



(10) **DE 10 2019 219 166 B4** 2023.08.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 219 166.5**
(22) Anmeldetag: **09.12.2019**
(43) Offenlegungstag: **10.06.2021**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.08.2023**

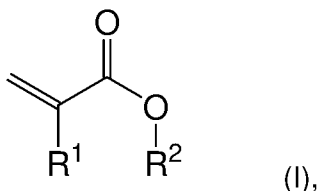
(51) Int Cl.: **C09J 133/14** (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
C09J 133/24 (2006.01)
C09J 7/30 (2018.01)
C08J 3/28 (2006.01)

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: tesa SE, 22848 Norderstedt, DE	(56) Ermittelter Stand der Technik: EP 2 723 812 B1
(72) Erfinder: Prenzel, Alexander, Dr., 22529 Hamburg, DE; Jérôme, Nicolas, Bonne, FR	

(54) Bezeichnung: **Strukturelle Haftklebemasse und ihre Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Strukturelle Haftklebemasse, enthaltend eine Epoxy-funktionalisierte Acrylatmatrix sowie einen Bronsted- oder Lewis-Säure freisetzenden Photoinitiator, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatmatrix ein Polyacrylat, bestehend aus
(a1) 45 bis 80 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der Formel (I)



wobei R¹ H und/oder -CH₃ und R² lineare und/oder verzweigte Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen;
(a2) 5 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit einer Epoxid- und/oder Oxetangruppe, und
(a3) 5 bis 30 Gew.-% N-Vinyl-substituierte Lactame, wobei sich die Gewichtsanteile auf das Polyacrylat beziehen, ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine strukturelle Haftklebemasse, die aufgrund der ausbalancierten adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften zur Vorfixierung unterschiedlicher Füge­teile geeignet ist, ohne dass es zusätzlich beim Zusammenfügen zu Ausquetschungen kommt, die die Füge­teile verschmutzen oder zu optischen Defekten führen können. Die strukturelle Haftklebemasse wird durch aktinische Strahlung ausgehärtet, sodass Verklebungsfestigkeiten in einer ähnlichen Größenordnung wie bei strukturellen Klebern erreicht werden. Weiterhin soll ein solcher struktureller Haftklebstoff trotz der Reaktivkomponenten bei unterschiedlichen Temperaturen sowie unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten über einen längeren Zeitraum lagerstabil sein. Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebemasse.

Stand der Technik

[0002] Der Begriff „Strukturklebstoff“ wird im Allgemeinen für hoch belastete Klebstoffe verwendet, die eine mögliche konstruktive Gestaltung mit hoher Festigkeit bzw. Steifigkeit bei weitgehend gleichmäßiger und günstiger Spannungsverteilung gewährleisten sollen. Weiterhin charakterisiert dieser Begriff auch die Forderung an eine Klebung, die an sie gestellten mechanischen und durch Alterungsvorgänge bedingten Beanspruchungen dauerhaft ohne Versagen zu erfüllen. Chemisch reagierende Polymersysteme bilden die Basis für Strukturklebstoffe. Die Aushärtereaktion kann durch Zufuhr von Wärme, Vermischen von Harz und Härter, Luftfeuchtigkeit oder UV-Strahlung erfolgen.

[0003] Bei den chemisch reagierenden Systemen bewirken in der Regel zwei miteinander gemischte Reaktionspartner die Klebschichtbildung (Zweikomponenten-Reaktionsklebstoffe) oder ein Reaktionspartner findet die zweite für die Reaktion erforderliche „Komponente“ in den chemischen Bedingungen der Klebefuge (z.B. Feuchtigkeit) vor bzw. diese Komponente wird durch einen äußeren Stimulus wie beispielsweise durch thermische Energie oder UV-Strahlung freigesetzt (Einkomponenten-Reaktionsklebstoffe). Diese Systeme sind meist flüssig, um leichter appliziert werden zu können und damit die Aushärtereaktion aufgrund besserer Diffusion der Reaktivkomponenten schnell und mit hohen Umsätzen stattfinden kann. Dies birgt aber den Nachteil, dass der Klebstoff ausquetschen kann und dass die Füge­teile bis zum Abbinden fixiert werden müssen.

[0004] Haftklebstoffe (Pressure Sensitive Adhesives, PSA) wiederum werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, da sie viele erwünschte charakteristische Merkmale bieten, wie zum Beispiel die Entfernbarkeit und die leichte Anwendung. Für eine dauerhaftere und/oder eine sehr glatte Klebung haben einige konventionelle PSAs eine nicht ausreichende Festigkeit, um ihre Haftung an bestimmten Substraten zu bewahren und aufrechtzuerhalten. Ferner kommt es vor, dass ein konventioneller PSA beim Auftragen auf bestimmte Materialien nicht in der Lage ist, der Einwirkung von erhöhten Temperaturen oder hoher Feuchtigkeit zu widerstehen. Die Anwendung eines PSA zum Beispiel auf Polymethylmethacrylat- und Polycarbonat­tafeln, die bekanntermaßen „Materialien ausgasen“ und schwierig zu kleben sind, kann zu Blasenbildung und Delaminierung führen.

[0005] Strukturelle Haftklebstoffe hingegen besitzen neben den üblichen Polymeren, welche in Haftklebstoffen eingesetzt werden, ergänzend thermisch vernetzende Komponenten, wodurch sehr hohe Schälwiderstände erreicht werden, die Größenordnungen wie bei einem strukturellen Kleber erreichen können.

[0006] Härtbare Klebstoffe (z.B. wärme- oder lichtgehärtete) wurden in Anwendungen eingesetzt, bei denen Substrate eine erhebliche Beständigkeit und hochfeste Haftung erfordern. Konventionelle härtbare Klebstoffe werden jedoch normalerweise nicht als PSA und auch nicht in einer Form bereitgestellt, die leicht anzuwenden ist, wie zum Beispiel als Band. Für optische Produktanwendungen (z.B. Verglasungen) sind härtbare Klebstoffe wünschenswert, da sie für optisch klare, stark haftende Lamine (z.B. geschichtete Substrate) sorgen.

[0007] Um sowohl Festigkeit als auch leichte Anwendbarkeit zu erreichen, sind hybride Zusammensetzungen entwickelt worden.

[0008] Konventionelle härtbare Klebstoffe enthalten reaktive chemische Grundbausteine wie beispielsweise Epoxidklebstoffe, die Epoxidgruppen enthalten. Bei der Härtung können sich diese Grundbausteine mit Hilfe eines Härters über die Epoxidgruppen miteinander verbinden und ein stabiles, dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Diese Netzwerk­bildung ist eine wesentliche Ursache für die allgemein hohen Festigkeiten und guten Klebeigenschaften von Epoxidklebstoffen auf vielen Materialien.

[0009] Hybride Zusammensetzungen zeichnen sich durch das Einbinden weiterer Materialien in diese Netzwerkstruktur aus. Lösungsansätze sind vor allem die Herstellung von interpenetrierenden Netzwerken (IPN oder auch Durchdringungsnetzwerk) oder anderen mehrphasigen Strukturen. Unter einem semi-interpenetrierenden Netzwerk wird die Kombination eines linearen unvernetzten Polymers und eines ersten vernetzten Polymers verstanden, wobei das erste vernetzte Polymer in Gegenwart des anderen synthetisiert wird. Das unvernetzte Polymer durchdringt das Netzwerk des vernetzten Polymers und bewirkt, dass die beiden Komponenten infolge von Verhakungen und Verschlaufungen physikalisch kaum trennbar sind. Dieses semi-interpenetrierende Netzwerk ermöglicht die Eigenschaftskombination zweier Polymere, selbst wenn sie thermodynamisch unverträglich sind.

[0010] Solche Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung können sequentiell (aus Polymer A und Monomer B) oder simultan (aus Monomer A und Monomer B) hergestellt werden. Vorzugsweise werden ein Elastomer und ein glasartiges Polymer, z. B. ein Polyurethan und ein Polyacrylat, kombiniert. Je nach den Mengenverhältnissen entsteht ein verstärktes Elastomer oder ein Harz von hoher Schlagzähigkeit.

[0011] IPN-Systeme können chemisch sehr verschieden zusammengesetzt sein. Für ihre Synthese gibt es im Wesentlichen zwei Techniken:

Die simultane Technik besteht darin, zwei lineare Polymere, Präpolymere oder Monomere der Sorten A und B mit den jeweiligen Vernetzungsagentien im flüssigen Zustand, also in Masse, Schmelze, Lösung oder Dispersion, zusammenzugeben und simultan zu polymerisieren bzw. zu vernetzen. Dabei müssen Substanzen ausgewählt werden, die nicht miteinander reagieren.

[0012] Die sequenzielle Technik besteht darin, ein vernetztes Polymer A mit einem Monomer der Sorte B zu quellen und letzteres dann in situ unter Zugabe von Vernetzungsagentien zu polymerisieren bzw. zu vernetzen.

[0013] IPN-Systeme sind Beispiele für Polymermischungen, bei denen eine makroskopische Phasentrennung nicht in Erscheinung tritt. Normalerweise führt das Mischen von Polymeren zu mehrphasigen Systemen, welches auf die wohlbekannte thermodynamische Unverträglichkeit der meisten Polymeren zurückzuführen ist. Diese Inkompatibilität resultiert aus dem relativ niedrigen Entropiegewinn beim Mischen von Polymeren, der seinerseits darauf beruht, dass die große Länge der Ketten ihre Möglichkeiten zur Berührung einschränkt. Werden jedoch Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht gemischt und anschließend simultan polymerisiert und vernetzt, so kann eine kinetische Kontrolle der Phasentrennung erreicht werden.

[0014] Gegenüber gewöhnlichen Polymerblends zeichnen sich interpenetrierende Netzwerke durch bessere Beständigkeit gegenüber Entmischung und oft vorteilhafte mechanische Eigenschaften aus. Die Abbaubeständigkeit der interpenetrierenden Netzwerke ist gewöhnlich besser als die von Copolymeren, in denen die unverträglichen Polymere als Blöcke kovalent miteinander verbunden sind. Daher werden IPNs auch im Bereich der Klebstoffe eingesetzt.

[0015] Bekannt sind Epoxidharzklebstoffe, die zusätzlich eine weitere Art von Grundbausteinen enthalten, die über einen zweiten chemischen Mechanismus ein eigenständiges Netzwerk ausbilden und nicht mit den epoxidhaltigen Bausteinen reagieren können. Bei der Härtung dieser Klebstoffe entstehen deshalb zwei voneinander unabhängige Klebstoffnetzwerke, die sich gegenseitig durchdringen, also IPNs. Praktisch gesehen bestehen solche Systeme aus zwei Klebstoffen in einem System, deren Eigenschaften sich im Idealfall synergistisch ergänzen.

[0016] Epoxidharze sind im Allgemeinen nur schlecht mit anderen Polymeren mischbar. Wird die Mischung trotzdem versucht, so neigen Polymere in der Regel zur Trennung der eingesetzten Phasen. Wenn es jedoch gelingt, bereits die unvernetzten bzw. nicht polymerisierten Grundbausteine der Polymere zu vermischen und anschließend ihre Polymerisation so zu führen, dass die Phasentrennung der gebildeten Polymere verhindert wird, dann können im resultierenden Polymergemisch Synergieeffekte beobachtet werden. Für Eigenschaften wie die Klebfestigkeit oder Schlagzähigkeit ergeben sich oft deutlich höhere Werte als für die getrennt untersuchten Einzelnetzwerke (z.B. reine Epoxidklebstoffe).

[0017] Der Effekt der Technologie der IPN-Modifizierung von Klebstoffen besteht daher in der Nutzung von Synergieeffekten, die sich nur in der Kombination zweier Netzwerke zeigen, aber nicht in den Einzelnetzwerken zu beobachten sind. Daraus resultierten häufig eine Maximierung von gewünschten Eigenschaften und eine mögliche Minimierung unerwünschter Eigenschaften.

[0018] IPNs sind auch aus dem Bereich der Haftklebmassen sowie der strukturellen Haftklebmassen bekannt.

[0019] EP 0 621 931 B1 beschreibt Hybridklebstoffe, die aus einem Acrylatsirup - einer durch mit einem geringen Umsatz durchgeführten Mischung aus Polyacrylaten gelöst in den restlichen Acrylatmonomeren - und Epoxidmonomeren hergestellt werden, und somit eine simultanes IPN ausbilden. Ein Haftklebstoff kann nur erhalten werden, wenn die Reaktion zum Halten kommt, bevor die vollständige Aushärtung erfolgt ist (B-Zustand). In diesem Zustand muss der Haftklebefilm in der Regel gekühlt gelagert werden, was von Nachteil ist.

[0020] WO 2004/060946 A1 beschreibt eine Klebstoffzusammensetzung, die ein Acrylatcopolymer, acrylierte Oligomere und einen Initiator, der eine radikalische Polymerisation startet, umfasst. Es bildet sich ein Semi-IPN, welches zu einer hochtransparenten Klebmasse führt, was durch die Kombination Acrylatcopolymeren mit Acrylatoligomeren erreicht wird. Nachteilig ist, dass diese Formulierungen rein auf Acrylaten basieren, welche teilweise nicht genügend hohe Verklebungsfestigkeiten gewährleisten sowie die Gegebenheit, dass hierbei ähnliche Stoffklassen miteinander kombiniert werden, so dass die Bandbreite der erreichbaren synergistischen Effekte geringer ist als bei unterschiedlichen Stoffklassen.

[0021] In der WO 2012/061032 A1 werden Klebmassen offenbart, in denen ein reaktives Isocyanat-Prepolymer in einem Styrolblockcopolymer-Haftkleber dispergiert wurde und dieses Prepolymer nach der Vernetzung mittels Luftfeuchte ein Semi-IPN innerhalb der Haftklebmassenphase bildet. Diese Haftklebmassen haben den Nachteil, dass sie von Feuchtigkeit abgeschlossen gelagert werden müssen.

[0022] EP 1 658 319 B1 beschreibt eine Formmasse, enthaltend ein Gemisch interpenetrierender Polymere mit einer ersten Phase eines vernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines versteifenden Polymers, das (Meth)acryl- und/oder Vinylaromateneinheiten umfasst, wobei die erste Phase das Reaktionsprodukt eines Isobutenpolymers mit durchschnittlich wenigstens 1,4-funktionellen Gruppen im Molekül und eines Vernetzungsmittels mit durchschnittlich wenigstens zwei funktionellen Gruppen im Molekül, die komplementär funktionell zu den funktionellen Gruppen des Isobutenpolymers sind, umfasst. Das IPN kann dabei simultan oder sequentiell - mit der vernetzten Isobutenphase als vorgelegtem Netzwerk - hergestellt werden. Durch die Vernetzung des PIB werden in den Beispielen keine haftklebrigen Formmassen offenbart.

[0023] Um die Verträglichkeit der ersten Phase mit der zweiten Phase zu verbessern, wird die Mitverwendung von polymeren Kompatibilisierungsmitteln vorgeschlagen, z.B. Polyethylenglycole. Die polymeren Kompatibilisierungsmittel sind vorzugsweise vernetzt. Das polymere Kompatibilisierungsmittel kann auf diese Weise ein die erste Phase penetrierendes Netzwerk bilden. Nachteilig an dieser Art der Kompatibilisierung ist die hohe Komplexität des nun ternären Systems, die die Steuerung der Eigenschaften erschwert.

[0024] In EP 2 160 443 B1 wird ein semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer ersten Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines vernetzten Polymers offenbart, wobei das vernetzte Polymer durch vernetzende Aufbaureaktion in Gegenwart des Isobutenpolymers erhalten ist, offenbart. In der bevorzugten und mit Beispielen belegten Ausführung wird das vernetzte Polymer durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, insbesondere von Styrol und Methacrylaten, erhalten. Jedoch zeigt sich, dass solche Systeme bei Temperaturen ab 80°C deutlich an Festigkeit verlieren.

[0025] Eine gängige Methode zur Schlagzähmodifizierung von hochfesten Reaktivklebstoffen ist die Erzeugung einer zweiphasigen Polymermorphologie mit einer mikroheterodispersen Phase eines thermoplastischen oder elastomeren Polymers mit niedriger Glasübergangstemperatur unter -20°C in einer kontinuierlichen Matrix eines Polymers mit einer hohen Glasübergangstemperatur über 100°C. Es liegen hierbei im Allgemeinen diskrete sphärische Weichphasendomänen mit Durchmessern zwischen 0,1 und 10 µm homogen in der Matrix verteilt vor.

[0026] Ein gängiges Verfahren zur Erzeugung solcher zweiphasigen Morphologien z. B. in Epoxidharzklebstoffen ist der Zusatz eines endgruppenmodifizierten, epoxidreaktiven Polybutadien-Co-Acrylnitril-Copolymers zum ungehärteten Epoxidharz. Dabei muss das thermoplastische Polymer im ungehärteten Epoxidharz löslich werden, im Verlauf der Härtungsreaktion jedoch mit dem Epoxidharz-Polymer unverträglich sein, so dass es während der Härtung zur Phasenseparation kommt. Mit Erreichen des Gelpunktes wird der Phasenseparationsprozess gestoppt, so dass das thermoplastische bzw. elastomere Polymer in Form von mikroskopischen sphärischen Domänen in der Epoxidharzmatrix vorliegt.

[0027] In EP 1 456 321 B1 wird ein multiphasiger Reaktivklebstoff vorgeschlagen, bei dem die Bindemittelmatrix des gehärteten Reaktionsklebstoffs eine kontinuierliche Phase bestehend aus einem ggf. vernetzten Polymer (P1) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 100°C, vorzugsweise oberhalb von 120°C, aufweist, in der eine heterodisperse Phase bestehend aus einzelnen kontinuierlichen Bereichen eines thermoplastischen oder elastomeren Polymers P2 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C dispergiert ist. Innerhalb dieser Phase, gebildet durch P2, ist ein weiteres thermoplastisches oder elastomeres Polymer P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C eindispersiert. Weiterhin ist in der kontinuierlichen Phase P1 eine weitere heterodisperse Phase aus Bereichen des thermoplastischen oder elastomeren Polymers P3 mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C dispergiert, wobei P3 nicht identisch ist mit P2. Die kontinuierliche Phase P1 ist bevorzugt ein Epoxidharz. Es werden keine Haftklebmassen beschrieben.

[0028] In DE 10 2004 031 188 A1 und DE 103 615 40 A1 werden Klebmassen, die zumindest aus a) einem säure- oder säureanhydridmodifizierten Vinylaromatenblockcopolymer und b) einer epoxidhaltigen Verbindung bestehen, offenbart. Durch die chemische Vernetzung der Harze mit den Elastomeren werden sehr große Festigkeiten innerhalb des Klebefilms erreicht. Um die Adhäsion zu erhöhen, ist auch der Zusatz von mit dem Elastomerblock der Blockcopolymeren verträglichen Klebharzen möglich. Im Wesentlichen wirkt so das Epoxidharz als Vernetzungsmittel für die modifizierten Elastomere und bildet allenfalls in geringem Maße eine eigene zweite Phase aus, wodurch diese Systeme weiterhin die generelle Schwäche von Vinylaromatenblockcopolymer-PSAs, nämlich eine geringe Wärmescherfestigkeit, aufzeigen.

[0029] Die WO 2012/177 337 A1 bzw. die zu deren Familie gehörende EP 2 723 812 B1 beschreibt einen UV-vernnetzbaren, Epoxide enthaltenden Acrylat-Sirup. Nach der Herstellung des Prepolymers - dem Sirup - mittels UV-aktivierter radikalischer Polymerisation wird dieses mit einem kationischen Photoinitiator und zusätzlich zu den restlichen radikalisch polymerisierbaren Monomeren noch Epoxyomomere gemischt. Der Sirup wird beschichtet und anschließend auf der Bahn radikalisch und kationisch zu Ende polymerisiert und gleichzeitig vernetzt. Dieses Verfahren sowie das dadurch resultierende Produkt eignet sich nicht zu einer nachträglichen kationischen Vernetzung oder es müssen jeweils der radikalische und der kationische Photoinitiator aufeinander abgestimmt werden, sodass beide durch einen komplett anderen Wellenlängenbereich aktiviert werden. Die Auswahl kommerziell verfügbarer Initiatoren ist jedoch sehr gering. Ein weiterer Nachteil sind zusätzlich die zwar nur als optional beschriebenen aber in jedem Beispiel der Schrift verwendeten säurefunktionalisierten ethylenischen Monomere im Acrylat, da hierdurch die Gefahr der thermischen Initiierung der kationischen Polymerisation besteht und die Produkte somit nicht lagerstabil sind.

[0030] Es besteht somit ein anhaltender Bedarf an Lösungen, strukturelle Haftklebmassen mit spezifisch eingestellten Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften bereitzustellen.

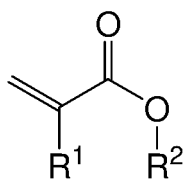
Aufgabe der Erfindung

[0031] Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine strukturelle Haftklebmasse zur Verfügung zu stellen, die aufgrund von ausbalancierten adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften zur Vorfixierung unterschiedlicher Füge-teile geeignet ist, ohne dass es zu Ausquetschungen kommt, die die Füge-teile verschmutzen oder zu optischen Defekten führen können. Die strukturelle Haftklebmasse soll Verklebungsfestigkeiten in einer ähnlichen Größenordnung wie bei strukturellen Klebern erreichen. Weiterhin soll ein solcher struktureller Haftklebstoff trotz der vorhandenen Reaktivkomponenten über längere Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen sowie unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten über einen längeren Zeitraum lagerstabil sein.

Lösung der Aufgabe

[0032] Überraschenderweise wurde gefunden, dass insbesondere strukturelle Haftklebmassen, wie sie im Anspruch 1 beschrieben sind, besonders geeignet sind, die Aufgabe zu erfüllen. Eine solche erfindungsgemäße strukturelle Haftklebmasse enthält eine Epoxy-funktionalisierte Acrylatmatrix sowie einen Bronsted- oder Lewis-Säure freisetzenden Photoinitiator, wobei die Acrylatmatrix ein Polyacrylat, bestehend aus

(a1) 45 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der Formel (I)



(I),

wobei R¹ H und/oder -CH₃ und R² lineare und/oder verzweigte Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen;

(a2) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, olefinisch ungesättigte Monomere mit einer Epoxid- und/oder Oxetangruppe, besonders bevorzugt mit einer 3,4-Epoxy-cyclohexylgruppe,

(a3) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, N-Vinyl-substituierte Lactame,

wobei sich die Gewichtsanteile auf das Polyacrylat beziehen,

ist.

[0033] Die erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebemasseformulierungen umfassen also ein kationisch polymerisierbare funktionelle Gruppen enthaltendes Polyacrylat und einen UVaktivierbaren Photoinitiator, welcher nach Aktivierung ein Proton freisetzt. Zur Verklebungsfestigkeit trägt dabei insbesondere die chemische Verknüpfung der beiden unterschiedlichen Polymernetzwerke - das schon vorliegende Polyacrylatnetzwerk und das durch die kationische Polymerisation gebildete Epoxynetzwerk - bei, was während der durch das Proton initiierten kationischen Polymerisation geschieht, wobei dennoch die inhärente Haftklebrigkeit des Polyacrylats und die Festigkeit des Epoxynetzwerkes synergistisch kombiniert werden können. Es liegt somit im Gegensatz zum Stand der Technik nach der Aushärtung kein IPN mehr vor. Durch die Verwendung eines UVinitiierten Härtingsmechanismus wiederum wird die Lagerstabilität gewährleistet. Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass es insbesondere hinsichtlich der Lagerstabilität von Vorteil ist, dass das Polyacrylat keine Säurefunktionalitäten enthält und dass stattdessen N-Vinylactame wie z.B. N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam als sowohl kohäsions- als auch adhäsionssteigernde Comonomere verwendet werden.

[0034] Im Folgenden werden unter dem Begriff „kationisch polymerisierbare funktionelle Gruppen“ alle Epoxid- (Oxiran-) und/oder Oxetangruppen oder mindestens eine dieser funktionellen Gruppen umfassenden Moleküle verstanden, insbesondere 3,4-Epoxy-cyclohexylgruppen.

[0035] Als Polyacrylat wird im Sinne der Erfindung ein Polymer umfassend Monomere aus der Reihe der Acryl- und/oder Methacrylsäureester verstanden.

[0036] Als chemische Verknüpfung bzw. Vernetzung der beiden Polymernetzwerke wird im Rahmen dieser Schrift eine solche Reaktion zwischen Polymer-Makromolekülen verstanden, bei der zwischen diesen Makromolekülen zusätzlich zu den schon bestehenden ein weiteres dreidimensionales Netzwerk ausgebildet wird. Im erfindungsgemäßen Sinne wird dies durch den Einsatz aktinischer (energiereicher) Strahlung, wie etwa ultraviolette Strahlen, Elektronenstrahlen oder radioaktiven Strahlen erzielt. Die Initiierung der Vernetzung durch thermische Energie ist unerwünscht, da ansonsten die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebmassen nicht gewährleistet ist, jedoch kann nach der Aktivierung der kationischen Polymerisation durch aktinische Strahlung, was gleichzeitig auch zur Vernetzung der Epoxy-matrix mit dem kationisch polymerisierbare Gruppen enthaltenden Polyacrylat führt, die thermische Energie zur Erhöhung der Effizienz der Vernetzungsreaktion und der Polymerisation genutzt werden. Weiterhin können zusätzlich noch durch mechanische Beeinflussung (wie etwa Ultraschall) oder durch exotherme Reaktionsabläufe im Reaktionssystem eine Erhöhung der Effizienz erzielt werden.

[0037] Als strukturelle Haftklebemassenformulierungen werden erfindungsgemäß Mischungen und Zusammensetzungen verstanden, die zumindest vernetzbare (unvernetzte und/oder teilvernetzte, weiter vernetzbare) haftklebrige Polyacrylate, ggf. weitere Polymere und kationisch polymerisierbare Monomere, wobei nach einer Polymerisation und der gleichzeitig ablaufenden Vernetzung dieser Zubereitungen vernetzte Polymersysteme vorliegen, die als strukturelle Haftklebmassen geeignet sind.

[0038] Unter einer Haftklebemasse wird in dieser Schrift wie im allgemeinen Sprachgebrauch üblich ein Stoff verstanden, der - insbesondere bei Raumtemperatur - dauerhaft klebrig sowie klebfähig ist (im Rahmen dieser Schrift als „haftklebrig“ oder auch als „selbstklebrig“ bezeichnet). Charakteristisch für eine Haftklebemasse ist, dass sie durch Druck auf ein Substrat aufgebracht werden kann und dort haften bleibt. Abhängig von der genauen Art des Haftklebstoffs, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit sowie des Substrats kann die Einwirkung eines kurzfristigen, minimalen Drucks hinreichend sein, 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 hohen Drucks notwendig sein. Haftklebstoffe haben besondere, charakteristische viskoelastische Eigenschaften, die zu der dauerhaften Klebrigkeit und Klebfähigkeit führen. Kennzeichnend für sie ist, dass es, wenn sie mechanisch deformiert werden, 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 des zu betrachtenden Haftklebstoffes als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

[0039] Der nach der Aushärtung erhaltende strukturelle Haftklebstoff hingegen erreicht sehr hohe Schälwiderstände, die Größenordnungen wie ein struktureller Kleber aufzeigen können.

[0040] Vor der Aushärtung kann die erfindungsgemäße strukturelle Haftklebemasse wie eine konventionelle Haftklebemasse in der Form eines ein- oder doppelseitigen Klebandes, einer Klebandrolle, eines Transferklebandes, eines Stanzlings und weiteren dem Fachmann geläufigen Ausführungsformen appliziert werden.

[0041] Die Aktivierung mittels aktinischer Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung, kann vor oder nach dem Applizieren auf den Fügeflächen erfolgen. Bei UV-transparenten Substraten kann die Aktivierung auch nach Applikation in der Klebefuge erfolgen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

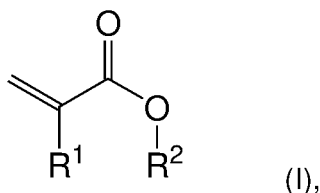
[0042] Die vorliegende Erfindung beschreibt eine bevorzugte strukturelle Haftklebemasse umfassend eine Epoxy-funktionalisierte Acrylatmatrix, kationisch polymerisierbare Epoxyomomere sowie einen eine Bronsted- oder Lewis-Säure freisetzenden Photoinitiator. Die strukturelle Haftklebemasse ist aufgrund der photochemisch induzierten Polymerisation der Epoxyomomere auch bei erhöhten Lagertemperaturen stabil und zeigt überraschenderweise durch die gleichzeitig stattfindende Vernetzung über die Epoxygruppen der Polyacrylatmatrix eine Synergie zwischen der Acrylat- und der Epoxidmatrix.

[0043] Dies äußert sich darin, dass die strukturelle Haftklebemasse vor der Belichtung mit UV- oder anderer aktinischer Strahlung die haftklebrigen Eigenschaften des Polyacrylats und nach Bestrahlung die strukturelle Festigkeit eines Epoxidklebers aufweist. Ein weiterer Vorteil der kationischen Polymerisation sowie der gleichzeitig stattfindenden Vernetzungsreaktion ist, dass die Reaktion nach Initiierung auch in Abwesenheit von Licht und somit direkt in der Fügefläche weiter reagieren kann und im Gegensatz zu einem radikalischen Mechanismus hierdurch auch die Aushärtung von Schichtdicken bis zu 1 mm möglich ist.

Polyacrylatmatrix

[0044] Erfindungsgemäß ist die Matrix der UV-vernnetzbaren strukturellen Haftklebemassen ein Polyacrylat, bestehend aus

(a1) 45 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der Formel (I)



wobei R¹ H und/oder -CH₃ und R² lineare und/oder verzweigte Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen;

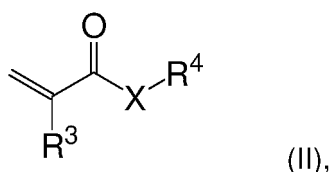
(a2) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit einer Epoxid- und/oder Oxetangruppe, besonders bevorzugt mit einer 3,4-Epoxycyclohexylgruppe,

(a3) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% N-Vinyl-substituierte Lactame.

[0045] Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Polymer.

[0046] Vorzugsweise werden für die Monomere (a1) Acrylmonomere, umfassend Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen, bestehend aus 1 bis 14 C-Atomen, eingesetzt. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, n-Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearyl(meth)acrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylhexylacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen, die ebenfalls in geringen Mengen unter (a1) hinzugesetzt werden können, sind Cyclohexyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat.

[0047] Vorzugsweise werden für die Monomere (a2) Monomere der Formel (II) verwendet



wobei R^3 H oder $-\text{CH}_3$, X $-\text{NR}^5$ - oder $-\text{O}-$, R^5 H oder $-\text{CH}_3$ und R^4 eine Epoxy-funktionalisierte (Hetero)hydrocarbylgruppe darstellen.

Weiter bevorzugt umfasst die Gruppe R^4 lineare, verzweigte, cyclische oder polycyclische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche mit einer Epoxygruppe funktionalisiert sind. Besonders bevorzugt umfasst die Gruppe R^4 3 bis 10 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat. Noch besonders bevorzugt sind 3,4-Epoxycyclohexyl-substituierte Monomere wie beispielsweise 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(meth)acrylat,

[0048] Vorzugsweise werden als (a3) N-Vinylactame eingesetzt, besonders bevorzugt sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam. Ebenfalls erfinderisch von der Gruppe (a3) umfasst sind Monomere wie N-Vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid und N-Vinylphthalimid.

[0049] Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend dem „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0050] Die Glasübergangstemperatur T_G des Polyacrylats ergibt sich aus der Art und Menge der jeweiligen Comonomere und ergibt sich rechnerisch aus der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123).

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{W_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0051] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, W_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

[0052] Üblicherweise werden die Comonomere einer Haftklebmasse so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur der Polymere unterhalb der Anwendungstemperatur, bevorzugt bei $T_G \leq 15$ °C liegt. Aufgrund der Möglichkeit Epoxidmonomere einzusetzen, welche im unvernetzten Zustand als Weichmacher wirken, kann die resultierende Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäßen Polyacrylatmatrix der strukturellen Haftklebmasse die für Haftklebmassen typischen Glasübergangstemperaturen deutlich überschreiten.

Dennoch ist die Comonomerzusammensetzung der erfindungsgemäßen Polyacrylatmatrix so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur $T_G \leq 40 \text{ °C}$, bevorzugt $T_G \leq 30 \text{ °C}$ liegt.

[0053] Zur Herstellung der Polyacrylathaftklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen oder kontrollierte radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxoinitiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate und/oder Methacrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60-147, beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

[0054] Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Ditert-butylperoxid, Azobisisobutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoxyat, Benzpinacol. Besonders bevorzugt wird als radikalischer Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (Vazo 67™ der Fa. DuPont) verwendet.

[0055] Die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, dass sie in einem Bereich von 20.000 bis 2.000.000 g/mol liegen; bevorzugt werden Haftklebmassen mit gewichtsmittleren Molekulargewichten M_w von 200.000 bis 20.000.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC).

[0056] Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z. B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzol), Alkanole (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ketone (z. B. Aceton, Butanon) und Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycothern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

[0057] Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 4 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

[0058] Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiator typ, initiiert werden.

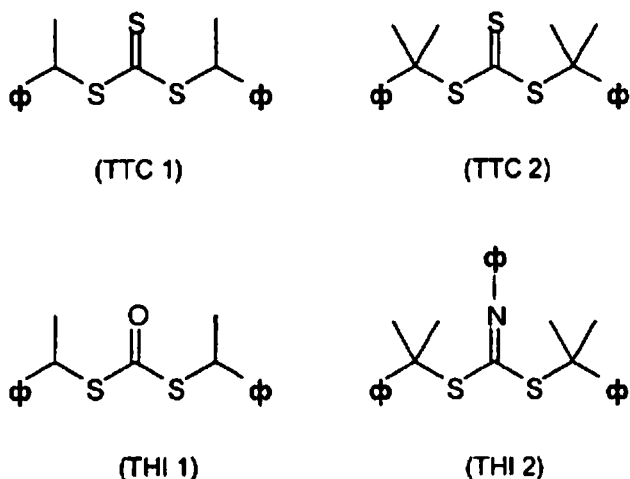
[0059] Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide eingesetzt, wie z. B. (2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyl)oxyl (PROXYL), (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl)oxyl (TEMPO), Derivate des PROXYLs oder des TEMPOs und weitere dem Fachmann geläufige Nitroxide.

[0060] Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Klebmassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen: WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterocyclische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen.

[0061] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese von Blockcopolymeren die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften der US 5,945,491 A, der US 5,854,364 A und der US 5,789,487 A beschrieben.

[0062] Als sehr bevorzugter Herstellprozess wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozess ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur R¹-S-C(S)-S-R² (Macromolecules 2000, 33, 243-245).

[0063] In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (TTC1) und (TTC2) oder die Thioverbindungen (THI1) und (THI2) zur Polymerisation eingesetzt, wobei Φ ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, eine Cyanogruppe oder ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest sein kann. Der Phenylring Φ kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für P(A) oder P(B) aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne dass diese Aufzählung Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



[0064] In Verbindung mit den oben genannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere die schon zuvor aufgezählten thermisch zerfallenden radikalbildenden Azo- oder Peroxoinitiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate und/oder Methacrylate bekannten üblichen Initiatoren. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

Kationisch polymerisierbare Reaktivverdünner

[0065] In einer Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße strukturelle Haftklebemasse des Weiteren mindestens einen kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner, wobei der kationisch polymerisierbare Reaktivverdünner bevorzugt mindestens ein cyclischer Ether ist. Die kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner sind stärker bevorzugt Epoxide und Oxetane, besonders bevorzugt sind 3,4-Epoxycyclohexyl-funktionalisierte Monomere.

[0066] Weiterhin können die kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner als Monomere oder Polymere vorliegen, und sie weisen im Durchschnitt ein Molekulargewicht bzw. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 58 g/mol bis etwa 1.000 g/mol auf. Die Epoxide können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Bevorzugt beträgt die Anzahl der Epoxyfunktionalitäten pro Molekül eins bis sechs, besonders bevorzugt eins bis drei. Bevorzugte kationisch polymerisierbare Monomere sind aliphatische, cycloaliphatische Epoxide und Glycidylether, wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Cyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, Glycidol, Butadienoxid, Glycidylmethacrylat, Bisphenol-A-diglycidyle-

ther (z.B. Epon 828, Epon 825, Epon 1004, Epon 1001, Momentive Speciality Chemicals), Dicyclopentadiendioxid, epoxidierte Polybutadiene (z.B. Oxiron 2001, FMC Corp.), 1,4-Butandioldiglycidether, 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediglycidylester, Polyglycidether von Phenolharzen basierend auf Resol oder Novolaken (z.B. DEN 431, DEN 438, Dow Chemical), Resorcindiglycidylether und epoxidierte Silicone wie beispielsweise Dimethylsiloxane mit Glycidylether- oder Epoxyxycyclohexangruppen. Besonders bevorzugt sind 3,4-Epoxyxycyclohexyl-funktionalisierte Monomere, wie beispielsweise 3,4-Epoxyxycyclohexylmethylacrylat, 3,4-Epoxyxycyclohexylmethylmethacrylat, 3,4-Epoxyxycyclohexylmethyl-3,4-epoxyxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, 1,4-Cyclohexandimethanolbis(3,4-epoxyxycyclohexancarboxylat) sowie 3,4-Epoxyxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxyxycyclohexancarboxylatmodifizierte ϵ -Caprolactone (CAS-Nr. 139198-19-9 (Celloxide 2081, Fa. Daicel, Japan) und 151629-49-1 (Tetrachem, Fa. Hainan Zhongxin Chemical, China).

[0067] Ebenfalls erfinderisch sind Mischungen der zuvor genannten sowie aller weiteren, dem Fachmann geläufigen, kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner. Vorteilhafte Mischungen umfassen zwei oder mehrere Epoxide, wobei die Epoxide unterschiedliche Molekulargewichte aufweisen und gruppiert werden können in welche mit einem niedrigen Molekulargewicht ($M < 200$ g/mol), mit einem mittleren Molekulargewichtsbereich (200 g/mol $< M < 1.000$ g/mol) und einem hohen Molekulargewicht ($M > 1.000$ g/mol). Weiterhin kann es von Vorteil sein, Mischungen aus Epoxiden mit unterschiedlicher Anzahl an Epoxygruppen einzusetzen. Optional können weitere kationisch polymerisierbare Reaktivverdünner zugemischt werden.

[0068] Vorteilhaft wird die Konzentration des Epoxidmonomers bzw. der Epoxidmonomermischung so gewählt, dass sich eine Epoxidkonzentration von 0,001 mmol Epoxid/g Polymer bis 4 mmol Epoxid/g Polymer, bevorzugt 0,01 mmol Epoxid/g Polymer bis 2,5 mmol Epoxid/g Polymer ergibt.

Kationische Photoinitiatoren

[0069] Der kationische Photoinitiator fragmentiert mittels aktinischer Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, wobei eines oder mehrere dieser Fragmente eine Lewis- oder Bronsted-Säure ist, welche die kationische Polymerisation sowie die zeitgleich stattfindende Vernetzung der Polyacrylat- mit der sich bildenden Epoxy-matrix katalysiert. Vorteilhafte Photoinitiatoren sind thermisch stabil, führen auch nicht durch thermische Aktivierung zu einer Polymerisation der Monomere und sind sowohl in der un- als auch in der ausgehärteten strukturellen Haftklebemasseformulierung löslich. „Thermisch stabil“ bedeutet dabei, dass der Photoinitiator zumindest bei allen Prozess- und Verarbeitungstemperaturen nicht zerfällt. Bevorzugt ist der Photoinitiator bis zu Temperaturen von 200°C stabil, d.h. zerfällt nicht.

[0070] Weiter ist es von Vorteil, dass die durch Fragmentierung des Photoinitiators freigesetzten Säuren einen pKs < 0 aufweisen.

[0071] Die Photoinitiatoren sind ionische Verbindungen, wobei die Kationen bevorzugt auf organischen Onium-Strukturen basieren, insbesondere auf Salzen mit aliphatischen und aromatischen Gruppe IVA bis VIIA (CAS-Nomenklatur) zentrierten Onium-Kationen, besonders bevorzugt auf I-, S-, P-, Se-, N- und C-zentrierten Onium-Salzen, gewählt aus der Gruppe der Sulfoxonium-, Iodonium-, Sulfonium-, Selenonium-, Pyridinium-, Carbonium- und Phosphonium- Salze, noch weiter bevorzugt auf den I- und S-zentrierten Onium-Salzen, wie beispielsweise Sulfoxonium-, Diaryliodonium-, Triarylsulfonium-, Diarylalkylsulfonium-, Dialkylarylsulfonium- und Trialkylsulfonium-Salze.

[0072] Die Natur des Anions des Photoinitiators kann die Reaktionsgeschwindigkeit sowie den Umsatz der kationischen Polymerisation beeinflussen. So beschreiben beispielsweise J.V. Crivello und R. Narayan in Chem. Mater. 1992, 4, 692 eine Reaktivitätsreihenfolge von gängigen Gegenionen wie folgt: $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$. Die Reaktivität des Anions hängt dabei von folgenden Faktoren ab: (1) der Acidität der freigesetzten Lewis- oder Bronsted-Säure, (2) dem Grad der Ionenpaar-Separation in der wachsenden kationischen Kette und (3) der Anfälligkeit des Anions gegenüber Fluorid-Abstraktion sowie Kettenterminierung. Weiterhin kann $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Anion verwendet werden.

[0073] Vorteilhafte Photoinitiatoren umfassen Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat (FP5034™ von Hampford Research Inc.), eine Mischung aus Triarylsulfonium-Salzen (Diphenyl-(4-phenylthio)phenylsulfoniumhexafluoroantimonat und Bis(4-diphenylsulfonio)phenyl)sulfidhexafluoroantimonat) erhältlich als Syna PI-6976¹¹ von Synasia, (4-Methoxyphenyl)phenyliodoniumtriflat, Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumcamphersulfonat, Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat, Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumtetrafluoroborat, Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumtrif-

lat, [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodoniumhexafluorophosphat, [4-(Octyloxy)phenyl]phenyliodoniumhexafluoroantimonat, (4-Isopropylphenyl)(4-methylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (erhältlich als Rhodorsil 2074™ von Bluestar Silicones), Bis(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat (erhältlich als Omnicat 440™ von IGM Resins), 4-[(2-Hydroxy-1-tetradecyloxy)phenyl]phenyliodoniumhexafluoroantimonat, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat (erhältlich als CT-548™ von Chitec Technology Corp.), Diphenyl(4-phenylthio)phenylsulfoniumhexafluorophosphat, Diphenyl(4-phenylthio)phenylsulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-[4-(4-acetyl-phenyl)sulfanylphenyl]sulfoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (erhältlich als Irgacure PAG® 290, BASF), Bis(4-(Diphenylsulfonio)phenyl)sulfidhexafluoroantimonat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend zu verstehen ist.

[0074] Die Konzentration des Photoinitiators wird so gewählt, dass der gewünschte Vernetzungs- und Polymerisationsgrad erzielt wird, welche wiederum aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken der strukturellen Haftklebmasse und der der gewünschten Klebeigenschaften variieren können. Weiterhängt die benötigte Photoinitiatorkonzentration von der Quantenausbeute (die Anzahl der freigesetzten Säuremoleküle pro absorbiertem Proton) des Initiators, dem pKa-Wert der Säure, der Permeabilität der Polymermatrix, der Wellenlänge und Dauer der Bestrahlung sowie der Temperatur ab. Generell werden Konzentrationen von 0,01 bis 2 Gewichtsteile, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyacrylats sowie der kationisch polymerisierbaren Monomere.

[0075] Weiterhin ist der Einsatz von Photosensitizern oder Photobeschleunigern in Kombination mit den Photoinitiatoren ebenfalls im Sinne der Erfindung. Durch Photosensitizer und Photobeschleuniger wird die Wellenlängensensitivität des Photoinitiators verändert bzw. verbessert. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn die Absorption des einfallenden Lichtes vom Initiator nur ungenügend ist. Die Verwendung von Photosensitizern und Photobeschleunigern erhöht die Sensitivität gegenüber elektromagnetischer insbesondere aktinischer Strahlung und erlaubt somit kürzere Bestrahlungszeiten und/oder die Nutzung von Strahlungsquellen geringerer Leistung. Beispielhaft für Photosensitizer und Photobeschleuniger seien Pyren, Fluoranthren, Xanthon, Thioxanthon, Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzoin und Benzoinether, Chrysen, p-Terphenyl, Acenaphthen, Naphthalen, Phenanthren, Biphenyl sowie substituierte Derivate der zuvor genannten Verbindungen genannt. Sofern benötigt, beträgt die Menge an Photosensitizer oder Photobeschleuniger weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Photoinitiators.

[0076] Die strukturelle Haftklebmasse kann zusätzlich noch weitere Additive enthalten, wobei Klebharze, Weichmacher, Farbstoffe, Alterungsschutzmittel, Voll- oder Hohlglasskugeln, Kieselsäure, Silikate, Keimbildner, Blähmittel bevorzugt sind. Die Additive können verwendet werden, sofern sie nicht die Eigenschaften und den Härtemechanismus der strukturellen Haftklebmasse negativ beeinflussen. Die optionalen Klebharze werden vorteilhaft in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, noch bevorzugter bis zu 30 Gew.-% bezogen auf das Polymer eingesetzt. Üblicherweise können Kolophoniumester, Terpen-Phenol-, Kohlenwasserstoff- und Inden-Cumaron-Harze eingesetzt werden. Durch die Menge und Art des Klebharzes können die Benetzung, die Klebkraft, die Verklebung auf unterschiedlich polaren Substanzen, die Wärmestabilität und der Tack beeinflusst werden.

[0077] Ebenfalls im Sinne der Erfindung können die strukturellen Haftklebmassen schon vor der UV-Aktivierung zur Erhöhung der inneren Festigkeit (Kohäsion) chemisch vernetzt sein. Als Vernetzer werden bevorzugt Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Epoxide, multifunktionelle Aziridine, multifunktionelle Oxazoline oder multifunktionelle Carbodiimide eingesetzt.

[0078] Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebmassen eignen sich hervorragend zur Herstellung von einseitigen oder doppelseitigen Klebebändern, wobei alle dem Fachmann geläufigen Trägermaterialien verwendet werden können. Beispielhaft aber nicht einschränkend sind PET-, PVC- und PP-Folien, Papier, Vliese, Gewebe und Schäume als Trägermaterialien einsetzbar.

[0079] Strukturelle Haftklebebandprodukte bestehend aus den zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebemasseformulierungen umfassen:

- (geschäumte und ungeschäumte) Transferklebebänder (Trägerlose doppelseitige Klebebänder)
- Einseitige Klebebänder
- Doppelseitige Klebebänder umfassend mindestens eine äußere Schicht bestehend aus den erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebemasseformulierungen

[0080] Weiterhin kann es für den Prozess und für die Verankerung der strukturellen Haftklebemasseschicht mit weiteren möglichen Schichten, einer Folie auf Basis von Polyester, Polyamid, Polymethacrylat, PVC, etc. oder einem viskoelastischen geschäumten oder ungeschäumten Träger auf Basis von Polyacrylat oder Polyurethan von Vorteil sein, wenn eine chemische Verankerung z. B. über einen Primer stattfindet.

[0081] Das Klebeband ist für Transport, Lagerung oder Stanzung vorzugsweise mindestens einseitig mit einem Liner versehen, also zum Beispiel einer silikonbeschichteten Folie oder einem Silikonpapier.

[0082] Eine weitere vorteilhafte Ausführung der Erfindung ist die Verwendung einer trägerfreien Klebemasse für das selbstklebende Klebeband. Als trägerfreie Klebemasse wird eine Klebemasse bezeichnet, die keinen dauerhaften Träger, wie eine Polymerfolie oder ein Vlies, aufweist. Vielmehr ist die selbstklebende Masse in bevorzugter Ausgestaltung lediglich auf einen Liner, also ein Material, das lediglich vorübergehend zur Stützung und leichteren Auftragsbarkeit der selbstklebenden Masse dient, aufgebracht. Nach dem Aufbringen der selbstklebenden Masse auf die Substratoberfläche, wird der Liner dann entfernt und der Liner stellt somit kein produktives Bauteil dar.

[0083] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebemassen kann aus Lösung sowie aus der Schmelze erfolgen. Für den letzteren Fall umfassen geeignete Herstellprozesse sowohl Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren. Besonders bevorzugt ist die kontinuierliche Fertigung mit Hilfe eines Extruders und anschließender Beschichtung direkt auf einem Liner mit oder ohne Klebemasseschicht.

[0084] Ein besonders bevorzugtes Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

- a) radikalische Polymerisation zur Herstellung der Acrylatmatrix;
- b) Abmischen mit dem einen Bronsted- oder Lewis-Säure freisetzenden Photoinitiator sowie dem optionalen Reaktivverdünner;
- c) Beschichtung der Polymerlösung auf ein Trägermaterial;
- d) thermische Trocknung.

[0085] Die erfindungsgemäße strukturelle Haftklebemasse oder ein Klebeband enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße strukturelle Haftklebemasse werden insbesondere zur Vorfixierung und anschließenden endgültigen Fixierung verschiedener Fügebauteile eingesetzt, wobei die Aushärtung durch aktinische Strahlung erfolgt.

[0086] Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebemasse oder eines Klebebandes enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße strukturelle Haftklebemasse sind die Automobilindustrie, wo es viele Teile gibt, die permanent und fest zu verkleben sind, oder im Baubereich, z.B. für die Fixierung von Paneelen oder Außenfassaden.

[0087] Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Beispiele näher erläutert, ohne die Erfindung damit zu beschränken.

Experimenteller Teil

[0088] Sofern im Einzelnen nichts anderes angegeben ist oder sich ergibt, erfolgen die Probenvorbereitungen und die Messungen unter Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa).

I. Statische Glasübergangstemperatur T_g

[0089] Die Bestimmung der statischen Glasübergangstemperatur erfolgt über Dynamische Differenzkalorimetrie nach DIN 53765. Die Angaben zur Glasübergangstemperatur T_g beziehen sich auf den Glasumwandlungstemperatur-Wert T_g nach DIN 53765:1994-03, sofern im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

II Molekulargewichte

[0090] Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittel M_w und Zahlenmittel M_n) und der Polydispersität D erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ m, 103 Å (10-7 m), ID 8,0 mm \times 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ m, 103 Å (10-7

m), 105 Å (10-5 m) und 106 Å (10-4 m) mit jeweils ID 8,0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

III. Feststoffgehalt:

[0091] Der Feststoffgehalt ist ein Maß für den Anteil an nicht verdampfenden Bestandteilen in einer Polymerlösung. Er wird gravimetrisch bestimmt, indem man die Lösung einwiegt, dann für 2 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank die verdampfenden Anteile abdampft und den Rückstand zurückwiegt.

IV. K-Wert. (nach.FIKENTSCHER):

[0092] Der K-Wert ist ein Maß für die durchschnittliche Molekülgröße hochpolymerer Stoffe. Zur Messung wurden einprozentige (1g/100 ml) toluolische Polymerlösungen hergestellt und mit Hilfe eines VOGEL-OSSAG-Viskosimeters deren kinematische Viskositäten bestimmt. Nach Normierung auf die Viskosität des Toluols wird die relative Viskosität erhalten, aus der sich nach FIKENTSCHER der K-Wert errechnen lässt (Polymer 8/1967, 381 ff.)

V. Quantitative Ermittlung der Scherfestigkeit: Statischer Schertest SSZ

[0093] Ein rechteckiges Prüfmuster der Größe 13 mm × 20 mm des zu prüfenden doppelseitigen Klebbandes wird zwischen zwei Stahlplättchen (50 mm × 25 mm × 2mm; Material nach DIN EN 10088-2, Typ 1, 4301, Oberflächenqualität 2R, kaltgewalzt und blankgeglüht, Ra = 25 - 75 nm) so verklebt, dass die Verklebungsfäche des Prüfmusters mit beiden Stahlplättchen je 260 mm² beträgt, die Stahlplättchen in Längsrichtung versetzt parallel ausgerichtet sind, so dass das Prüfmuster mittig zwischen ihnen verklebt ist und die Stahlplättchen auf unterschiedlichen Seiten über das Prüfmuster hinausragen. Anschließend wird für 1 min mit einem Anpressdruck von 100 N/cm² verpresst. Nach vorgegebener Aufziehzeit (sofern nicht anders angegeben, 72 Stunden bei Raumtemperatur) werden die so präparierten Prüfkörper mit dem einen über das Prüfmuster hinausragenden Stahlplättchenbereich an einem Schertestmessplatz derart aufgehängt, dass die Längsrichtung der Stahlplättchen nach unten ausgerichtet ist, und der über das Prüfmuster hinausragenden Bereich des anderen Stahlplättchens wird bei vorgegebener Temperatur mit einem gewählten Gewicht belastet (Messungen bei Raumtemperatur und mit 20 N Belastung sowie bei 70 °C und mit 10 N Belastung; siehe Angaben in der jeweiligen Tabelle). Prüfklima: Standardbedingungen, 50 % rel. Feuchte. Eine automatische Zähleruhr ermittelt nun die Zeitdauer bis zum Versagen der Prüfmuster in min (Abfallen des belasteten Stahlplättchens).

VI: Schälfestigkeit (Klebkraft) KK

[0094] Ein Streifen des zu untersuchenden (Haft-)Klebandes wird in definierter Breite (Standard: 20 mm) auf einer geschliffenen Stahlplatte (rostfreier Stahl 302 nach ASTM A 666; 50 mm × 125 mm × 1,1 mm; glänzende gegläute Oberfläche; Oberflächenrauigkeit Ra = 50 ± 25 nm arithmetische Durchschnittsabweichung von der Basislinie) durch zehnmaliges Überrollen mittels einer 5 kg Stahlrolle verklebt. Doppelseitig klebende Klebebänder werden mit einer 36 µm dicken Hart-PVC-Folie rückseitig verstärkt. Jeweils identische Proben werden hergestellt und entweder für eine Sofortmessung bereitgestellt, 3 Tage gelagert und vermessen bzw. 14 Tage gelagert und vermessen.

[0095] Die präparierte Platte wird in das Prüfgerät eingespannt (fixiert) und der Klebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 90° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min in Längsrichtung des Klebandes von der Platte abgezogen. Die dafür notwendige Kraft ermittelt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben (Kraft normiert auf die jeweils gelöste Verklebungsstrecke) und über drei Messungen gemittelt. Alle Messungen werden in einem klimatisierten Raum bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte durchgeführt.

VII. Mikroschertest

[0096] Dieser Test dient der Schnellprüfung der Scherfestigkeit von Klebebändern unter Temperaturbelastung.

Messprobenpräparation für Mikroschertest:

[0097] Ein aus dem jeweiligen Probenmuster geschnittenes Klebeband (Länge ca. 50 mm, Breite 10 mm) wird auf eine mit Aceton gereinigte Stahl-Prüfplatte verklebt, so dass die Stahlplatte das Klebeband rechts und links überragt und dass das Klebeband die Prüfplatte am oberen Rand um 2 mm überragt. Die Verklebungsfläche der Probe beträgt Höhe - Breite = 13mm · 10mm. Die Verklebungsstelle wird anschließend mit einer 2 kg-Stahlrolle und einer Geschwindigkeit von 10 m/min sechsmal überrollt. Das Klebeband wird bündig mit einem stabilen Klebestreifen verstärkt, der als Auflage für den Wegmessfühler dient. Die Probe wird mittels der Prüfplatte senkrecht aufgehängt.

Mikroschertest:

[0098] Das zu messende Probenmuster wird am unteren Ende mit einem Gewicht von 100 g belastet. Die Prüftemperatur beträgt 40 °C, die Prüfdauer 30 Minuten (15 Minuten Belastung und 15 Minuten Entlastung). Die Scherstrecke nach der vorgegebenen Testdauer bei konstanter Temperatur wird als Ergebnis in µm angegeben, und zwar als Maximalwert [„max“; maximale Scherstrecke durch 15 minütige Belastung]; als Minimalwert [„min“; Scherstrecke („Restauslenkung“) 15 min nach Entlastung; bei Entlastung erfolgt eine Rückbewegung durch Relaxation]. Angegeben wird ebenfalls der elastische Anteil in Prozent [„elast“; elastischer Anteil = (max - min) · 100 / max].

VIII. Dynamische Scherfestigkeit:

[0099] Ein quadratisches Transferklebeband mit einer Kantenlänge von 25 mm wird zwischen zwei Stahlplatten überlappend verklebt und 1 Minute lang mit 0,9 kN angedrückt (Kraft P). Nach einer Lagerung von 24 h wird der Verbund in einer Zugprüfmaschine der Firma ZWICK mit 50 mm/min bei 23 °C und 50% rel. Feuchte so getrennt, dass die beiden Stahlplatten unter einem Winkel von 180° auseinander gezogen werden. Die Maximalkraft wird in N/cm² ermittelt.

IX Probe-Tack-Test:

[0100] Die Probe-Tack-Messung erfolgt gemäß ASTM D2979-01. Eine Stahl-Prüfplatte wird mit Aceton gereinigt und anschließend für 30 min bei Raumtemperatur konditioniert. Dann wird die Probe in Form eines Transfertapes blasenfrei und definiert durch dreimaliges Überrollen mit einer 2 kg-Rolle mit einer Geschwindigkeit von 150 mm/s auf der Platte verklebt. Zum Aufziehen des Klebestreifens auf das Substrat wird die Platte 12 Stunden im Klimaraum bei 23°C und 50 % rel. Feuchtigkeit gelagert. Dabei muss die zu messende Oberfläche z.B. mit einem Trennpapier abgedeckt sein. Der Tackstempel (zylindrische Form, Durchmesser 6 mm, rostfreier Stahl), mit dem die Messung durchgeführt wird, wird mit Aceton gereinigt und 30 min bei Raumtemperatur konditioniert. Das Trennpapier wird erst unmittelbar vor der Messung vom Klebstreifen entfernt. Vor der Messung mit dem Texture Analyser TA.XT plus (Stable Micro Systems, Ltd.) wird die Kraft mit einem 2kg Gewicht sowie der Messweg kalibriert. Es werden je Probe 5 bis 10 Einzelmessungen durchgeführt und jeweils der Mittelwert gebildet.

[0101] Parameter: Vorgeschwindigkeit: 1 mm/s, Testgeschwindigkeit: 0,01 mm/s, Trigger Force: 0,005 N, Abzugsgeschwindigkeit: 10 mm/s, Kontaktzeit: 1 s, Andruckkraft: 0,27 N.

[0102] Für die Bewertung der Muster wird im Folgenden nur die Maimalkraft am ersten Kraftpeak angegeben.

Tabelle 1: Verwendete Rohstoffe:

<u>Chemische Verbindung</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Hersteller</u>	<u>CAS-Nr.</u>
Bis-(4- <i>tert</i> -butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat	S-100	Synasia	82428-30-6
(3,4-Epoxy-cyclohexan)methyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarboxylat	Uvacure 1500	Cytec	2386-87-0
Bis[(3,4-epoxy-cyclohexyl)-methyl]adipat	S-28	Synasia	3130-19-6

<u>Chemische Verbindung</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Hersteller</u>	<u>CAS-Nr.</u>
1,4-Cyclohexandimethanolbis-(3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat)	S-60	Synasia	20249-12-1
3-Ethyl-3[[[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxy]methyl]oxetan	Aron OXT-221 (DOX)	Toagosei	18934-00-4
2-Ethylhexylglycidylether	-	Sigma	2461-15-6
Tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)boratris[4-(4-acetylphenyl)sulfanylphenyl]sulfonium	Irgacure PAG® 290	BASF	-

Herstellung Basispolymer Ac1

[0103] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 35,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 35,0 kg Butylacrylat, 5,0 kg 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, 25,0 kg N-Vinylcaprolactam und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (96:4) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 50 g Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 2 h mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 5,5 h wurden 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben; nach 6 h 30 min wurde erneut mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 7 h wurden weitere 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und das Heizbad auf eine Temperatur von 60 °C eingeregelt.

[0104] Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 50,2 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 70,0, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $M_w = 19.975.000$ g/mol, ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 37.734$ g/mol und eine statische Glasübergangstemperatur von $T_g = - 10,0$ °C.

Herstellung. Basispolymer Ac2:

[0105] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 35,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 35,0 kg Butylacrylat, 5,0 kg 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, 25,0 kg N-Vinylpyrrolidon und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g Vazo 67, 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 Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 4 h wurde mit 12,1 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt. Nach 5 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 50,5 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 69,5, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $M_w = 14.900.000$ g/mol, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 40.129$ g/mol und eine statische Glasübergangstemperatur von $T_g = - 15,0$ °C.

Herstellung. Vergleichspolymer VA3 (mit Acrylsäure.und. kein N-Vinylactam):

[0106] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 46,0 kg 2-Ethylhexylacrylat, 46,0 kg Butylacrylat, 5,0 kg 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylmethacrylat, 3,0 kg Acrylsäure und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g Vazo 67, 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 Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 4 h wurde mit 12,1 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt.

[0107] Nach 5 war das Polymer vergelt und konnte nicht für weitere Versuche eingesetzt werden.

Herstellung Vergleichspolymer VA4 (ohne Monomer mit einer kationisch polymerisierbaren funktionelle Gruppe:

[0108] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 37,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 37,5 kg Butylacrylat, 25,0 kg N-Vinylpyrrolidon und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (94:6) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g Vazo 67, 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 Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 4 h wurde mit 12,1 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (94:6) verdünnt.

[0109] Nach 5 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 50,1 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 69,6, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $M_w = 14.700.000$ g/mol, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 40.521$ g/mol und eine statische Glasübergangstemperatur von $T_g = -17,0$ °C.

Herstellung Vergleichspolymer VA5 (ohne N-Vinylactam)

[0110] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 47,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 47,5 kg Butylacrylat, 5,0 kg 3,4-Epoxycyclohexylmethacrylat und 66,7 kg Aceton/ Isopropanol (96:4) befüllt. Nach 45minütiger Durchleitung von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 50 g Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h wurden erneut 50 g Vazo 67, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und nach 2 h mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 5,5 h wurden 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben; nach 6 h 30 min wurde erneut mit 10 kg Aceton/Isopropanol-Gemisch (96:4) verdünnt. Nach 7 h wurden weitere 150 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, gelöst in 500 g Aceton, zugegeben und das Heizbad auf eine Temperatur von 60 °C eingeregelt.

[0111] Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt hatte einen Feststoffgehalt von 50,8 % und wurde getrocknet. Das resultierende Polyacrylat hatte einen K-Wert von 86,6, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $M_w = 1.480.000$ g/mol, ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 15.071$ g/mol und eine statische Glasübergangstemperatur von $T_g = -53,0$ °C.

Beispiele

Herstellung strukturelle Haftklebmassen PSA1 bis PSA12 sowie Vergleichsklebmassen VPSA13 bis VPSA16

Tabelle 2: Massespezifische Angaben

Name	Basispolymer	Epoxymonomer	Epoxykonzentration [mmol/g Polymer]
PSA1	Ac 1	-	-
PSA2	Ac1	Uvacure 1500	0,2
PSA3	Ac1	S-28	0,2
PSA4	Ac1	S-60	0,2
PSA5	Ac1	S-60	0,8
PSA6	Ac1	S-60	1,6
PSA7	Ac2	-	-
PSA8	Ac2	Uvacure 1500	0,2
PSA9	Ac2	S-28	0,2
PSA10	Ac2	S-60	0,2

Name	Basispolymer	Epoxymonomer	Epoxykonzentration [mmol/g Polymer]
PSA11	Ac2	Aron OXT-221 a)	0,2 ^{b)}
PSA12	Ac2	S-60	0,15
		2-Ethylhexylglycidylether	0,05
VPSA13	VA4	-	-
VPSA14	VA4	S-60	0,2
VPSA15	VA5	-	-
VPSA16	VA5	S-60	0,2

a) In diesem Fall kationisch polymerisierbares Monomer mit Oxetangruppen

b) in diesem Fall handelt es sich um eine Oxetankonzentration [mmol/g Polymer]

[0112] Der Initiator wurde stets im Dunkeln und in Aceton gelöst zu der Klebmasseformulierung gegeben, welche anschließend unter starkem Rühren gut durchmischt wurde. Die folgenden Beispiele enthalten jeweils 1,35 Gew.-% Irgacure PAG 290 bezogen auf das Polymer.

[0113] Die fertige Formulierung wurde auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Aceton verdünnt und dann aus Lösung auf eine silikonisierte Trennfolie (50 µm Polyester) beschichtet. (Beschichtungsgeschwindigkeit 2,5 m/min, Trockenkanal 15 m, Temperaturen Zone 1: 40 °C, Zone 2: 70 °C, Zone 3: 95 °C, Zone 4: 105 °C) Der Masseauftrag betrug jeweils 100 g/m². Es wurde kein Unterschied hinsichtlich der Produkteigenschaften zwischen der Trocknung bei den zuvor angegebenen Temperaturen oder einer deutlich langsameren bei Raumtemperatur festgestellt.

Tabelle 3: Klebtechnische Ergebnisse

Haftklebmasse	Klebkraft Stahl [N/cm]	Scherstandszeit [min] ^{c)}
PSA1	4,6	1.500
PSA2	5,3	1.200
PSA3	5,2	1.180
PSA4	5,4	1.450
PSA5	5,6	1.080
PSA6	6,3	1.020
PSA7	5,2	1.700
PSA8	6,1	1.560
PSA9	5,9	1.640
PSA10	6,0	1.620
PSA11	5,9	1.650
PSA12	6,0	1.690
VPSA13	6,2	1.600
VPSA14	6,9	1.230
VPSA15	6,9	150
VPSA16	7,0	< 10

c) Sofern keine Angaben zum Bruchbild gegeben werden, handelt es sich um ein kohäsives Versagen der Klebmasse.

[0114] Zur Beurteilung der Eignung der Muster als Haftklebmasse vor der UV-Bestrahlung wurde die Klebkraft auf Stahl sowie die statische Scherstandszeit bei Raumtemperatur bestimmt. Es zeigt sich, dass alle erfindungsgemäßen strukturellen Haftklebmassen sowie die Formulierungen mit Epoxymonomeren bzw. Monomeren mit einer kationisch polymerisierbaren Gruppe wie das Bisoxetan Aron OXT-221 (PSA1 bis PSA12) vergleichbare Klebkräfte wie eine typische Acrylathaftklebmasse sowie eine gute Kohäsion aufzeigen, wobei letzteres trotz des Verzichts auf einen zusätzlichen chemischen Vernetzer realisiert werden konnte. Die Vergleichsklebmassen VPSA13 und VPSA14 zeigen ebenfalls gute Haftklebmasseeigenschaften, wohingegen die Vergleichsklebmassen VPSA15 und VPSA16 eindeutig im Schertest versagt und somit nicht für eine Vorfixierung der zu verklebenden Bauteile geeignet ist bzw. die Verklebung nach der UV-Aktivierung bis zum Erreichen des maximalen Vernetzungsgrades aufgrund der mangelnden Kohäsion ohne Fixierung versagen würde.

UV-Vernetzung... der strukturellen Haftklebmassen PSA11 bis PSA12 sowie der Vergleichsklebmassen VPSA13 bis VPSA16

[0115] Die zuvor hergestellten, 100 µm dicken Klebebandmuster wurden jeweils auf eine Stahlplatte blasenfrei aufgebracht. Durch die Regelung der Lampenleistung und der Rollgeschwindigkeit des Fließbandes konnte diese variiert werden, wobei die optimale Dosis jeweils 80 mJ/cm² betrug. Nach Bestrahlung der offenen Seite wurde innerhalb von 30 Sekunden eine weitere Stahlplatte auf die zuvor bestrahlte Oberfläche gemäß Messmethode VIII geklebt. Bei längeren Zeiten zwischen UV-Bestrahlung und Verklebung war die Oberfläche schon so stark vernetzt, dass die Haftung auf der Stahlplatte nicht mehr ausreichend war.

Tabelle 4: Klebtechnische Eigenschaften nach UV-VerNetzung

Haftklebmasse	Mikroschertest max [µm]	Mikroschertest el. Anteil [%]	Probe Tack [N]	Dyn. Scherfestigkeit [N/cm ²] ^{d)}
PSA1	57	55	2,4	69 (A)
PSA2	89	72	2,2	81
PSA3	69	75	2,1	82
PSA4	58	73	2,2	81
PSA5	45	84	1,9	93
PSA6	39	88	1,8	96
PSA7	62	68	1,2	81 (A)
PSA8	66	78	1,3	85
PSA9	62	75	1,3	84
PSA10	69	78	1,4	86 (A)
PSA11	78	64	2,2	68
PSA12	122	56	2,9	66
VPSA13	250	25	3,2	7,4
VPSA14	180	45	3,5	16,1
VPSA15	78	65	0,9	30
VPSA16	82	70	0,8	81

^{d)} Sofern keine Angaben zum Bruchbild gegeben werden, handelt es sich um ein kohäsives Versagen der Klebmasse. A = adhäsives Versagen

[0116] Anhand der Mikroscherwege ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Beispiele sowohl (PSA1 und PSA7) als auch mit Epoxymonomeren nach UV-Bestrahlung sehr gut vernetzen. Dennoch weisen die Muster eine ausreichende Adhäsion auf sowie eine sehr gute dynamische Scherfestigkeit. Das Fehlen der kationisch polymerisierbaren Gruppe im Acrylat hingegen (VPSA13 und VPSA14) führt zu einem drastischen Einbruch der dynamischen Scherfestigkeit. Diese Massen eignen sich zwar vor der UV-Vernetzung als Haftklebmasse, erreichen jedoch keine für eine strukturelle Haftklebmasse gewünschte Verklebungsfestigkeit. Die Vergleichsbeispiele VPSA15 und VPSA16 zeigen zwar zumindest durch die Formulierung mit reaktiven

Epoxymonomeren die gewünschten dynamischen Scherfestigkeiten, jedoch eignen sich diese Massen, wie schon zuvotr gezeigt, nicht als Haftklebmasse.

Schichtdickenabhängigkeit der UV-Vernetzung

[0117] Die UV-aktivierte kationische Polymerisation zeigt eine sogenannte Dunkelreaktion, das heißt, das im Gegensatz zu einer UV-aktivierten radikalischen Reaktion auch nach Ausschalten der UV-Quelle die aktive Spezies, nämlich das Proton, für weitere Reaktionen zur Verfügung steht. Hierdurch können generell höhere Schichtdicken vernetzt bzw. durchpolymerisiert werden, sofern die Diffusion der Protonen nicht unterbunden ist. Zur Überprüfung der Schichtdickenabhängigkeit wurde die strukturelle Haftklebmasse PSA1 mit 100, 200, 500 und 1000 µm dicken Mustern bei gleichbleibender Dosis untersucht.

Tabelle 5: Schichtdickenabhängigkeit der PSA1 - dynamische Scherfestigkeit

PSA1	100 µm	200 µm	500 µm	1000 µm
Dyn. Scherfestigkeit [N/cm ²] ^{e)}	69 ± 4 (A)	73 ± 4 (A)	51 ± 6	50 ± 7

^{e)} Sofern keine Angaben zum Bruchbild gegeben werden, handelt es sich um ein kohäsives Versagen der Klebmasse. A = adhäsives Versagen

[0118] Es hat sich gezeigt, dass selbst das 1000 µm dicke Muster noch eine ausreichend hohe Verklebungsfestigkeit aufweist.

Schichtdickenabhängigkeit der UV-Vernetzung

[0119] Unvernetzte Muster der erfindungsgemäßen Haftklebmasse PSA1, PSA2 und PSA7 werden bei unterschiedlichen Temperaturen im Dunkeln für eine Woche bzw. ein Monat gelagert und anschließend erneut mittels dynamischer Scherfestigkeit bewertet. Als Referenz hierzu dient ein frisch beschichtetes Muster, welches sofort mittels UV-Strahlung vernetzt wird.

Tabelle 6: Überprüfung der Temperaturstabilität mittels dynamischer Scherfestigkeit¹⁾

Muster	RT, sofort	RT, 1 Woche	40°C, 1 Woche	80°C, 1 Woche	80°C, 1 Monat
PSA1	69 ± 4 (A)	71 ± 5 (A)	68 ± 3 (A)	70 ± 4 (A)	70 ± 6 (A)
PSA2	81 ± 6	82 ± 5	83 ± 3	81 ± 4	82 ± 3
PSA7	81 ± 5 (A)	79 ± 3 (A)	81 ± 4 (A)	81 ± 6 (A)	81 ± 6 (A)

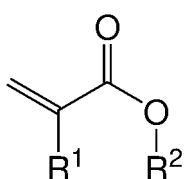
¹⁾ Sofern keine Angaben zum Bruchbild gegeben werden, handelt es sich um ein kohäsives Versagen der Klebmasse. A = adhäsives Versagen

[0120] Anhand der Tabelle 6 ist gut zu erkennen, dass alle Muster auch nach thermischer Lagerung weiterhin UV-vernnetzbar sind und die gewünschte Verklebungsfestigkeit erreichen.

Patentansprüche

1. Strukturelle Haftklebmasse, enthaltend eine Epoxy-funktionalisierte Acrylatmatrix sowie einen Bronsted- oder Lewis-Säure freisetzenden Photoinitiator, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Acrylatmatrix ein Polyacrylat, bestehend aus

(a1) 45 bis 80 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der Formel (I)



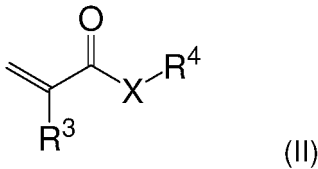
(I),

wobei R^1 H und/oder $-CH_3$ und R^2 lineare und/oder verzweigte Alkylketten mit 1 bis 30 C-Atomen darstellen;

(a2) 5 bis 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit einer Epoxid- und/oder Oxetangruppe, und

(a3) 5 bis 30 Gew.-% N-Vinyl-substituierte Lactame, wobei sich die Gewichtsanteile auf das Polyacrylat beziehen, ist.

2. Strukturelle Haftklebmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Monomere (a2) Monomere der Formel II



sind,

wobei R^3 H oder $-CH_3$, X $-NR^5-$ oder $-O-$, R^5 H oder $-CH_3$ und R^4 eine Epoxy-funktionalisierte (Hetero)hydrocarbylgruppe sind.

3. Strukturelle Haftklebmasse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 20.000 bis 2.000.000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 200.000 bis 20.000.000 g/mol aufweisen.

4. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Epoxy-funktionalisierte Acrylatmatrix eine Glasübergangstemperatur von $T_G \leq 40^\circ C$ aufweist.

5. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie des Weiteren mindestens einen kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner enthält.

6. Strukturelle Haftklebmasse nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der kationisch polymerisierbare Reaktivverdünner mindestens ein cyclischer Ether ist.

7. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil an kationisch polymerisierbarem Reaktivverdünner 0,001 bis 4 mmol Reaktivverdünner/g Polyacrylat enthält.

8. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Photoinitiator mittels aktinischer Strahlung fragmentiert.

9. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Photoinitiator thermisch stabil ist.

10. Strukturelle Haftklebmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie 0,01 bis 2 Gewichtsteile Photoinitiator, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyacrylat und kationisch polymerisierbaren Reaktivverdünner, enthält.

11. Verwendung der strukturellen Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Vorfixierung und anschließenden endgültigen Fixierung verschiedener Füge-teile, wobei die Aushärtung durch aktinische Strahlung erfolgt.

Es folgen keine Zeichnungen