilme weisen, wie aus den Tabellen 3 und 6 hervorgeht, im Vergleich zu den Referenzversuchen R1 und R2 eine deutlich verbesserte Beständigkeit der Klebeigenschaften des Polymerfilms bei hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hoher Temperatur auf. Darüber hinaus sind die Klebfilme gegenüber polaren und unpolaren Lösemitteln beständig. Die vorliegende Erfindung ist ferner auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zur Herstellung von Haftklebebandern und Transferklebebandern sowie auf die Herstellung klebender Verbindungen mit den Polymeren gerichtet.

[0063] Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung, ohne diese auf die Ausführungsbeispiele zu beschränken.

Beispiele 1–5: Herstellung der Erfindungsgemäßen Polymere und der Referenzprodukte R1 und R2:

[0064] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 180 GT (Gewichtsteile) Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Anschließend wird Monomeregemisch 1 (Hartkomponente) gemäß Tabelle 1 zusammen mit 30 GT einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und 30 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfitlösung über einen Zeitraum von 20 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert.

Tabelle 1: Monomeregemisch 1

Monomeregemisch 1	Beispiel					
	1	2	3	4	R1	R2
Methylmethacrylat	45	20	10	12	16	17

2-Ethylhexylacrylat	100	50	40	25	25	25
Vinyltriethoxysilan	2	0,2	1,5	1	1	-
Methyltrimethoxysilan	10	-	1	4	-	-
n-Octyltriethoxysilan	-	7	1	-	-	-
Maxemul™ 5010	5	3,5	3	2,5	2,5	2,5

Anteile in GT

Maxemul™ 5010: Alkenylfunktioneller nichtionischer Emulgator der Firma Uniquema

[0065] Anschließend wird Monomergemisch 2 (Weichkomponente) gemäß Tabelle 2 zusammen mit 19 GT einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und 19 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung über einen Zeitraum von 50 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert.

Tabelle 2: Monomergemisch 2

Monomergemisch 2	Beispiel					
	1	2	3	4	R1	R2
2-Ethylhexylacrylat	205	175	225	175	175	175
Acrylsäure	50	-	-	-	-	-
2-Hydroxyethylacrylat	-	30	50	50	50	50
n-Butylacrylat	-	120	135	120	120	120
Isodecylmethacrylat	-	50	-	60	60	60
Vinylacetat	55	15	-	20	20	20
Maxemul™ 5010	10	13	15	16	16	16

Anteile in GT

[0066] Nach Abschluß der Dosierung werden nochmals 2,5 GT einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und 2,5 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung in den Reaktor dosiert und das Produkt nach einer Reaktionszeit von 15 min über einen Gewebefilter mit einer Maschenweite von 50 µm ausgetragen.

Beispiel 5:

[0067] Mit den Rohklebstoffen der Beispiele 1–4 und den Referenzprodukten R1 und R2 wurden Transferklebfilme mit einem Flächengewicht (Klebstoff) von 65 g/m² (Trockengewicht) durch Ausstreichen der Polymerdispersionen mittels eines Filmziehlinals auf eine dehäsiv beschichtete Polyesterfolie und anschließende Trocknung der Polymerfilme im Umluftschrank bei 90°C über 3 min hergestellt. Die so hergestellten Transferklebebänder wurden zur Bestimmung der in Tabelle 3 gegebenen Klebstoffkennwerte nach den unten genannten Methoden verwendet, wobei die Filme zur Prüfung auf eine 23 µm dicke Polyesterfolie aufkaschiert, in 25 × 120 mm große Streifen geschnitten und mittels Andruckrolle auf die Prüfsubstrate aufgebracht wurden.

[0068] Die Bestimmung der Feuchtwärmebeständigkeit auf Glas erfolgte, indem die Transferklebebänder auf einen Glas-Prüfkörper aufgebracht und über einen Zeitraum von 14 d bei 38°C und 98% rF (relative Luftfeuchte) gelagert wurden. Nach der Lagerung wurde die Schälfestigkeit der Proben bei einem Winkel von 180° nach DIN EN 1939 bestimmt. Als Vergleich dienten bei Normalklima (23°C, 50% rF) gelagerte Proben, wobei folgende Bewertungsskala zugrunde gelegt wurde:

Note	in Worten	% Scherkraft zur Vergleichsprobe
1	beständig	100–75
2	bedingt beständig	50–75
3	nicht beständig	< 50

Tabelle 3: Klebstoffkennwerte

	Beispiel					
	1	2	3	4	R1	R2
Adhäsion [N/cm] auf:						
Stahl	13	11	10	10	11	15
Polyethylen	1	1,8	3	4	5	8
Kohäsion [h]						
Stahl ¹	> 120	85	> 120	> 120	> 120	50
PETP ²	15	25	10	75	10	5
SAFT ⁴ [°C]	150	110	150	> 200	150	75
Feuchtwärmebeständigkeit auf Glas ³	2	1	2	1	3	3

¹ gemessen mit 1 kg Belastung bei Raumtemperatur

² gemessen mit 1 kg Belastung im Wasserbad (vollständige Benetzung des Klebeverbundes)

³ bestimmt nach 14 d Lagerung im Feuchtwärmeclima bei 38°C und 98% rF; 1 = beständig, 2 = bedingt beständig, 3 = nicht beständig

⁴ SAFT = Shear Adhesion Failure Temperature

Beispiel 6:

[0069] In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 180 GT (Gewichtsteile) Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Anschließend wird Monomergemisch 1 (Hartkomponente) gemäß Tabelle 4 zusammen mit 30 GT einer 4%igen wäßrigen Lösung bestehend aus 4 GT Ammoniumperoxodisulfatlösung und 19 GT Maxemul™ 5010 und 30 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung über einen Zeitraum von 20 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert.

Tabelle 4: Monomergemisch 1

Monomergemisch 1	Beispiel
	6
Methylmethacrylat	12
2-Ethylhexylacrylat	25
Vinyltriethoxysilan	1
Methyltrimethoxysilan	4

Anteile in GT

[0070] Anschließend wird Monomergemisch 2 (Weichkomponente) gemäß Tabelle 5 zusammen mit 19 GT einer 4%igen wäßrigen Lösung bestehend aus 4 GT Ammoniumperoxodisulfatlösung und 19 GT Maxemul™ 5010 und 19 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung über einen Zeitraum von 20 min kontinuierlich in den Reaktor dosiert.

Tabelle 5: Monomergemisch 2

Monomergemisch 2	Beispiel
	6
2-Ethylhexylacrylat	175
2-Hydroxyethylacrylat	50

n-Butylacrylat	120
Isodecylmethacrylat	60
Vinylacetat	20

Anteile in GT

[0071] Nach Abschluß der Dosierung werden nochmals 2,5 GT einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und 2,5 GT einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung in den Reaktor dosiert und das Produkt nach einer Reaktionszeit von 15 min über einen Gewebefilter mit einer Maschenweite von 50 µm ausgetragen.

Beispiel 7: Kennwerte

[0072] Mit dem Rohklebstoff nach Beispiel 6 wurde ein Transferklebfilm mit einem Flächengewicht (Klebstoff) von 65 g/m² hergestellt, der zur Bestimmung der in Tabelle 3 gegebenen Klebstoffkennwerte nach den unten genannten Methoden verwendet wurde.

Tabelle 6: Klebstoffkennwerte für Klebstoff nach Beispiel 6

	Beispiel
	6
Adhäsion [N/cm] auf:	
Stahl	11
Polyethylen	4,5
Kohäsion [h]	
Stahl ¹	> 120
PETP ²	70
SAFT ⁴ [°C]	> 200
Feuchtwärmebeständigkeit auf Glas ³	1

¹ gemessen mit 1 kg Belastung bei Raumtemperatur

² gemessen mit 1 kg Belastung im Wasserbad (vollständige Benetzung des Klebeverbundes)

³ bestimmt nach 14 d Lagerung im Feuchtwärmeclima bei 38°C und 98% rF 1 = beständig, 2 = bedingt beständig, 3 = nicht beständig

⁴ SAFT = Shear Adhesion Failure Temperature

[0073] Wie sich aus dem Vergleich der gemessenen Daten der mit den Polymeren nach Beispiel 1 bis 4 und 6 hergestellten Polymere mit den Referenzpolymeren R1 und R2 ersehen läßt, weisen Adhäsion und Kohäsion aller getesteten Polymere keine signifikanten Unterschiede auf. Allerdings zeigen die unter Verwendung der Polymere 1–4 und 6 hergestellten Klebfilme sowohl eine erhöhte Shear Adhesion Failure Temperature (SAFT) als auch eine signifikante Verbesserung der Klebkraft nach einer 14-tägigen Lagerung bei 38°C und 98% rF (relativer Luftfeuchte).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung anorganisch/organischer Hybridpolymere durch Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase, umfassend die Schritte:

– Polymerisation einer ersten Monomerenmischung 1 in Gegenwart mindestens eines Initiators und/oder mindestens eines Oxidationsmittels, wobei Monomerenmischung 1 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein ethylen- oder vinylfunktionelles Alkoxysilan, ein alkylfunktionelles Alkoxysilan und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;

– Zugabe einer zweiten Monomerenmischung 2 zu dem im ersten Schritt erhaltenen Vorpolymerisat zusammen mit zumindest einem Initiator und mindestens einem Oxidationsmittel, wobei die Monomerenmischung 2 zumindest ein unpolares (Meth)acrylat, ein polares (Meth)acrylat und einen copolymerisierbaren Emulgator enthält;

– Abtrennung von Grobpartikeln aus der resultierenden Polymerdispersion durch Filtration über ein Sieb mit 50–100 µm Maschenweite;

wobei die unpolaren (Meth)acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen sind und die polaren (Meth)acrylate aus der ω-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, ω-Aminoalkyl(meth)acrylate, ω-Carboxyalkyl(meth)acrylate, Amino(meth)acrylate, (Meth)acrylsäure und Methacrylamid umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach Beendigung der Zugabe der Monomermischung 2 durch Zugabe von weiterem Initiator und Reduktionsmittel nachpolymerisiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerdispersion in einem weiteren Verfahrensschritt ausgetrichen und getrocknet wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation im ersten und zweiten Schritt bei Temperaturen von 30°C bis 90°C, vorzugsweise von 50°C bis 70°C, und besonders bevorzugt bei 60°C, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Monomerenmischungen 1 und 2 zusammen mit Initiator und Reduktionsmittel über einen Zeitraum von 0,25–6 h in den Reaktor dosiert werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Monomergemisch 2 zu Monomergemisch 1 bei der Polymerisation 1:20, bevorzugt 5:15, und besonders bevorzugt 9:11 beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein thermisch aktivierbarer Initiator verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Initiatoren aus der Gruppe der wasserlöslichen und/oder öllöslichen Verbindungen ausgewählt sind, die nach thermischer, chemischer oder elektromagnetischer Aktivierung reaktionsfähige Radikale bilden, insbesondere Peroxodisulfate und organische Hydroperoxide.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Initiatoren aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Cumolhydroperoxid, Butylhydroperoxid und m-Chlorperbenzoesäure besteht.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel anorganische oder organische Reduktionsmittel verwendet werden, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus Alkalimetallsalzen der schwefligen oder dischwefligen Säure, Hydroxymethansulfinsäure und deren Derivate, Ascorbinsäure sowie primären und sekundären Amine und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen besteht.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Einstellung des Molekulargewichts der Polymere Molekulargewichtsregler zugesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Molekulargewichtsregler aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Mercaptoethanol, n-Dodecanthiol, tert-Dodecanthiol oder tert-Butylmercaptan sowie Mischungen der zuvor genannten Verbindungen besteht.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß überschüssiges Reduktionsmittel nach Abschluß der Polymerisation entfernt wird.

14. Verfahren zur Herstellung anorganisch/organischer Hybridpolymere durch Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase nach einem der Ansprüche 1 bis 13, umfassend die Schritte:

– Vorlegen von Wasser in einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler und anschließende Erwärmung des Wassers unter Rühren auf 60°C;

– kontinuierlich Dosierung von Monomergemisch 1 zusammen mit einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfidlösung über einen Zeitraum von 20 min in den Reaktor;

- anschließende kontinuierlich Dosierung von Monomergemisch 2 zusammen mit einer 4%igen wäßrigen Ammoniumperoxodisulfatlösung und einer 4%igen wäßrigen Natriumdisulfidlösung über einen Zeitraum von 50 min in den Reaktor;
- nachfolgenden Dosierung von 4%iger wäßriger Ammoniumperoxodisulfatlösung und 4%iger wäßriger Natriumdisulfidlösung in den Reaktor und Nachpolymerisation über einen Zeitraum von 15 min; und
- Austrag der Polymerdispersion über ein Gewebefilter mit einer Maschenweite von 50 µm.

15. Polymer bestehend aus einem anorganisch/organischen Hybrid-Polymernetzwerk, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich ist und, bezogen auf die in Anspruch 1 genannten, zur Polymerisation eingesetzten Monomere,

- 0,1–3 Gew.-% ethylen- und/oder vinylfunktionelle Alkoxysilanmonomere;
- 0,1–10 Gew.-% alkylfunktionelle Alkoxysilanmonomere;
- 1–5 Gew.-% mindestens eines copolymerisierbaren Emulgators; und
- 82–98,8 Gew.-% copolymerisierbare Acrylate

enthält.

16. Polymer nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die copolymerisierbaren Acrylate mindestens ein unpolares (Meth)acrylat und mindestens ein polares (Meth)acrylat umfassen.

17. Polymer nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von unpolarem zu polarem (Meth)acrylat von 5:1 bis 20:1 ist, vorzugsweise von 8:1 bis 15:1.

18. Polymer nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unpolaren (Meth)Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen, 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atome, enthaltenden Alkoholen sind, wobei die Alkoholfunktionen oder Aminfunktionen als primärer, sekundäre, tertiärer oder cyclischer Alkohol oder Amin vorliegen können.

19. Polymer nach einem der Ansprüche 16–18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unpolaren (Meth) Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Ethoxy(ethoxy)ethylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandiolacrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrol(meth)acrylat besteht.

20. Polymer nach einem der Ansprüche 16–19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die polaren (Meth)acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus ω -Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, ω -Aminoalkyl(meth)acrylaten, ω -Carboxyalkyl(meth)acrylaten, Amino(meth)acrylaten, sowie (Meth)acrylsäure und Methacrylamid besteht, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1-20 C-Atome aufweist.

21. Polymer nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die polaren (Meth)acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Glycidyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und Methacrylsäure besteht.

22. Polymer nach einem der Ansprüche 16–21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer eine weitere vinylisch ungesättigte Verbindung als Co-Monomer enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Vinylestern von Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1-20 C-Atomen, insbesondere Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylversat, sowie Styrol besteht.

23. Polymer nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die weitere vinylisch ungesättigte Verbindung in einem Anteil von 1–15 Gew.-% im Polymer, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere, vorliegt.

24. Polymer nach einem der Ansprüche 16–23, **dadurch gekennzeichnet**, daß das ethylen- und/oder vinylfunktionelle Silan aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Divinyldimethoxysilan besteht.

25. Polymer nach einem der Ansprüche 16–24, **dadurch gekennzeichnet**, daß das alkylfunktionelle Alkoxysilan aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Di-, Tri- und Tetraalkoxysilanen mit Alkylkettenlängen von 1-10 C-Atomen, insbesondere Tetraethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan und Octyltriethoxysilan, sowie Aminosilane, insbesondere Aminopropyltrimethoxysilan und Phenylaminopropyltrimethoxysilan, und epoxyfunktionelle Silane, insbesondere Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Glycidoxypropylmethyl-dimethoxysilan, besteht.

26. Polymer nach einem der Ansprüche 16–25, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil alkylfunktioneller Alkoxysilane im Polymernetzwerk 2–7 Gew.-% und bevorzugt 3–5 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere, beträgt.

27. Polymer nach einem der Ansprüche 16–26, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil vinylfunktionelle Silane im Polymernetzwerk von 0,5–2 Gew.-% und bevorzugt von 1–1,5 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere, beträgt.

28. Polymer nach einem der Ansprüche 16–27, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Emulgator im Polymernetzwerk in einem Anteil von 2–4 Gew.-% und bevorzugt von 3–4 Gew.-%, bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzten Monomere, enthalten ist.

29. Polymer nach einem der Ansprüche 16–28, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Emulgatoren aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen mit ethylenisch und/oder vinylich ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise Polyoxyethylenalkylpropenylphenylethersulfate, α -Sulpho- ω -[1-(alkoxy)methyl-2-(2-propenyloxy)ethoxy]-poly(oxy-1,2-ethandiyl), α -[1-(alkoxy)methyl-2-(2-propenyloxy)- ω -hydro-poly(oxy-1,2-ethandiyl), alkenylfunktionelle nichtionische Emulgatoren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}-CH=CH-(C_xH_yO_z)-CH_3$ und Acrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester sowie die korrespondierenden Ammonium- und Alkalisalzen, besteht.

30. Polymer nach einem der Ansprüche 16–29, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einer wäßrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt zwischen 30–65 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40–55 Gew.-%, vorliegt.

31. Polymer nach einem der Ansprüche 16–30, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel des anorganisch/organischen Hybridpolymers eine Teilchengröße von 10–1000 nm besitzen.

32. Polymer nach einem der Ansprüche 16–31, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit dem Polymeren erzeugte Klebfilme bei einer Luftfeuchte von 98% rF und/oder einer Temperatur von 38°C über einen Zeitraum von 14 d beständig oder bedingt beständig sind.

33. Verwendung der Polymere nach einem der Ansprüche 15–32 zur Herstellung von Haftklebebandern und Transferklebebandern.

34. Verwendung der Polymere nach einem der Ansprüche 15–32 zur Herstellung zur Herstellung temperatur- und feuchtigkeitsstabiler klebender Verbindungen.

Es folgen keine Zeichnungen