



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 032 955 A1** 2009.01.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 032 955.7**

(22) Anmeldetag: **14.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **15.01.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09J 9/00** (2006.01)

**C09J 7/02** (2006.01)

**C09J 11/04** (2006.01)

**C09J 133/06** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339  
München**

(72) Erfinder:

**Hartwig, Andreas, Priv.-Doz. Dr. habil., 27721  
Ritterhude, DE; Albinsky, Kerstin, Dr., 28844  
Weyhe, DE; Sebald, Monika, 27721 Ritterhude, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 103 23 048 A1**

**WO 02/0 66 571 A2**

**WO 97/27 231 A1**

**WO 01/32 796 A1**

**JP 04369596 A als Derwent-Thomson-Ref., aus  
WPI-On**

**line, rech. bei STN, acc. 1993-042310-[05];**

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Gegenstand mit einer Klebschicht und Klebstoffzusammensetzung mit einstellbarer Trennkraft**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Gegenstand mit Klebschicht, der durch Beschichtung eines flächigen Trägermaterial mit einer Klebstoffzusammensetzung und anschließende Trocknung erhältlich ist. Die verwendete Klebstoffzusammensetzung enthält mindestens eine wässrige Polymerdispersion mit einer Glasübergangstemperatur kleiner 20°C und anorganische Partikel, bevorzugt Nanopartikel. Als flächiges Trägermaterial sind insbesondere Trägermaterialien wie Papier oder Folien zu nennen.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Klebstoffzusammensetzung mit einstellbarer Trennkraft, die eine wässrige Polymerdispersion und anorganische Partikel, bevorzugt Nanopartikel, enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin einen Gegenstand mit einer Klebschicht, die durch Trocknen der vorgenannten Klebstoffzusammensetzung erhältlich ist, insbesondere ein flächiges Trägermaterial, wie Papier oder eine Folie.

## Stand der Technik

**[0002]** Haftklebstoffe zum Kleben von Papier und anderen Substraten sind üblicherweise auf eine hohe Festigkeit und Permanenz ausgerichtet. Beispielhaft seien die Haftklebstoffe für Etiketten oder Dekorfolien genannt. Dies wird dadurch erreicht, dass zu den verwendeten Basispolymeren Haftharze, so genannte Tackifier, zugesetzt werden.

**[0003]** Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen auf eine geringe Trennkraft und gute Ablösbarkeit Wert gelegt wird. Das wichtigste Beispiel sind die bekannten Haftnotizen. Der hierfür verwendete Klebstoff besteht aus Polymerkugeln mit niedriger Glasübergangstemperatur und Durchmessern von etwa 5 bis 50 µm. Diese Kugeln sind teilweise vernetzt und bleiben daher nach der Applikation auf dem Trägersubstrat bestehen, verfilmen also nicht zu einer gleichmäßigen Schicht. Bis auf die Permanenz der Kugelgestalt unterschieden sich derartige Klebstoffe nicht grundsätzlich von der Zusammensetzung anderer Haftklebstoffe. Derartige Klebstoffe sind z. B. in der US 3,691,140 und der DE 28 36 319 C2 offenbart. Aufgrund der Kugelform ist die Kontaktfläche mit dem zu beklebenden Substrat gegenüber einer gleichmäßigen Schicht deutlich reduziert, was die Hauptursache für die geringen Trennkräfte ist.

**[0004]** Die Kugelform hat jedoch gegenüber einer geschlossenen Schicht den Nachteil, dass auch die Haftung auf dem Trägermaterial (z. B. dem Notizzettel) gering ist. Hierdurch erfolgt ein Übertrag des Klebstoffes auf das zu beklebende Substrat, so dass nach dem Entfernen des Notizzettels Reste verbleiben, die die Oberflächen verschmutzen. Zudem nimmt die Klebstoffmenge auf dem selbstklebenden Notizzettel ab, wodurch die Haftung beim erneuten Anbringen auf einem Substrat verringert wird.

**[0005]** Der leichte Übertrag des Klebstoffes auf ein Substrat hat außerdem die Folge, dass beim Fertigen von Blöcken oder Rollen aus selbstklebend ausgerüstetem Papier oder Folie eine Releaseschicht (Antihafschicht) auf der nicht klebend ausgerüsteten Seite aufgebracht werden muss. Da diese Releaseschicht in den meisten Fällen noch beschreibbar sein soll, müssen hier einander völlig entgegen gesetzte Anforderungen erfüllt werden. Diese zusätzliche Schicht ist mit hohen Kosten verbunden.

**[0006]** Bei der maschinellen Applikation von mit derartigen Klebstoffen versehenen Papieren oder Folien hat der leichte Übertrag des Klebstoffes einen weiteren entscheidenden Nachteil, nämlich die Verschmutzung der Maschinenteile über die die mit Klebstoff versehenen Materialien geführt werden müssen. Hierdurch ist ein sehr hoher Reinigungsaufwand erforderlich oder ein maschineller Transport dieser Trägermaterialien überhaupt nicht möglich. Dies betrifft insbesondere selbstklebende rollenförmige Druckmedien wie z. B. Kassenrollen. Bei der Verwendung der nach dem Stand der Technik bekannten Haftklebstoffe mit niedriger Haftkraft zur Ausrüstung derartiger Kassenrollen, wäre eine häufige Reinigung des Papiertransportmechanismus der Kassen erforderlich.

**[0007]** In der DE 102 59 460 A1 = WO 2004/056881 A1 wird der Zusatz von Nanopartikeln zu einer Haftklebmasse beschrieben, um deren Kohäsion und Schneidbarkeit zu erhöhen. Dies wird dadurch erreicht, dass das Acrylat in homogener Phase in Gegenwart eines organischen nicht wässrigen Lösemittels polymerisiert wird.

## Beschreibung

**[0008]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise zu vermeiden und eine Klebstoffzusammensetzung, die, nachdem sie auf ein Trägermaterial appliziert wurde, nur eine relativ niedrige Klebkraft aufweist sowie einen Gegenstand mit einer derart applizierten Klebschicht anzugeben. Bevorzugt sollte die Klebstoffzusammensetzung ermöglichen, dass hieraus Trägermaterialien mit einer Klebschicht hergestellt werden können, bei denen auf eine Releaseschicht verzichtet werden kann.

**[0009]** Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand mit Klebschicht gemäß Anspruch 1 und die Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 15 gelöst. Anspruch 20 lehrt eine vorteilhafte Verwendung der Klebstoffzusammensetzung. Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

**[0010]** Der erfindungsgemäße Gegenstand mit Klebschicht ist erhältlich durch Beschichtung eines flächigen Trägermaterials mit einer Klebstoffzusammensetzung, anschließende Trocknung des so beschichteten Trägermaterials und gegebenenfalls an die Trocknung anschließender Nachbearbeitung. Zunächst wird die hierfür verwendete Klebstoffzusammensetzung näher beschrieben:

Erfindungsgemäß enthält die Klebstoffzusammensetzung mindestens eine wässrige Polymerdispersion mit einer Glasübergangstemperatur kleiner  $20^{\circ}\text{C}$  und anorganische Partikel mit einer Primärpartikelgröße kleiner  $50\ \mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner  $5\ \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner  $100\ \text{nm}$  oder besteht aus den genannten Komponenten. Überraschend hat sich gezeigt, dass mit derartigen Mischungen Klebschichten auf Substraten hergestellt werden können, die reduzierte Klebkräfte aufweisen – insbesondere reduziert gegenüber der Klebkraft einer Zusammensetzung, die keine anorganischen Partikel enthält. Diese Klebkräfte können durch die Menge und Art der anorganischen Partikel gezielt eingestellt werden. Wird die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung auf ein Trägermaterial aufgetragen, so wird nach dem Trocknen eine selbstklebende Schicht mit geringer Klebkraft erhalten. Anders als bei den Klebstoffzusammensetzungen mit geringer Klebkraft nach dem Stand der Technik wird diese nicht teilweise auf ein zu beklebendes Substrat übertragen und deren Bestandteile lagern sich auch nicht in Maschinen, die das beschichtete Trägermaterial enthalten (z. B. Registrierkassen) zum Beispiel in den Transportvorrichtungen ab. Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung zeichnet sich daher insbesondere dadurch aus, dass sie, nachdem sie auf das Trägermaterial aufgebracht und getrocknet ist, auf dem Trägermaterial so fest haftet, dass kein Übertrag der entstandenen Klebschicht oder eines Teils der Klebschicht bzw. eines Teils der in der Klebschicht enthaltenen Komponenten auf ein zu beklebendes Substrat erfolgt. Die resultierende Haftkraft auf gestrichenem Papier als Substrat, gemessen mit einem  $180^{\circ}$  Schältest und einer Prüfgeschwindigkeit von  $80\ \text{mm/min}$ , beträgt hierbei im Regelfall maximal  $0,06\ \text{N/mm}$ .

**[0011]** Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung hat auch den Vorteil, dass bei einem mit dieser Klebstoffzusammensetzung beschichteten Trägermaterial auf die nach dem Stand der Technik erforderliche Releaseschicht (Antihafschicht) verzichtet werden kann.

**[0012]** Werden anorganische Partikel mit einer Primärpartikelgröße kleiner  $100\ \text{nm}$  (Nanopartikel) eingesetzt, so wird mit der Polymerdispersion eine Beschichtung erhalten, die transparent ist, was beispielsweise bei der Beschichtung von Folien vorteilhaft ist. Zudem erlauben derartige Formulierungen besonders dünne und homogene Klebstoffschichten.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen auf wässrigen Polymerdispersionen basierenden Klebstoffzusammensetzungen unterscheiden sich grundsätzlich von lösemittelbasierten Haftklebstoffen, da diese Polymerdispersionen heterogene Systeme sind, die zur Stabilisierung der Suspension meist noch Tenside und/oder ionische Gruppen beinhalten. Im Unterschied zur WO 2004/056881 A1 kommt es bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch nicht darauf an, dass die Kohäsionskraft erhöht wird. Vielmehr ist wesentlich, dass durch eine geeignete Wahl der Bestandteile der Klebstoffzusammensetzung die Klebkraft (d. h. die Adhäsionskraft) eingestellt werden kann und insbesondere gegenüber der entsprechenden Zusammensetzung, die keine anorganischen Partikel enthält herabgesetzt werden kann.

**[0014]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung werden eine oder mehrere wässrige Polymerdispersionen mit den feinputikulären anorganischen Partikeln versetzt und solange vermischt, bis eine homogene Mischung vorliegt.

**[0015]** Bevorzugt beträgt der Anteil der anorganischen Partikel maximal  $50\ \text{Gew.}\%$ , bezogen auf den Polymergehalt der Polymerdispersion. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil der anorganischen Partikel  $0,5$  bis  $15\ \text{Gew.}\%$ , bezogen auf den Polymergehalt der Polymerdispersion. Bei höheren Gehalten wird die Klebkraft im Regelfall zu gering, bei niedrigeren Gehalten ist im Regelfall keine ausreichende Wirkung mehr festzustellen.

**[0016]** Erfindungsgemäß werden wässrige Polymerdispersionen mit einer Glasübergangstemperatur kleiner  $20^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Die Glasübergangstemperatur wird hierbei gemäß DIN 53765 bestimmt. Bevorzugt liegt die Glasübergangstemperatur unter  $0^{\circ}\text{C}$ , da ansonsten bei den üblichen Nutzungstemperaturen keine oder eine mit der Temperatur stark schwankende Klebfestigkeit vorliegt.

**[0017]** Die mittlere Partikelgröße dieser Polymerdispersionen ist  $20$  bis  $700\ \text{nm}$ , bevorzugt  $50$  bis  $400\ \text{nm}$  und

besonders bevorzugt 50 bis 200 nm. Wie alle anderen zu dieser Erfindung angegebenen Partikelgrößen wird diese bestimmt durch Lichtstreuung gemäß folgender Literaturstellen: L. B. Aberle et al. in Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3917–3921; L. B. Aberle et al. in Applied Optics 1998, 37, 6511–6524.

**[0018]** Die Polymerdispersion enthält bevorzugt Polymere, die Polyisopren, Polybutadien, Polyisobutylen, Polydimethylsiloxan oder Polyurethan als Hauptkomponente (d. h. größer 50 Gew.-%) oder als einzige Komponente enthalten. Es ist dabei auch möglich, dass die genannten Polymere als Hauptkomponenten in einem Copolymeren vorliegen. Besonders bevorzugt sind wässrige Polymerdispersionen auf Basis von substituierten oder unsubstituierten Acryl-Monomeren (z. B. Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern), insbesondere Polymerdispersionen, die ein Polyacrylat und/oder ein Polymethacrylat als Hauptkomponente (größer 50 Gew.-%) enthalten oder hieraus bestehen. Auch hier sind die reinen Polymere, Gemische mit anderen Polymeren oder Copolymere dieser Stoffe geeignet.

**[0019]** Polymerdispersionen, die Polychloropren als Hauptkomponente enthalten oder daraus bestehen, sind für die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung nicht geeignet, da sich beim Zusatz von Nanopartikeln hierbei die Klebkraft stark erhöht.

**[0020]** Die wässrige Polymerdispersion kann auch Polymere enthalten, in denen Comonomere enthalten sind, die alleine polymerisiert höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen als 20°C. Wesentlich ist lediglich, dass die Glasübergangstemperatur der eingesetzten Polymerdispersion kleiner als 20°C ist.

**[0021]** Als Comonomere sind beispielsweise folgende Substanzen geeignet: Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrol, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Isobornylacrylat.

**[0022]** Weiterhin bevorzugt ist das Hauptmonomer oder das ausschließliche Monomer, auf dem die Polymerdispersion beruht, ein Acrylat oder ein Methacrylat mit einem Kohlenwasserstoffrest, der mehr als 6 Kohlenstoffatome beinhaltet. Hier sind wiederum Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bevorzugt, im Regelfall handelt es sich bei diesen Kohlenwasserstoffresten ferner um verzweigte, unverzweigte oder cyclische Alkyl-Reste. Besonders bevorzugt sind Polymerdispersionen auf Basis von Isooctylacrylat als Hauptmonomer oder einzigem Monomer.

**[0023]** In einer vorteilhaften Ausgestaltung enthält die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung eine Polymerdispersion, die filmbildend ist. Unter "filmbildend" wird hierbei verstanden, dass das der Dispersion zugrunde liegende Polymer nicht vernetzt ist, solange es sich in der wässrigen Dispersion befindet. Weiterhin wird unter "filmbildend" verstanden, dass die Partikelgestalt der in der Polymerdispersion enthaltenen Polymerpartikel (die z. B. kugelförmig sein können) nach dem Trocknen der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung verschwindet und die Polymerpartikel zu einer Schicht verfließen sind.

**[0024]** Derartige Klebstoffzusammensetzungen haben den Vorteil, dass eine homogene Klebschicht auf ein Trägermaterial aufgetragen werden kann und dass daher auch die Klebkraft der Klebschicht homogen ist.

**[0025]** Nach Applikation der Klebstoffzusammensetzung kann das der Dispersion zugrunde liegende Polymer selbstverständlich vernetzt werden, um z. B. die Eigenfestigkeit des Klebstoffs zu verbessern. Dies kann etwa durch UV- oder Elektronenbestrahlung erreicht werden oder durch Verwendung einer Polymerdispersion, die Comonomere oder andere Komponenten mit vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen enthält. Beispielsweise kann Glycidylmethacrylat als Comonomer bei der Herstellung der Polymerdispersion eingesetzt werden. Die enthaltenen Epoxidgruppen können dann zur Vernetzung des aus der Klebstoffzusammensetzung hergestellten Klebfilms dienen.

**[0026]** Als anorganische Partikel werden bevorzugt Oxide und/oder Silikate eingesetzt. Besonders geeignet sind beispielsweise Siliciumoxide, Aluminiumoxide, Titandioxide, Aluminiumsilikate, Magnesiumoxide, Bariumsulfat und/oder Zinkoxid. Unter einem Oxid und einem Silikat werden hierbei all die Metallsalze verstanden, die als Anionen ausschließlich Oxid- und/oder Silikationen oder neben Oxid- und/oder Silikationen auch andere Anionen aufweisen. Beispielsweise zählen zu den Oxiden insbesondere auch die Verbindungen, die Hydroxidgruppen und/oder (Kristall)Wasser beinhalten.

**[0027]** Bevorzugt sind die anorganischen Partikel in Wasser nicht merklich löslich. Insbesondere sollte das Löslichkeitsprodukt L der zugrundeliegenden chemischen Verbindung in Wasser kleiner als  $1 \cdot 10^{-3}$ , bevorzugt kleiner als  $1 \cdot 10^{-6}$  sein. Geeignet sind daher auch Metallsalze des Typs  $M(EO_n)_m$  (wobei M ein Metall ist und E ein Nichtmetall, insbesondere Kohlenstoff oder Schwefel ist und wobei n und m ganze Zahlen zwischen 1 und

4 sind), die ein derartiges Löslichkeitsprodukt besitzen.

**[0028]** Ferner sollten die anorganischen Partikel nicht so groß sein, dass sie bei der weiteren Verarbeitung sedimentieren, da ansonsten vor der Weiterverarbeitung der Klebstoffzusammensetzung eine Trennung der Bestandteile erfolgen kann. Aufgrund der hohen Viskosität und des hohen Feststoffgehaltes der Polymerdispersionen wird bei nahezu allen Kombinationen aus Polymerdispersionen und anorganischen Partikeln eine Sedimentation effektiv vermieden. Wie bei allen heterogenen Systemen ist ein Aufrühren kurz vor der Verarbeitung aber empfehlenswert.

**[0029]** Die anorganischen Partikel können in verschiedenen Zubereitungsformen vorliegen, bei Siliciumdioxid sind dies beispielsweise Kieselsol, Quarzmehl, pyrogene Kieselsäure und/oder gefällte Kieselsäure.

**[0030]** Insbesondere pyrogene und gefällte Kieselsäure sind mit sehr unterschiedlichen spezifischen Oberflächen verfügbar. Besonders geeignet sind Typen mit spezifischen Oberflächen größer  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt zwischen  $50$  und  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ . Derartige Typen zeichnen sich durch eine gute Verteilbarkeit in der wässrigen Dispersion und sehr gute Stabilität der hergestellten Partikeldispersionen aus. Die spezifische Oberfläche wurde hierbei mittels BET-Bestimmung nach DIN 66131 bestimmt.

**[0031]** Die Partikel können der Polymerdispersion als trockenes Pulver zugegeben werden, oder aber in Wasser vordispersiert sein. Um ein Verklumpen beim Mischen der anorganischen Partikel mit der Polymerdispersion zu vermeiden, werden die anorganischen Partikel vor Zugabe zur Polymerdispersion bevorzugt in Wasser vordispersiert. Diese wässrige Dispersion der anorganischen Partikel kann eine Reihe von Hilfsstoffen beinhalten, um z. B. eine Sedimentation der anorganischen Partikel oder eine Unverträglichkeit mit der Polymerdispersion zu verhindern. Beispielsweise kann eine Anpassung des pH-Wertes an den pH-Wert der Polymerdispersion erfolgen; es können aber auch lösliche Polymere oder Tenside zugesetzt werden.

**[0032]** Liegen die anorganischen Partikel in Form von Agglomeraten vor, so können die Agglomerate aufgebrochen werden, indem die wässrigen Dispersionen stark geschert werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Scheibendissolver, Kugelmühlen oder Rotor-Stator-Mischer. Die Dispersionen der anorganischen Partikel können aber auch in situ in der Polymerdispersion erzeugt werden. Hierzu kann beispielsweise von einer Silikatlösung, wie Natronwasserglas ausgegangen werden, die der Polymerdispersion zugesetzt wird. Anschließend wird der pH-Wert durch den Zusatz von Säure so weit erniedrigt, dass sich aus der Silikatlösung festes Siliciumdioxid bildet. Eine weitere Möglichkeit besteht im Zusatz von Alkoxysilanen zur Polymerdispersion; die Alkoxysilane hydrolysieren im wässrigen Medium und bilden ebenfalls Siliciumdioxid. Besonders Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan eignen sich für diese Variante.

**[0033]** Weiterhin kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung der wässrigen Polymerdispersion Kieselsol (z. B. Levasil der Firma H. C. Starck) zugesetzt werden. Diese Variante eignet sich besonders gut für die erfindungsgemäße Zusammensetzung, da Kieselsol aus einer Dispersion von kugelförmigen Siliciumdioxidpartikeln mit einem Durchmesser kleiner  $100 \text{ nm}$  in Wasser besteht und nicht weiter aufbereitet werden muss. Es ist außerdem sedimentationsstabil und der leicht alkalische pH-Wert korrespondiert gut mit dem pH-Wert vieler Polymerdispersionen. Schließlich ist Kieselsol nicht toxisch und preisgünstig.

**[0034]** Die Klebkraft der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen lässt sich durch den Zusatz verschiedener Additive weiter modifizieren. Außerdem können Mischungen verschiedener Polymerdispersionen und unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen der in der Polymerdispersion enthaltenen Polymerpartikel einerseits und der anorganischen Partikel andererseits eingesetzt werden. Falls eine Erhöhung der Klebkraft notwendig sein sollte oder die Glasübergangstemperatur der Formulierung gesenkt werden soll, können beispielsweise als Additive die typischen Tackifier, also Klebharze, als Rohstoffe zugesetzt werden. Sie können beispielsweise bei der Herstellung der Polymerdispersion in diese eingebaut werden oder in Form einer Dispersion zugesetzt werden. Beispiele für derartige Klebharze sind Kolophoniumderivate oder Kohlenwasserstoffharze (z. B. Terpen-, Terpenphenol-,  $\text{C}_5$ -,  $\text{C}_9$ -,  $\text{C}_5/\text{C}_9$ -Kohlenwasserstoff-, Pinen- oder Inden-Harze). Ferner kann ein Additiv zur Modifizierung der resultierenden Haftkraft eingesetzt werden. Dies kann insbesondere durch den Zusatz von Wachsdispersionen oder Silikonharzen erfolgen. Diese Substanzen führen meist zu einer Erniedrigung der Haftkraft und können in einer Kombination mit den anorganischen Partikeln vorteilhaft sein.

**[0035]** Weiterhin können Additive zur Verbesserung des Filmbildungsverhaltens zugesetzt werden. Geeignet sind hier beispielsweise in Wasser lösliche Polymere, insbesondere Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol oder Polyacrylamid und davon abgeleitete Copolymere.

**[0036]** Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch durch einen Gegenstand mit einer Klebschicht gelöst, der insbesondere erhältlich ist durch Beschichtung eines flächigen Trägermaterials mit der vorstehend beschriebenen Klebstoffzusammensetzung und anschließende Trocknung. Falls erforderlich, kann eine Nachbearbeitung erfolgen, beispielsweise durch Bildung eines Stapels mit mehreren Schichten des Trägermaterials oder Aufrollen einer Lage des Trägermaterials. Das Trägermaterial ist flächig ausgestaltet. Es hat damit eine Form nach Art einer Papierbahn oder eines Papierblatts, oder einer (Kunststoff-)Folie. Als Trägermaterial besonders bevorzugt sind alle Materialien, die als Bahnware beschichtet werden können. In Frage kommen somit insbesondere Papier, Pappe, Kunststofffolien und Verbundfolien.

**[0037]** Als Trägermaterial kann auch ein flächiges Substrat dienen, das auf einer Seite mit der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung und auf der anderen Seite mit einem Klebstoff mit einer hohen Haftkraft beschichtet ist oder wird, so dass ein Gegenstand nach Art eines Doppelklebebands oder einer Doppelklebefolie mit 2 Seiten unterschiedlicher Klebkraft entsteht. Dies ermöglicht es, jeglichen Gegenstand auf einfache Weise mit einer Klebschicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu versehen, indem das Doppelklebeband/die Doppelklebefolie mit der Schicht mit hoher Klebkraft auf eine Fläche dieses Gegenstands geklebt wird.

**[0038]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind flächige Trägermaterialien mit einem Flächengewicht unter 250 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt unter 100 g/m<sup>2</sup>.

**[0039]** Aufgrund der geringen Klebkräfte können die beschichteten Träger (vom beklebten Substrat oder von einer weiteren Lage des beschichteten Trägermaterials) leicht entfernt werden, ohne dass ein Zerreißen aufgrund des geringen Flächengewichts zu befürchten ist. Gleiches gilt für das Abrollen einer mit der Klebstoffzusammensetzung beschichteten Rolle. Auch Thermopapier, das häufig ein geringes Flächengewicht aufweist, lässt sich gut beschichten, ohne dass es zu einer negativen Beeinflussung der Thermoschicht kommt.

**[0040]** Die erfindungsgemäße Klebstoffformulierung ist besonders gut zur Herstellung von selbstklebenden Notizzetteln geeignet, welche in Form von Blöcken oder Rollen zur Verfügung gestellt werden. Bei diesen werden nach dem Stand der Technik die nicht mit Klebstoff versehenen Seiten mit einer Releasebeschichtung versehen, um einen Übertrag des Klebstoffes auf diese Seite zu vermeiden und ein leichteres Ablösen der Notizzettel vom Block im Vergleich zu anderen Oberflächen auf die die Notizzettel aufgebracht werden zu gewährleisten. Im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Klebstoffformulierungen und der damit hergestellten Erzeugnisse kann auf die Releaseschicht verzichtet werden, da der Klebstoffübertrag zu vernachlässigen ist. Um ein besonders leichtes Ablösen vom Block bei gleichzeitig benötigter höherer Klebkraft auf anderen Substraten zu gewährleisten, kann es aber sinnvoll sein auch eine Releaseschicht zu verwenden.

**[0041]** Des Weiteren sind Schutzfolien für empfindliche Oberflächen, wie z. B. Linsen, Displays oder polierte Metalle bevorzugte Anwendungen. Auch zur Fixierung von Bauteilen für deren mechanische Bearbeitung sind die Klebstoffformulierungen gut geeignet. Besonders bevorzugt sind hier doppelseitig selbstklebend ausgerüstete Trägerfolien die sich bei der Bearbeitung der Bauteile zwischen diesen und dem Werkstückträger befinden. Diese Folien können an beiden Seiten eine selbstklebende Schicht mit unterschiedlicher Klebkraft haben, um so ein gezieltes Ablösen an einer Seite zu erreichen. Für derartige Anwendungen eignen sich auch sehr gut gummielastische Trägerfolien für den Klebstoff. Diese können dann mit Hilfe eines Anfassers besonders einfach aus dem Spalt zwischen Bauteil und Werkstückträger heraus gezogen werden.

**[0042]** Als Gegenstand mit Klebschicht gemäß der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere auch modulare Informationssysteme zu verstehen, wie sie in der WO 2005/073883 A2 offenbart sind, auf die bezogen auf mit Klebstoff beschichtetes Trägermaterial vollumfänglich Bezug genommen wird.

**[0043]** Der erfindungsgemäße Gegenstand mit Klebschicht zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die Klebschicht bevorzugt eine Oberflächenklebrigkeit (gemessen nach DIN EN 1721) von 5 bis 20 cm besitzt.

**[0044]** Weiterhin zeichnet sich der Gegenstand mit Klebschicht dadurch aus, dass die Schälkraft auf gestrichenem Druckerpapier als Substrat nach DIN EN 28510 bevorzugt maximal 0,06 N/mm, besonders bevorzugt 0,008 bis 0,016 N/mm beträgt.

#### Beispiele

**[0045]** Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird die Erfindung anhand von Beispielen nachfolgend näher beschrieben.

## Zur Beurteilung heran gezogene Prüfmethode

**[0046]** Es wurden Beschichtungen auf dicht gestrichenem Papier (Drucker Papier A4, 80 g/m<sup>2</sup> von Xerox) präpariert. Hierbei wurde die Klebstoffzubereitung mit einem Filmziehgerät mit einer nominellen Schichtdicke von ~250 µm und einer Breite von 15 cm auf ein DIN A4 Papier gerakelt. Nach dem Aufrakeln und Trocknen der Klebfilme wurden die Benetzungs- und Filmbildungseigenschaften der einzelnen Dispersionen geprüft.

**[0047]** Folgender Bewertungsmaßstab für die Benetzung und Filmhomogenität wurde angelegt:

+++	sehr gut
++	gut
+	weniger gut
-	schlecht

**[0048]** Die resultierenden Klebkräfte wurden mit unterschiedlichen Methoden ermittelt.

## A) Oberflächenklebrigkeit:

**[0049]** Die Oberflächenklebrigkeit der Klebstoffe wurde in Anlehnung an die Methode „Rollende Kugel“ (DIN EN 1721) ermittelt. Hierbei wird die Strecke gemessen, die eine rollende Kugel auf einer horizontalen Klebschicht zurücklegt, nachdem sie von einer definierten Schräge losgelassen wurde.

**[0050]** Für den Test wurde eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 7 mm (1,4 g) verwendet, die nach jeder Messung mit Aceton gespült und getrocknet wurde. Das Ergebnis wurde aus dem Durchschnitt von drei Messungen ermittelt und in das folgende Bewertungsschema überführt:

## Klebrigkeit (trockener Film):

0–5 cm	= 1	= sehr hohe Klebrigkeit
5–10 cm	= 2	= gute Klebrigkeit
10–15 cm	= 3	= mittlere Klebrigkeit
15–20 cm	= 4	= geringe Klebrigkeit
20–25 cm	= 5	= keine Klebrigkeit

## B) Schältest

**[0051]** Die Klebkraft der klebend ausgerüsteten Papiere wurde durch einen Schältest manuell oder in Anlehnung an den 180° Schälversuch nach DIN EN 28510 ermittelt. Hierbei wurden Klebungen mit den Maßen 3 cm × 21 cm hergestellt, wobei der Klebfilm vorher bei Raumtemperatur (für ca. 20 h) konditioniert wurde. Die Klebung wurde sofort nach dem Fügen und Konditionieren geprüft und wie folgt bewertet.

Haftung (manueller Schältest):	1 = sehr hoch
	2 = hoch
	3 = mittel
	4 = gering
	5 = keine

**[0052]** Als Gegenstück zum klebend ausgerüsteten Papier wurde unbeschichtetes Druckerpapier oder Papiere mit handelsüblichen Releaseschichten (nicht selbstklebend ausgerüstete Seite von Haftnotizen der Firma 3M) verwendet. Sind im Folgenden keine Angaben zum Papier enthalten handelt es sich um unbehandeltes Druckerpapier.

## C) Verblock-Test

**[0053]** Für den Verblock-Test wurden 10 Streifen von 12 cm × 1,5 cm mit einer einseitigen Klebschicht hergestellt, übereinander geklebt und 3 Tage mit ca. 11 kg beschwert. Im Anschluss daran wurde geprüft, ob sich die Papierstreifen voneinander trennen lassen oder ob Verblockung auftritt. Diese Prüfung ist für das Abwickelverhalten von Papierrollen bzw. dem Abziehen einzelner Blätter von Blöcken relevant. Es darf kein Verblocken auftreten.

**[0054]** Im Folgenden sind die in den Beispielen verwendeten Polymerdispersionen und anorganischen Parti-

kel beschrieben. Es wurden für die Versuche Dispersionen ausgewählt, deren Klebfestigkeit bereits ohne Zusatz der anorganischen Partikel niedriger ist, als bei vielen anderen Klebdispersionen.

Tabelle 1: Für die Anwendungsbeispiele ausgewählte Polymerdispersionen

Hersteller	Produktname	Beschreibung	Polymergehalt
Planatol	Planatol HW 450	Polyacrylat	58 Gew.-%
Collano	Collano DP 1606	Polyacrylat	55 Gew.-%
Collano	Collano DP 7024	Polyacrylat	55 Gew.-%

Tabelle 2: Übersicht der für die Anwendungsbeispiele ausgewählten anorganischen Partikel zu Reduktion der Haftkraft

Hersteller	Produktname	Beschreibung
H. C. Starck	Levasil A200/40%	SiO <sub>2</sub> Spezifische Oberfläche: 200 m <sup>2</sup> /g Teilchengröße: 15 nm (Primärpartikelgröße)
Quarzwerte GmbH	Quarzmehl SF 800	SiO <sub>2</sub> Teilchengröße: D50% = 2 µm, D95% = 6 µm
Eduard Merkle GmbH & CO. KG	Ulmer Weiß	Natürliches Calciumcarbonat aus Kalkstein Teilchengröße: D50% = 3µm, D95% = 6 µm
Omya AG	Omyacarb 6-AL	Natürliches Calciumcarbonat aus Kalkstein Teilchengröße: D50% = 4,8 µm, D98% = 27 µm

Beispiel 1 – Vergleich: Klebeigenschaften der Polymerdispersionen ohne den Zusatz von anorganischen Partikeln

**[0055]** Mit den Polymerdispersionen (Tabelle 1) wurden Schichten auf dicht gestrichenem Papier präpariert und bei Raumtemperatur (25°C) getrocknet. Die Oberflächenklebrigkeit der getrockneten Klebfilme auf Papier und die Haftkraft gegenüber unbeschichtetem Druckerpapier bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse zur Ermittlung der Haftkraft von unterschiedlichen Polymerdispersionen

Klebstoff	Benetzung	Film-homogenität	Oberflächenklebrigkeit	manueller Schältest
Collano DP 1606	+++	+++	2	3
Planatol HW 450	+++	+++	2	3

Beispiel 2 – erfindungsgemäß: Einfluss verschiedener anorganischer Partikel auf die Klebeigenschaften der Klebstoffzubereitungen

**[0056]** Zur Untersuchung der Wirkung von anorganischen Partikeln wurden 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerdispersion der jeweiligen Partikel in die ausgewählten Klebstoffdispersionen Collano DP 1606 und Planatol HW 450 dispergiert. Es wurden Papiere mit selbstklebender Beschichtung wie in Beispiel 1 beschrieben präpariert und geprüft (Tabelle 4). In allen Fällen wird die gewünschte Reduktion der Klebfestigkeiten erreicht.



Tabelle 4: Untersuchung zur Verminderung der Haftkraft von Collano DP 1606 und Planatol HW 450 durch Zusatz von 5% Füllstoffen

Zusammensetzung	Benetzung	Filmhomogenität	Oberflächenklebrigkeit	manueller Schältest
Collano DP 1606 mit:				
Levasil A200/40%	+++	+++	4	3
Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	3
Omnicarb 6-Al	+++	+++	4	3
Ulmer Weiß	+++	+++	3	3
Planatol HW 450 mit:				
Levasil A200/40%	+++	++	4	4
Quarzmehl SF 800	+++	++	3	4
Omnicarb 6-Al	+++	++	3	4
Ulmer Weiß	+++	++	3	3

## Beispiel 3: Variation der Konzentration der anorganischen Partikel

**[0057]** In den folgenden Untersuchungen wurde die Konzentration an anorganischen Partikel als Zusatzstoffe zur Einstellung der Klebeigenschaften variiert und die resultierenden Eigenschaften der Klebfilme ermittelt.

**[0058]** Die Präparation erfolgte wie in den vorherigen Beispielen beschrieben. Die Zusammensetzung der einzelnen Formulierungen ist in der folgenden Tabelle 5 beschrieben.

Tabelle 5: Klebeigenschaften von Planatol HW 450 mit Zusatz verschiedener anorganischer Partikel

Zusammensetzung	Benetzung	Filmhomogenität	Oberflächenklebrigkeit	Schältest gg. Releasepapier
Planatol HW 450 mit:				
0,5% Quarzmehl SF	+++	+++	2	3
1% Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	3
3% Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	3
5% Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	3-4
6% Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	3
9% Quarzmehl SF 800	+++	+++	4	2
10% Quarzmehl SF 800	+++	+++	3	2
12% Quarzmehl SF 800	+++	+++	4	2
15% Quarzmehl SF 800	+++	+++	4	2
18% Quarzmehl SF 800	+++	+++	4	2
20% Quarzmehl SF 800	+++	+++	4	2

**[0059]** Die Klebfilme zeigen unter einem Anpressdruck von ca. 100 N keine Verblockungsneigung und besitzen gegenüber unbehandeltem Papier ebenfalls eine geringe Haftkraft.

Beispiel 4: Untersuchung von Collano DP 7024 als Polymerdispersion

**[0060]** In diesem Beispiel wird die Haftkraft von Collano DP 7024 durch Zusatz von Levasil A200 eingestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Levasil A200, also ein Produkt mit nanoskaligen anorganischen Partikeln, hat einen großen Einfluss auf die Klebkraft. Mit diesem Produkt lässt sich die Klebkraft von Collano DP 7024 sehr gut einstellen. Die Klebkraft konnte soweit herabgesetzt werden, dass sie über die vorhandene Messtechnik (kleinste verfügbare Kraftmessdose) nicht mehr ermittelbar war.

Tabelle 6: Einstellung der Haftkraft von Collano DP 7024

Zusammensetzung	Homogenität	mittlere Schälfkraft [N/mm]
10% Levasil A200/40%	+++	0,01
15% Levasil A200/40%	+++	0,01
20% Levasil A200/40%	+++	0,00
25% Levasil A200/40%	+++	0,00

**[0061]** Die in diesem Beispiel hergestellten haftklebend ausgerüsteten Papieren zeigten in dem Verblockungstest keine Verblockung. Nach der Prüfung ließen sich die einzelnen Blätter weiterhin leicht voneinander trennen. Ebenso lassen sich mit diesen Rezepturen ausgerüstete Papiere sehr leicht und rückstandsfrei von Metallen entfernen. Ein nennenswerter Klebstoffübertrag beim maschinellen Transport von haftklebend ausgerüsteten Papierrollen, z. B. in Registrierkassen, ist demzufolge nicht zu erwarten.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- US 3691140 [0003]
- DE 2836319 C2 [0003]
- DE 10259460 A1 [0007]
- WO 2004/056881 A1 [0007, 0013]
- WO 2005/073883 A2 [0042]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN 53765 [0016]
- L. B. Aberle et al. in Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3917–3921 [0017]
- L. B. Aberle et al. in Applied Optics 1998, 37, 6511–6524 [0017]
- DIN 66131 [0030]
- DIN EN 1721 [0043]
- DIN EN 28510 [0044]
- DIN EN 1721 [0049]
- DIN EN 28510 [0051]

**Patentansprüche**

1. Gegenstand mit Klebschicht, erhältlich durch Beschichtung eines flächigen Trägermaterials mit einer Klebstoffzusammensetzung, anschließende Trocknung und gegebenenfalls an die Trocknung anschließender Nachbearbeitung,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

die Klebstoffzusammensetzung mindestens eine wässrige Polymerdispersion mit einer Glasübergangstemperatur kleiner  $20^{\circ}\text{C}$  und anorganische Partikel mit einer Primärpartikelgröße kleiner  $50\ \mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner  $5\ \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner  $100\ \text{nm}$ , enthält oder daraus besteht, wobei Polymerdispersionen auf Basis von Chloropren ausgenommen sind.

2. Gegenstand mit Klebschicht nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der anorganischen Partikel bezogen auf den Polymergehalt der Polymerdispersion  $0,1$  bis  $50\ \text{Gew.}\%$ , bevorzugt  $0,5$  bis  $15\ \text{Gew.}\%$ , beträgt.

3. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion ein Polymer enthält, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyisopren, Polybutadien, Polyisobutylene, Polydimethylsiloxan, Polyurethan und Polymeren auf Basis von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern.

4. Gegenstand mit Klebschicht nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion ein Polymer enthält, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend Polyacrylat, Polymethacrylat, acrylathaltigen Copolymeren und methacrylathaltigen Copolymeren.

5. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Partikel Siliciumdioxid und/oder ein Silikat enthalten sind.

6. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Herstellung eingesetzte Klebstoffzusammensetzung erhältlich ist, indem der Polymerdispersion die anorganischen Partikel als wässrige Dispersion oder als Kieselsol zugesetzt werden oder anorganische Partikel zugesetzt werden, die in situ aus einer Silikatlösung oder einem Alkoxysilan erhältlich sind.

7. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Polymerdispersion  $20$  bis  $700\ \text{nm}$ , bevorzugt  $50$  bis  $400\ \text{nm}$  und besonders bevorzugt  $50$  bis  $200\ \text{nm}$  ist.

8. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein erstes Additiv zugesetzt wird, das ein wasserlösliches Polymere ist und ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Polyacrylamid und Copolymeren auf Basis dieser Polymere.

9. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweites Additiv zugesetzt wird, das eine Wachsdispersion oder eine Klebharzdispersion ist.

10. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Papier, eine Pappe, eine Kunststoffolie oder eine Verbundolie ist.

11. Gegenstand mit Klebschicht nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Thermopapier oder eine Schutzolie ist.

12. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengewicht des Trägermaterials kleiner als  $250\ \text{g}/\text{m}^2$ , bevorzugt kleiner  $100\ \text{g}/\text{m}^2$ , ist.

13. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial so nachbearbeitet wird, dass ein Stapel mit mehreren Schichten des Trägermaterials oder eine Rolle erhalten wird.

14. Gegenstand mit Klebschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial auf der nicht mit dem Klebstoff beschichteten Seite keine Releaseschicht aufweist.

15. Klebstoffzusammensetzung enthaltend oder bestehend aus mindestens einer wässrigen Polymerdispersion mit einer Glasübergangstemperatur kleiner  $20^{\circ}\text{C}$  und anorganischen Partikeln mit einer Primärpartikelgröße kleiner  $50\ \mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner  $5\ \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt kleiner  $100\ \text{nm}$  wobei Polymerdispersionen auf Basis von Chloropren ausgenommen sind.

16. Klebstoffzusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der anorganischen Partikel bezogen auf den Polymergehalt der Polymerdispersion  $0,1$  bis  $50\ \text{Gew.}\%$ , bevorzugt  $0,5$  bis  $15\ \text{Gew.}\%$ , beträgt.

17. Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Polymerdispersion  $20$  bis  $700\ \text{nm}$ , bevorzugt  $50$  bis  $400\ \text{nm}$  und besonders bevorzugt  $50$  bis  $200\ \text{nm}$ , ist.

18. Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion ein Polymer enthält, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylat, Polymethacrylat, acrylathaltigen Copolymeren und methacrylathaltigen Copolymeren.

19. Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Partikel Siliciumdioxid und/oder ein Silikat enthalten sind.

20. Verwendung einer Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19 zur Beschichtung von Gegenständen, so dass selbstklebende Gegenstände erhalten werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen