

Verfahren zur Herstellung eines mehrphasigen Polymersystems

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Polymerisationsverfahren, wie sie in großer Vielfalt sowohl hinsichtlich der verwendeten Apparaturen als auch der Verfahrensbedingungen zur zielgerichteten Herstellung von Kunststoffen mit bestimmten Eigenschaftsprofilen angewendet werden. Spezifischer schlägt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mehrphasigen Polymersystems vor, das zwei Polymerisationsstufen umfasst und zunächst zu einem ersten Polymerisat führt, in dessen Gegenwart die Polymerisation dann in einer geschlossenen Hülle weitergeführt wird. Den wichtigsten Anwendungshintergrund für die so erzeugten, mehrphasigen Polymersysteme bilden Haftklebmassen für Klebebänder, mit denen in verschiedenen Bereichen der Technik sowohl temporäre als auch dauerhafte Materialverbindungen generiert werden.

Für industrielle Klebebandanwendungen werden häufig Polymere eingesetzt, die auf der Polymerisation von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen beruhen. Ein bekanntes Beispiel für derartige Polymere sind Poly(meth)acrylate. Poly(meth)acrylate weisen verschiedene Vorteile gegenüber anderen Kunststoffen auf, die als Basis für Klebanwendungen dienen. So sind sie zum Beispiel sehr stabil gegenüber energiereicher Strahlung und oxidierenden Substanzen. Synthesekautschuke und Naturkautschuke enthalten im Gegensatz zu Poly(meth)acrylaten häufig C-C-Doppelbindungen, welche diese Polymere und somit auch darauf basierende Klebmittelkomponenten zum Beispiel gegen UV-Strahlung, Sauerstoff und Ozon anfällig machen. Darüber hinaus können Poly(meth)acrylat-basierte Kunststoffformulierungen transparent sein und sind in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar.

Polymere auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen wurden in der Vergangenheit regelmäßig aus Lösung mittels freier radikalischer Polymerisation hergestellt. Die Polymerisate werden dabei aus Lösung mit einem Streichbalken oder einem ähnlichen Hilfsmittel auf ein Trägermaterial beschichtet und anschließend getrocknet. Zur Steigerung der Kohäsion werden die Polymere in der Regel vernetzt, was meistens entweder thermisch, durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlung bewirkt wird. Der Lösemittelprozess ist ökonomisch insgesamt recht wenig effizient und ökologisch belastend, da die Lösemittel

entweder nicht zurückgewonnen werden und dann die Umwelt belasten oder mit hohem energetischen Aufwand wiedergewonnen werden müssen.

Darüber hinaus stellen sich regelmäßig auch qualitative Störungen ein. So lassen sich Klebebänder mit höherem Masseauftrag auf Basis der beschriebenen Polymere häufig kaum blasenfrei herstellen.

Zur Verringerung dieser Nachteile wurde versucht, die Polymerisate aus der Schmelze in einem so genannten Hotmelt-Prozess auf das Trägermaterial aufzubringen. Allerdings sind auch mit dieser Technik Einschränkungen verbunden. Da die Polymere zu einem großen Teil nach wie vor aus Lösung hergestellt werden, muss ihnen das Lösemittel vor der Verarbeitung aus der Schmelze entzogen werden. Dies geschieht beispielsweise in einem Trockenextruder. Der Trocknungsprozess ist mit hohen Temperaturen und Schereinwirkungen auf die Polymere verbunden, so dass gerade höhermolekulare Polymere relativ starke Schädigungen bei der Verarbeitung erfahren. Zum Beispiel kann es zu einem Vergelen mit der Folge kommen, dass sich die Polymere gar nicht mehr oder nur noch schwierig beschichten lassen. Durch Molekulargewichtsabbau können die niedermolekularen Anteile stark angereichert werden; die wirken dann als Gleitmittel wirken und unerwünschte Eigenschaften wie zum Beispiel mangelnde Scherfestigkeit hervorrufen. Im Stand der Technik sind insbesondere diverse Ansätze zur Verarbeitung von Poly(meth)acrylaten zu Haftklebmassen im Wege von Hotmelt-Prozessen beschrieben.

So offenbart WO 00/06637 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines Artikels, wobei das Verfahren umfasst:

- a) das Schmelzmischen einer Polymerzusammensetzung und einer Vielzahl von Mikrosphären, von denen wenigstens eine eine expandierbare polymere Mikrosphäre ist, unter Prozessbedingungen, die Temperatur und Scherrate umfassen und so ausgewählt sind, dass eine expandierbare, extrudierbare Zusammensetzung entsteht;
- b) das Extrudieren der expandierbaren, extrudierbaren Zusammensetzung durch eine Düse, um einen Schaum mit einer glatten Oberfläche mit einem Ra-Wert von weniger als 75 μm zu bilden;
- c) das zumindest teilweise Expandieren einer oder mehrerer der expandierbaren polymeren Mikrosphären, bevor die Polymerzusammensetzung die Düse verlässt.

WO 2010/112346 A1 hat ein Verfahren zur Herstellung eines geschäumten Massesystems enthaltend thermisch empfindliche Substanzen zum Gegenstand, bei dem das Massesystem in einem ersten Schritt bei einer ersten Temperatur geschäumt wird und die thermisch empfindlichen Substanzen, bei denen es sich zum Beispiel um thermische Vernetzer handeln kann, in einem folgenden Schritt bei einer zweiten, niedrigeren Temperatur als der ersten Temperatur zu dem Massesystem gegeben werden.

WO 2008/122489 A1 beschreibt ein Verfahren zur thermischen Vernetzung von Polyacrylaten mit funktionellen Gruppen, die geeignet sind, mit Epoxidgruppen Verknüpfungsreaktionen einzugehen, wobei ein Vernetzer-Beschleuniger-System umfassend epoxidgruppenhaltige Substanzen (Vernetzer) und zumindest eine bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Polyacrylats für die Verknüpfungsreaktion beschleunigend wirkende Substanz (Beschleuniger) eingesetzt werden.

Es ist im Stand der Technik auch versucht worden, Polymerisation und Verarbeitung von Acrylatpolymeren in einem kontinuierlichen Prozess miteinander zu verbinden. WO 2004/101627 A1 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Acrylmonomeren zu Polyacrylaten unter Anwesenheit polymerisationsregelnder Substanzen, wobei zumindest ein Polymerisationsschritt in innerhalb zumindest eines Reaktionsextruders durchgeführt wird. Als Nachteile derartiger Verfahren haben sich unter anderem der geringe Durchsatz, hohe Investitionskosten und eine geringe Flexibilität bei Rezepturänderungen herausgestellt.

Ein weiterer Aspekt, der auf die Eigenschaften von Polymeren auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen einwirkt, ist die Polymerarchitektur. In der fernerer Vergangenheit wurde meistens mit statistischen Copolymeren gearbeitet, in denen die Monomere statistisch über die Polymerkette verteilt sind. In den letzten Jahrzehnten rückten dann Polymere mit kontrollierten Strukturen wie Blockcopolymere oder Copolymere mit einem Verteilungsgradienten der Monomere in den Fokus. Es wird also versucht, das Eigenschaftsprofil der Polymere und darauf basierender Kunststoffformulierungen gezielt über die Verteilung bzw. Anordnung der Monomere zu steuern. Auf diese Weise kann es gelingen, an sich gegenläufige Eigenschaften mit ein- und derselben Polymerbasis zu verwirklichen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Methoden der kontrollierten (Meth)Acrylat-Polymerisation im Stand der Technik beschrieben worden.

WO 2004/101627 A1 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Acrylmonomeren zu Polyacrylaten unter Anwesenheit polymerisationsregelnder Substanzen, wobei zumindest ein Polymerisationsschritt innerhalb zumindest eines Reaktionsextruders durchgeführt wird.

WO 2013/072120 A1 hat ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren auf Acrylatbasis zum Gegenstand, bei dem zunächst eine kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktion einer Reaktionsvorlage umfassend zumindest ein Monomer auf Acrylatbasis in Anwesenheit zumindest einer Reglersubstanz mit zumindest einer funktionellen Gruppe $S-C=X$ durchgeführt wird, wobei $X = S, O$ oder N , wobei die Reglersubstanz aus der Gruppe umfassend Dithioester, Dithiocarbonate, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate, Imido-Dithiocarbonate und Xanthate („RAFT-Regler“) gewählt ist,

wobei die Mehrzahl der Reglersubstanz-Moleküle in die entstehenden Polymerketten eingebaut wird, wonach die jeweilige Polymerkette die funktionelle Gruppe des eingebauten Reglers aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

zumindest eine chemische Verbindung, die zumindest zwei konjugierte Doppelbindungen aufweist (im Folgenden als „konjugiertes Dien“ bezeichnet), in Kontakt mit den derart erhaltenen Polymeren gebracht wird,

so dass zwischen den Doppelbindungen $C=X$ der in die Polymerketten eingebauten funktionellen Gruppen $S-C=X$ und den konjugierten Doppelbindungen des konjugierten Diens Hetero-Diels-Alder-Reaktionen bewirkt werden.

EP 2 607 394 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebmassen, bei dem eine kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktion einer Reaktionsvorlage umfassend eines oder mehrere Monomere in Anwesenheit zumindest eines radikalischen Initiators zur Herstellung zumindest eines Polymers durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass

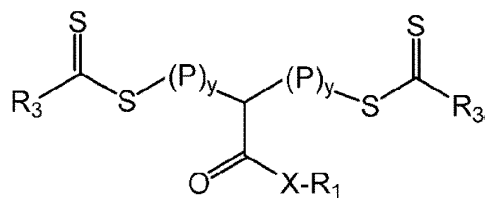
als radikalischer Initiator zumindest ein cyclisches 1,4-Diradikal eingesetzt wird, der mittels einer Cyclisierungsreaktion aus einer Verbindung erzeugt wird, die zumindest zwei ungesättigte C-C-Bindungen aufweist („diradikalbildende Verbindung“),

wobei die Polymerisationsreaktion in Anwesenheit zumindest einer Reglersubstanz ("Polymerisationsregler") durchgeführt wird.

WO 2013/055978 A1 beschreibt acrylische Copolymere, die eine kontrollierte Platzierung besonderer funktioneller Gruppen innerhalb der Polymerstruktur beinhalten. Die Copolymere enthalten mindestens zwei reaktive Segmente und werden über ein kontrolliertes radikalisches Polymerisationsverfahren hergestellt. Die Copolymere sind nutzbar in der Herstellung von Klebmassen und Elastomeren.

WO 2018/118905 A1 beschreibt eine vernetzbare Zusammensetzung, die

- a) ein polymeres Material der Formel



worin

R₁ Wasserstoff, Alkyl, fluoriertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder substituiertes Aralkyl ist;

X Sauerstoff oder -NR₂ ist, wobei R₂ Wasserstoff, Alkyl, fluoriertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder substituiertes Aryl ist;

jedes R₃ ein Alkoxy, fluoriertes Alkoxy oder -N(R₄)₂ ist, wobei jedes R₄ Alkyl oder fluoriertes Alkyl ist oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie beide gebunden sind, einen heterocyclischen Ring bilden;

jedes P ein polymerer Block ist, der ein polymerisiertes Produkt einer ersten Monomerenzusammensetzung umfasst, die mindestens ein Monomer mit einer einzigen ethylenisch ungesättigten Gruppe umfasst;

y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

- b) eine zweite Monomerenzusammensetzung, die mit dem polymeren Material der Formel mischbar ist und ein vernetzendes Monomer umfasst, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist,

umfasst.

WO 2018/178829 A1 beschreibt kontrollierte Radikalinitiatoren, Reaktionsgemische enthaltend diese und verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere; polymere Materialien, die aus diesen Reaktionsgemischen gebildet werden; vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend die polymeren Materialien und aus diesen gebildete vernetzte Zusammensetzungen. Die kontrollierten Radikalinitiatoren sind Bis-dithiocarbamat- und Bis-dithiocarbonat-Verbindungen mit einem einzelnen Kohlenstoffatom zwischen den beiden Dithiocarbamat- oder Dithiocarbonatgruppen.

Es besteht ein anhaltender Bedarf an Verfahren zur Herstellung von Polymeren auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen, die in ökonomischer und ökologischer Hinsicht effizient geführt werden können und zu Polymeren mit einer kontrollierten Architektur führen, die für eine unkomplizierte Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen. Dabei besteht nach wie vor das Problem, dass die Polymerisation am einfachsten in Lösung zu handhaben ist, das Lösemittel aber für die weitere Verarbeitung der Polymere entfernt werden muss. Dies ist regelmäßig, zum Beispiel in der Feed-Vorwärm-Einheit von Aufkonzentrationsextrudern, mit hohen Temperaturen verbunden. Diese bewirken gerade bei mittels kontrollierter Polymerisation hergestellten Polymeren einen thermischen Abbau eingesetzter Reglersubstanzen, was zum einen häufig eine starke Geruchsbelästigung nach sich zieht und zum anderen in Abhängigkeit von der Position der Reglersubstanzen im Polymer auch zu Polymerabbau und zur Änderung der mechanischen Eigenschaften der Polymersysteme führen kann.

Es war eine Aufgabe der Erfindung, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zu vermeiden und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Polymere mit kontrollierter Architektur effizient und ohne die Notwendigkeit einer nachträglichen thermischen Belastung so herstellen lassen, dass die erreichte Polymerarchitektur und die darauf basierenden mechanischen Eigenschaften der Polymere bei deren weiterer Verarbeitung erhalten bleiben.

Es war eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein solches Verfahren anzubieten, das eine hohe Flexibilität für Änderungen der Polymerrezeptur und der angestrebten Polymerarchitektur bietet.

Eine ergänzende Aufgabe der Erfindung war es, die erhaltenen Polymere in effizienter Weise so zur Verfügung zu stellen, dass sie unkompliziert gelagert und transportiert werden können

und trotzdem für eine effiziente Weiterverarbeitung sowohl aus der Schmelze als auch aus Lösung zur Verfügung stehen.

Eine ergänzende Aufgabe der Erfindung war es, derart herstellbare Polymere mit guter Kohäsion und guter Verarbeitbarkeit aus der Schmelze bereitzustellen.

Es war eine weitere ergänzende Aufgabe der Erfindung, Polymere auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen bereitzustellen, die sich besonders gut für Klebeband-Anwendungen eignen.

Ein erster und allgemeiner Gegenstand der Erfindung, mit dem diese Aufgaben gelöst werden, ist ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A;
- b) Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in einer geschlossenen Hülle stattfindet.

Im Folgenden werden Einzelheiten und Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Solche Ausführungsformen, die nachfolgend in irgendeiner Form als bevorzugt bezeichnet sind, werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen mit Merkmalen anderer in irgendeiner Form als bevorzugt bezeichneter Ausführungsformen kombiniert. Ganz besonders bevorzugt sind somit Kombinationen von zwei oder mehr der nachfolgend in irgendeiner Form als besonders bevorzugt bezeichneten Ausführungsformen. Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen, in denen ein in irgendeinem Ausmaß als bevorzugt bezeichnetes Merkmal einer Ausführungsform mit einem oder mehreren weiteren Merkmalen anderer

Ausführungsformen kombiniert wird, die in irgendeinem Ausmaß als bevorzugt bezeichnet werden.

Insoweit nachfolgend für ein Element sowohl spezifische Mengen bzw. Anteile dieses Elementes als auch bevorzugte Ausgestaltungen des Elementes offenbart werden, sind insbesondere auch die spezifischen Mengen bzw. Anteile der bevorzugt ausgestalteten Elemente offenbart. Zudem ist offenbart, dass bei den entsprechenden spezifischen Gesamtmengen bzw. Gesamtanteilen der Elemente zumindest ein Teil der Elemente bevorzugt ausgestaltet sein kann und insbesondere auch, dass bevorzugt ausgestaltete Elemente innerhalb der spezifischen Gesamtmengen oder Gesamtanteile wiederum in den spezifischen Mengen bzw. Anteilen vorliegen können.

Der Begriff „Polymersystem“ bezeichnet erfindungsgemäß sowohl ein einziges Polymer als auch eine Mischung von zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Polymeren. Unter einem „Polymer“ bzw. „einem einzigen Polymer“ wird dabei im Einklang mit dem fachmännischen Verständnis nicht nur ein einziges Makromolekül, sondern auch eine Vielzahl von Makromolekülen verstanden, die ein- und demselben Polymerisationsvorgang entstammen und untereinander eine bestimmte Molmassenverteilung aufweisen.

Das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem liegt in mindestens zwei Phasen vor. Der Fachmann versteht darunter, dass eine Phase reich an einer Komponente des Polymersystems, beispielsweise dem Polymerisat A, ist oder im Wesentlichen aus dieser Komponente besteht und die andere Phase reich an einer anderen Komponente, beispielsweise dem Polymerisat B, ist oder im Wesentlichen aus dieser besteht. Ein Vorliegen geringer Mengen der einen Komponente in der anderen, das einer Ausbildung der Mehrphasigkeit nicht entgegensteht, wird dabei als unbeachtlich angesehen. Sofern das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem mehr als zwei Phasen aufweist, gilt das Vorstehende entsprechend für alle dieser Phasen.

Die Phasentrennung ist besonders bevorzugt derart realisiert, dass diskrete Bereiche („Domänen“), die reich an Polymerisat A oder Polymerisat B sind - also im Wesentlichen aus Polymerisat A oder Polymerisat B gebildet sind -, in einer kontinuierlichen Matrix, die reich an dem jeweils anderen Polymerisat ist – also im Wesentlichen aus dem jeweils anderen Polymerisat gebildet ist -, vorliegen. Ein aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierendes Polymersystem wird insbesondere dann als in mindestens zwei Phasen

vorliegend angesehen, wenn mindestens eines der nachfolgend aufgeführten Kriterien a) – c) erfüllt ist:

- a) In einer Höhenprofil-Auswertung oder einer Auswertung des Young-Modulus einer *atomic force microscopy*-Aufnahme (AFM-Aufnahme) des Polymersystems sind Phasengrenzen zu erkennen.
- b) Es werden aus einer an dem Polymersystem durchgeführten Dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung (DSC-Messung) mindestens zwei voneinander unabhängige Glasübergangstemperaturen erhalten.
- c) Aus einer an dem Polymersystem durchgeführten Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) werden mindestens zwei $\tan \delta$ -Maxima erhalten.

Das in mindestens zwei Phasen vorliegende Polymersystem umfasst erfindungsgemäß auch ein mikrophasensepariertes Polymersystem, also ein Polymersystem, indem die diskontinuierliche Phase in mikroskopisch feiner Verteilung vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst einen Schritt a), in welchem die Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I, die zu insgesamt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung I, ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe umfasst, zu einem Polymerisat A erfolgt.

Bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung I ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu mindestens 85 Gew.-%, stärker bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 98 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung I ausschließlich ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe.

Die Polymerisation des Schritts a) kann grundsätzlich auf beliebige Art und Weise erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie in einem Reaktor, insbesondere in einem Reaktor, der für die

Verarbeitung hochviskoser Massen ausgelegt ist, oder in einer geschlossenen Hülle; stärker bevorzugt erfolgt sie in einem Planetenmischer oder in einer geschlossenen Hülle.

Ebenfalls bevorzugt erfolgt die Polymerisation des Schritts a) in Abwesenheit von Lösungsmittel. Lösungsmittelkonzentrationen in Kleinstbereichen, z.B. resultierend aus Produktionsrückständen oder im Bereich der Allgegenwartskonzentration liegend, werden dabei als unbeachtlich angesehen.

Das aus der Polymerisation des Schritts a) resultierende Polymerisat A ist bevorzugt ein Polymerblock, von dem ausgehend bzw. an den mindestens ein weiterer, davon unterscheidbarer weiterer Polymerblock anpolymerisiert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst einen Schritt b), in welchem in Gegenwart des Polymerisats A die Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II, die zu insgesamt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung I, ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe umfasst, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B erfolgt.

Bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung II ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu mindestens 85 Gew.-%, stärker bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 98 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Monomerenzusammensetzung II ausschließlich ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe.

Die Polymerisation des Schritts b) findet erfindungsgemäß in einer geschlossenen Hülle statt. Darunter wird ein grundsätzlich beliebiges, in seiner Ausgestaltung dem Ablauf der Polymerisation nicht entgegenstehendes und die zu polymerisierende bzw. in Polymerisation befindliche Zusammensetzung räumlich begrenzendes und diese vollständig umgebendes System verstanden, das den Durchtritt zumindest von Luft, Wasser und den eingeschlossenen

Monomeren zumindest begrenzt, bevorzugt verhindert. Bevorzugt ist die geschlossene Hülle elastisch.

Das Material der geschlossenen Hülle ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien, Ionomerfolien und Gemischen davon; stärker bevorzugt ist es ausgewählt aus Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und Gemischen davon. Die Dicke des Materials der geschlossenen Hülle beträgt bevorzugt 30 bis 100 μm , stärker bevorzugt 35 bis 70 μm , insbesondere 40 bis 60 μm . Die Dicke einer mit den zu polymerisierenden Materialien befüllten geschlossenen Hülle beträgt bevorzugt 2 bis 22 mm, stärker bevorzugt 5 bis 21 mm, insbesondere 7 bis 20 mm. Die genannten Materialien sind unkritisch für eine Initiierung der Polymerisation mittels UV-Strahlung.

Die Herstellung der geschlossenen Hülle erfolgt beispielsweise, indem zwei Folienbahnen übereinandergelegt und an den Längsseiten sowie der untersten Seitenkante heißgesiegelt werden. Mit einer Flüssigform-, Füll- und Verschleißmaschine wird dann die Monomermischung eingefüllt. Anschließend wird durch den Flüssigkeitsspiegel hindurch abschnittsweise versiegelt, so dass sich mehrere befüllte geschlossene Hüllen ergeben, die dann voneinander getrennt werden.

Bevorzugt erfolgt die Polymerisation des Schritts b) in Abwesenheit von Lösungsmittel. Lösungsmittelkonzentrationen in Kleinstbereichen, z.B. resultierend aus Produktionsrückständen oder im Bereich der Allgegenwartskonzentration liegend, werden dabei als unbeachtlich angesehen. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren insgesamt in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt b) das Polymerisat A in der Monomerenzusammensetzung II gelöst. Dies kann prinzipiell auf jede dem Fachmann bekannte Weise geschehen, beispielsweise durch Einrühren des Polymerisats A in die Monomerenzusammensetzung II. Sofern die Polymerisation des Schritts a) in einer geschlossenen Hülle stattgefunden hat und das Polymerisat A somit in der geschlossenen Hülle vorliegt, wird das Hüllenmaterial

- zumindest soweit – bevorzugt mechanisch - zerstört, dass das Polymerisat A entnommen und in die Monomerenzusammensetzung II eingebracht werden kann, und
- anschließend von dem Polymerisat A oder dem Gemisch aus Polymerisat A und Monomerenzusammensetzung II abgetrennt.

Es versteht sich von selbst, dass in diesem Zusammenhang die Monomerenzusammensetzung II nicht als Lösungsmittel im vorstehenden Sinne aufzufassen ist und somit nicht unter das Merkmal „in Abwesenheit von Lösungsmitteln“ fällt.

Bevorzugt wird, sofern die Polymerisation des Schritts a) in einer geschlossenen Hülle stattgefunden hat und das Polymerisat A somit in der geschlossenen Hülle vorliegt,

- die geschlossene Hülle mit dem darin enthaltenen Polymerisat A in eine Mischapparatur, stärker bevorzugt in einen Knetter, eingebracht; wobei die Mischapparatur die Monomerenzusammensetzung II bereits enthält oder die Monomerenzusammensetzung II anschließend in die Mischapparatur eingebracht wird;
- das Polymerisat A unter Zerstörung der geschlossenen Hülle mit der Monomerenzusammensetzung II in Kontakt gebracht, stärker bevorzugt in der Monomerenzusammensetzung II gelöst;
- das Hüllenmaterial mittels einer Filtration von dem Gemisch aus Polymerisat A und Monomerenzusammensetzung II abgetrennt; und
- das Gemisch aus Polymerisat A und Monomerenzusammensetzung II in eine weitere geschlossene Hülle eingebracht.

Bevorzugt ist zumindest die Polymerisation in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Unter einer „kontrollierten Polymerisation“ wird eine Polymerisation verstanden, die zumindest eine Kontrolle der Längen der entstehenden Polymerisate bzw. der entstehenden Polymerblöcke und der Polymerarchitektur erlaubt. Kontrollierte radikalische Polymerisationen sind zum Beispiel die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), die Nitroxid/TEMPO- kontrollierte Polymerisation und der RAFT-Prozess.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist zumindest die Polymerisation in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine RAFT-Polymerisation. „RAFT-Polymerisation“ steht für „reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization“. Darunter wird eine Polymerisation verstanden, bei der die Kontrolle der Reaktion durch reversible Kettenübertragungsreaktionen erreicht wird. Dabei addiert eine aktive, wachsende Radikalkette an eine spezielle Reglersubstanz, das so genannte RAFT-Agens, das bereits mit einer weiteren Kette verbunden ist und somit als höhermolekulares RAFT-Agens (Makro-

RAFT-Agens) vorliegt. Durch die Addition der aktiven Radikalkette entsteht ein Intermediat, das aufgrund seiner Struktur die Möglichkeit hat, zu verschiedenen Seiten hin zu fragmentieren. Aus diesem Vorgang entstehen wieder ein Makro-RAFT-Agens und eine zur Propagation zur Verfügung stehende, aktive Radikalkette, wobei letztere nicht der vorherigen aktiven Radikalkette entsprechen muss. Auf diese Weise wird die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt, so dass eine enge Molmassenverteilung resultiert.

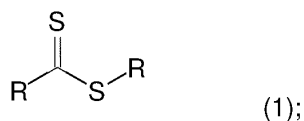
Bevorzugt ist in dieser Ausführungsform auch die Polymerisation des Schritts a) eine kontrollierte radikalische Polymerisation, besonders bevorzugt eine RAFT-Polymerisation.

Unabhängig von der konkreten Ausführungsform ist die Polymerisation des Schritts a) bevorzugt eine radikalische Polymerisation, wird also durch eine Radikale bildende Substanz initiiert und erfolgt dann über ein sich durch Monomeraddition fortpflanzendes Radikal. Die Radikalbildung und damit die Polymerisation wird in Schritt a) bevorzugt durch Strahlung initiiert, besonders bevorzugt durch UV-Strahlung. Auch in Schritt b) wird die Radikalbildung und damit die Polymerisation bevorzugt durch Strahlung initiiert, besonders bevorzugt durch UV-Strahlung.

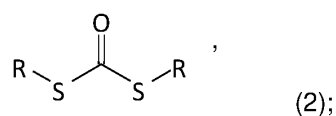
Dem Vorstehenden entsprechend wird bevorzugt zumindest die Polymerisation in Schritt b) in Gegenwart zumindest einer Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz -S-C(=X)- durchgeführt, worin X für S, O oder NR' steht, wobei R' für einen organischen Rest steht. Stärker bevorzugt wird auch die Polymerisation in Schritt a) in Gegenwart einer derartigen Reglersubstanz durchgeführt.

Die Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz -S-C(=X)- ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

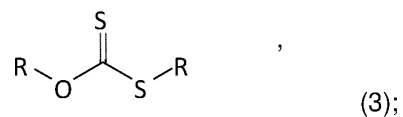
Dithioestern, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (1)



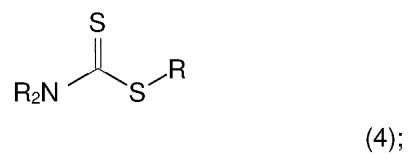
Dithiocarbonaten, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (2)



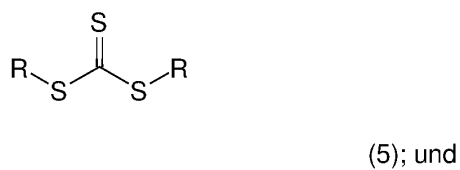
Xanthaten, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (3)



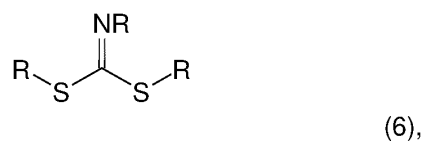
Dithiocarbamaten, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (4)



Trithiocarbonaten, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (5)



Imido-Dithio-Carbonaten, also Verbindungen der allgemeinen Struktur (6)



wobei in den allgemeinen Strukturen (1) bis (6) die Substituenten R unabhängig voneinander jeweils für einen organischen oder anorganischen, bevorzugt für einen organischen Rest stehen. Insbesondere umfasst zumindest ein Substituent R in den allgemeinen Strukturen (1) bis (6) eine im Rahmen der Polymerisation im betreffenden Schritt gebildete Polymerkette.

Besonders bevorzugt ist die Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(=X)-$ ausgewählt aus Trithiocarbonaten und Xanthaten; im vorstehenden Sinne also bevorzugt aus Verbindungen gemäß den allgemeinen Strukturen (3) und (5).

Ganz besonders bevorzugt ist die Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(X)-$ in ihrem ursprünglichen Zustand, also noch ohne umfasste wachsende Polymerketten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dibenzyltrithiocarbonat, O-Ethyl-S-(1-methyloxycarbonyl)ethylxanthat, 1,4-Phenylbis(methylen)didodecyltricarbonotrithioat, 2,2'-[Carbonothioylbis(thio)]bis[2-methylpropansäure] und 4-Cyano-4-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)pentansäure.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zumindest die Polymerisation in Schritt b) in Gegenwart zumindest einer Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(=X)-$, worin X für S, O oder NR' steht, wobei R' für einen organischen Rest steht, durchgeführt und durch zumindest einen neben der zumindest einen Reglersubstanz vorliegenden, Radikale bildenden Photoinitiator initiiert. Unter einem „Photoinitiator“ wird eine Substanz verstanden, die unter dem Einfluss von Licht bestimmter Wellenlängen, üblicherweise zumindest unter der Einwirkung von UV-Strahlung, gegebenenfalls auch von UV-Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (ca. 300 – 500 nm), radikalische Spezies bildet. Der zumindest eine Radikale bildende Photoinitiator ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und 2,2-Dimethoxy-2-acetophenon.

Bevorzugt wird auch die Polymerisation in Schritt a) in Gegenwart zumindest einer Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(=X)-$, worin X für S, O oder NR' steht, wobei R' für einen organischen Rest steht, durchgeführt und durch zumindest einen neben der zumindest einen Reglersubstanz vorliegenden, Radikale bildenden Photoinitiator initiiert.

Es ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens allerdings auch möglich, dass die Polymerisation in einem oder beiden der Schritte a) und b) in Gegenwart zumindest einer Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(=X)-$, worin X für S, O oder NR' steht, wobei R' für einen organischen Rest steht, durchgeführt wird und die Reglersubstanz selbst als Polymerisationsinitiator fungiert. In diesem Fall kann die Polymerisation ohne einen weiteren Initiator ausgelöst werden und insgesamt ohne den Einsatz eines weiteren Polymerisationsinitiators durchgeführt werden. Dem Fachmann sind derartige Reglersubstanzen auch unter der Bezeichnung „Iniferter“ bekannt, da sie die Funktionen eines

Initiators, Transfer-Agens und Terminators auf sich vereinen. Unter diesem Aspekt ist die Reglersubstanz bevorzugt ein Trithiocarbonat.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die folgenden Schritte:

- a) UV-initiierte, radikalische Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A;
- b) UV-initiierte, radikalische Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in einer geschlossenen Hülle stattfindet.

Nochmals stärker bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die folgenden Schritte:

- a) UV-initiierte RAFT-Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A;
- b) UV-initiierte, radikalische Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I

unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;

dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in einer geschlossenen Hülle stattfindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll in einem in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystem resultieren. Zudem war es ein Ziel der Erfindung, das zwei- oder mehrphasige Polymersystem mit möglichst hoher Kohäsion zur Verfügung zu stellen. Daher erschien es wichtig, in der Auswahl der in den beiden Polymerisationsschritten verwendeten Monomere diese und ggf. weitere Eigenschaften des finalen Polymersystems anzulegen.

Vor diesem Hintergrund umfasst in einer Ausführungsform der Erfindung eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere mit einer Glasübergangstemperatur des betreffenden Homopolymers von ≤ 0 °C, stärker bevorzugt von ≤ -10 °C, insbesondere von ≤ -20 °C; und die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere mit einer Glasübergangstemperatur des betreffenden Homopolymers von ≥ 50 °C, stärker bevorzugt von ≥ 75 °C, insbesondere von ≥ 100 °C.

In einer Weiterführung dieser Ausführungsform umfasst bevorzugt eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Heptylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, iso-Nonylacrylat, n-Decylacrylat, iso-Decylacrylat, 2-[[[(Butylamino)carbonyl]oxy]ethylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, Phenoxyethylacrylat, iso-Stearylacrylat, Docosylacrylat, und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethylacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Benzylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 4-[(6-Acryloyloxy)hexyloxy]4'-cyanobiphenyl, N-Succinimidylacrylat, 1-Ethylcyclopentylacrylat, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, Acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Diacetoneacrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-Phenylacrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Glycerolformalmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 9-Anthrylmethylmethacrylat, 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat, 2-(Acetoacetyloxy)ethylmethacrylat, 2-Isopropyl-2-methacryloyloxyadamantan, iso-Propylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Methacryloyloxy-2-methyladamantan, 2-Morpholinoethylmethacrylat, Phenylmethacrylat, N-Succinimidylmethacrylat, 2-(tert-Butylamino)ethylmethacrylat, 2-Cyclohexylpropan-2-ylmethacrylat, 1-Adamantylmethacrylat, 1-Methylcyclopentylmethacrylat, 3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, Methacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, N-Vinylimidazol, Vinylmethyloxazolidinon und N-Vinyl-N-methylacetamid.

Stärker bevorzugt umfasst eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Octylacrylat, n-Decylacrylat, iso-Decylacrylat und Laurylacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Benzylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid und Dimethylacrylamid.

In einer nochmaligen Weiterentwicklung dieser Ausführungsform umfasst bevorzugt eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker

bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, iso-Nonylacrylat, n-Decylacrylat, iso-Decylacrylat, , 2-[[[(Butylamino)carbonyl]oxy]ethylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, , Phenoxyethylacrylat, iso-Stearylacrylat, Docosylacrylat, und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethylacrylat;

zu insgesamt maximal 35 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt maximal 25 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt maximal 20 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Methylmethacrylat, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, 4-tert-Butylcyclohexylacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Cyclohexylacrylat;

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere funktionalisierte Monomere; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Benzylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, Cyclohexylacrylat, , 4-[(6-Acryloyloxy)hexyloxy]4'-cyanobiphenyl, N-Succinimidylacrylat, 1-Ethylcyclopentylacrylat, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, Dimethylacrylamid, Diethylacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, , N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, Diacetoneacrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-Phenylacrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Diethylamino)ethyl]acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Glycerolformalmethacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, , Phenoxyethylmethacrylat, 9-Anthrylmethylmethacrylat, 2-Ethyl-2-adamantylmethacrylat, 2-(Acetoacetyloxy)ethylmethacrylat, 2-Isopropyl-2-methacryloyloxyadamantan, iso-Propylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Methacryloyloxy-2-methyladamantan, 2-Morpholinoethylmethacrylat, Phenylmethacrylat, N-Succinimidylmethacrylat, 2-(tert-Butylamino)ethylmethacrylat, 2-Cyclohexylpropan-2-yl-methacrylat, 1-Adamantylmethacrylat, 1-Methylcyclopentylmethacrylat, 3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-tert-Butylmethacrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, , N-Phenylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, N-Vinylimidazol, Vinylmethoxyloxazolidinon und N-Vinyl-N-methylacetamid; sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere funktionalisierte Monomere,

wobei die funktionalisierten Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Acryloyloxy-3-hydroxyadamantan, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylmethacrylat, 4-Hydroxyethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acryloyloxyethylsuccinat, Methacryloyloxyethylsuccinat, Sulfoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethylether, 4-Hydroxybutylacrylateglycidylether, 4-Hydroxybutylmethacrylateglycidylether, Isocyanatoethylacrylat, Isocyanatoethylmethacrylat, 2-[2-(Methacryloyloxy)ethoxy]ethylisocyanat, 2-[2-(Acryloyloxy)ethoxy]ethylisocyanat und α,α -Dimethyl-m-Isopropenylbenzylisocyanat.

Insbesondere umfasst eine der Monomerenzusammensetzungen I und II zu insgesamt mindestens 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 75 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, iso-Amylacrylat, n-Heptylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, n-Octylacrylat, n-Decylacrylat und iso-Decylacrylat;

zu insgesamt maximal 35 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt maximal 25 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt maximal 20 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, Methylmethacrylat, Dimethylacrylamid sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylate, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethylether, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; und

die jeweils andere der Monomerenzusammensetzungen I und II umfasst zu insgesamt mindestens 60 Gew.-%, stärker bevorzugt zu insgesamt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacrylat, Norbornylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Benzylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid und Dimethylacrylamid; sowie

zu insgesamt maximal 10 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethacrylat, 3,4-Epoxycyclohexylmethylmethacrylat, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

In einer speziellen Ausprägung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest die Monomerenzusammensetzung II frei von Methylmethacrylat; stärker bevorzugt ist sie frei von Methacrylsäureestern und Methacrylamiden; insbesondere ist sie frei von jeglichen Methacryl-Verbindungen.

Bevorzugt ist auch die Monomerenzusammensetzung I frei von Methylmethacrylat; stärker bevorzugt ist sie frei von Methacrylsäureestern und Methacrylamiden; insbesondere ist sie frei von jeglichen Methacryl-Verbindungen.

Wie sich gezeigt hat, wirkt sich der Ausschluss der genannten Verbindungen vorteilhaft auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein in mindestens zwei Phasen und in einer geschlossenen Hülle vorliegendes Polymersystem, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Bevorzugt ist das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem ein Blockcopolymer. Die Polymerblöcke dieses Blockcopolymers werden bevorzugt von den Polymerisaten A und B gebildet. Stärker bevorzugt ist das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem ein Triblockcopolymer, insbesondere ein Triblockcopolymer der Form ABA oder BAB, worin A und B für die Polymerisate A und B stehen.

Ebenfalls bevorzugt ist das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Polymersystem ein Elastomer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymersystems als zumindest eine Polymerkomponente in einem Extrusionsverfahren zur Herstellung einer Klebmasse, insbesondere einer Haftklebmasse.

Eine Haftklebmasse ist in Übereinstimmung mit dem fachmännischen Verständnis eine Klebmasse, die über haftklebrige Eigenschaften verfügt, d.h. über die Eigenschaft, bereits unter relativ schwachem Andruck eine dauerhafte Verbindung zu einem Haftgrund einzugehen. Entsprechende Klebmassen bzw. Haftklebebänder sind in der Regel schon bei Raumtemperatur permanent eigenklebrig, was bedeutet, dass sie eine gewisse Viskosität und Anfassklebrigkeit aufweisen, sodass sie die Oberfläche eines Untergrunds bereits bei geringem Andruck benetzen. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird häufig davon ausgegangen, dass eine Haftklebmasse als extrem hochviskose Flüssigkeit mit einem elastischen Anteil betrachtet werden kann, die demzufolge charakteristische viskoelastische Eigenschaften aufweist, die zu der vorstehend beschriebenen dauerhaften Eigenklebrigkeit und Haftklebefähigkeit führen. Man geht davon aus, dass es bei Haftklebmassen bei mechanischer Deformation sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Der anteilige viskose Fluss dient dabei zur Erzielung von Adhäsion, während die anteiligen elastischen Rückstellkräfte insbesondere zur Erzielung von Kohäsion notwendig sind. Die Zusammenhänge zwischen der Rheologie und der Haftklebrigkeit sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in „Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology“, Third Edition, (1999), Seiten 153 bis 203, beschrieben. Zur Charakterisierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil werden üblicherweise der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G'') herangezogen, die mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA), beispielsweise unter Verwendung eines Rheometers, ermittelt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Klebmasse vorzugsweise dann als haftklebrig und somit als Haftklebmasse verstanden, wenn bei einer Temperatur von 23 °C im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec G' und G'' jeweils zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis 10^7 Pa liegen.

Zur Herstellung einer Klebmasse, insbesondere einer Haftklebmasse, in einem Extrusionsverfahren wird das in der geschlossenen Hülle vorliegende, erfindungsgemäße Polymersystem im Extruder auf eine Temperatur erwärmt, bei der das Hüllenmaterial aufschmilzt und somit homogen in das Polymersystem eingearbeitet werden kann. Wie sich gezeigt hat, liegt der Einfluss des Hüllenmaterials auf die Eigenschaften der mit dem erfindungsgemäßen Polymersystem hergestellten Klebmassen unterhalb der Grenze technischer Relevanz. Das Polymersystem wird so weit erwärmt, dass es verformbar, insbesondere fließfähig ist. Wie festgestellt wurde, weisen die speziellen Polymersysteme der vorliegenden Erfindung häufig niedrigere Viskositäten und damit eine bessere Verformbarkeit und Fließfähigkeit auf als herkömmliche, zur Herstellung insbesondere von Haftklebmassen verwendete Polymere. Das erfindungsgemäße Polymersystem kann somit im Extruder unter

dem Einfluss von Wärme und Scherung, gegebenenfalls auch unter Einarbeitung weiterer Komponenten, zu einer Klebmasse verarbeitet und schließlich ausgeformt werden. Die dabei üblicherweise verwendeten Temperaturen führen nicht zur Zersetzung der in die Polymergerüste eingegliederten Reglersubstanzen und somit auch nicht zu Polymerabbau. Es ist ein wesentlicher Vorteil der Erfindung, dass vor einer Verarbeitung der Polymersysteme im Extruder keine Entfernung von Lösemitteln durchgeführt werden muss, bei der es regelmäßig zu den gerade beschriebenen Abbauvorgängen kommt.

In dem Extruder können auch noch weitere Prozessschritte wie das Mischen mit Additiven, Filtration oder Entgasung erfolgen. Das Ausformen der so erhaltenen Klebmasse, insbesondere der Haftklebmasse, zu einer gewünschten Schichtform kann zum Beispiel mittels eines Kalanders auf einen Träger oder einen Releaseliner erfolgen.

Im Zuge der Verarbeitung des Polymersystems zu einer Klebmasse, insbesondere Haftklebmasse, kann das Polymersystem mit weiteren Komponenten gemischt werden. Diese weiteren Komponenten können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus weiteren Polymeren; klebkraftverstärkenden Harzen; Füllstoffen, beispielsweise elektrisch leitfähigen Füllmaterialien, thermisch leitfähigen Füllmaterialien und dergleichen; Flammenschutzmitteln, beispielsweise Ammoniumpolyphosphat und dessen Derivaten; Schäumungsmitteln; Alterungsschutzmitteln; Lichtschutzmitteln; Weichmachern und Compoundierungspartikeln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Haftklebmasse, umfassend ein erfindungsgemäßes Polymersystem, wobei das Polymersystem nicht mehr in der geschlossenen Hülle vorliegt und die Zusammensetzung frei von Vernetzern ist. Es ist ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass erfindungsgemäß hergestellte Polymersysteme häufig bereits aus sich heraus eine derartige Kohäsion aufweisen, dass sie ohne die Notwendigkeit einer weitergehenden Vernetzung als Basis für Haftklebmassen dienen können. Sie unterscheiden sich somit von herkömmlichen zur Herstellung von Haftklebmassen verwendeten Polymersystemen auf Basis von Monomeren mit funktionalisierten Vinylgruppen, die in der Regel mittels energiereicher Strahlung oder thermisch vernetzt werden, um einen hinreichenden Kohäsionsaufbau zu bewirken.

Beispiele

Mess- und Testmethoden:

Methode 1 – Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Polymeren

Die statische Glasübergangstemperatur der Polymere wurde mittels Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Dazu wurden 5 mg einer unbehandelten Probe des betreffenden Polymers in ein Aluminiumtiegelchen (Volumen 25 μl) eingewogen und mit einem gelochten Deckel verschlossen. Zur Messung wurde ein DSC 204 F1 der Firma Netzsch verwendet. Es wurde zwecks Inertisierung unter Stickstoff gearbeitet. Die Probe wurde zunächst auf $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, dann mit einer Heizrate von 10 K/min bis $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und erneut auf $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Die sich anschließende zweite Heizkurve wurde erneut bei 10 K/min gefahren und die Änderung der Wärmekapazität aufgenommen. Glasübergänge werden dabei als Stufen im Thermogramm (Wärmefluss-Temperatur-Diagramm, siehe Figur 1) erkannt.

Die Glasübergangstemperatur T_g wird folgendermaßen erhalten (siehe Figur 1):

Der jeweils linear verlaufende Bereich der Messkurve vor und nach der Stufe wird in Richtung steigender (Bereich vor der Stufe) bzw. fallender (Bereich nach der Stufe) Temperaturen verlängert (Verlängerungsgeraden ① und ②). Im Bereich der Stufe wird eine Ausgleichsgerade ⑤ parallel zur Ordinate so gelegt, dass sie die beiden Verlängerungslinien schneidet, und zwar so, dass zwei Flächen ③ und ④ (zwischen der jeweils einen Verlängerungslinie, der Ausgleichsgeraden und der Messkurve) gleichen Inhalts entstehen. Der Schnittpunkt der so positionierten Ausgleichsgeraden mit der Messkurve ergibt die Glasübergangstemperatur.

Methode 2 – Bestimmung der Molmassen

Die Angaben der gewichtsmittleren Molmasse M_w in dieser Schrift beziehen sich auf die an sich bekannte Bestimmung per Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Bestimmung erfolgt an 100 μl klarfiltrierter Probe (Probenkonzentration 3 g/l). Als Eluent wird Tetrahydrofuran eingesetzt. Die Messung erfolgt bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Als Vorsäule wird eine Säule Typ PSS-SDV, 5 μm , $10^3\text{ \AA}$, 8,0 mm * 50 mm (Angaben hier und im Folgenden in der Reihenfolge: Typ, Partikelgröße, Innendurchmesser * Länge; 1 $\text{\AA} = 10^{-10}$

m) verwendet. Zur Auftrennung wird eine Kombination der Säulen des Typs PSS SDV, 5 μm , $10^3 \text{ \AA}$ sowie $10^5 \text{ \AA}$ und $10^6 \text{ \AA}$ mit jeweils 8,0 mm * 300 mm eingesetzt (Säulen der Firma Agilent; Detektion mittels Differentialrefraktometer PSS SECcurity²). Die Durchflussmenge beträgt 1,0 ml pro Minute. Die Kalibrierung wird mittels des kommerziell verfügbaren ReadyCal-Kit Poly(styrene) high der Firma Agilent durchgeführt. Diese wird anhand der Mark-Houwink-Parameter K und alpha universell in Polymethylmethacrylat (PMMA) umgerechnet, so dass die Angabe der Daten in PMMA-Massenäquivalenten erfolgt.

Die Polydispersität (PDI) wird in dem Fachmann bekannter Weise als Quotient aus gewichtsmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse ermittelt.

Methode 3 - Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

G' und G'' werden mit Hilfe eines Rheometers ermittelt. Das zu untersuchende Material wird dabei in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet.

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

$$\tan \delta = G''/G'.$$

Gerät: deformationsgesteuertes Rheometer (ARES), Platte-Platte, $\varnothing$ 25 mm

Deformation: 1 %

Frequenz: 10 rad/s.

Methode 4 - Ermittlung der statischen Scherfestigkeit (Scherstandzeit)

Die Scherfestigkeit ist ein Maß für die innere Festigkeit der Klebmasse und wurde im so genannten statischen Schertest folgendermaßen geprüft:

Die Prüfung erfolgte bei Normklima (23 °C, 50 % relative Feuchte) unter Verwendung eines Gewichtes von 1 kg. Ein 1,3 cm breiter Streifen des Musters (50 µm Polymerschicht auf 36 µm geätzter PET-Folie) wurde auf einem polierten Stahlplättchen auf einer Länge von 2 cm durch Überrollen mit einer 2 kg-Rolle (je zweimal hin und zurück) verklebt. Die Plättchen wurden für 30 min unter Testbedingungen, aber ohne Last äquilibriert. Dann wurde das Testgewicht (1 kg) angehängt, so dass eine Scherbeanspruchung parallel zur Verklebungsfläche entstand, und die Zeit gemessen, bis die Verklebung versagte. Das Messergebnis wird in Minuten angegeben. Es wird der Median aus drei Einzelmessungen angegeben.

Vorbereitung des Hüllen-Materials:

Zwei Blätter einer Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Folie (5 % VA) wurden übereinandergelegt und an drei der vier Seitenkanten heißgesiegelt, so dass ein rechteckiger Beutel mit einer Breite von 10 cm und einer Länge von 20 cm entstand.

Beispiel 1, Schritt a) – Polymerisat 1A

Für die Herstellung des Polymerisats 1A wurden 120 g eines Reaktionsgemisches bestehend aus 99,2 Gew.-% IBOA (iso-Bornylacrylat), 0,5 Gew.-% DBTTC (Dibenzyltrithiocarbonat) und 0,3 Gew.-% Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon) auf einer Flüssigform-, Füll- und Verschleißmaschine in den wie vorstehend hergestellten Beutel gefüllt. Die Reaktionsmischung wurde durch 30minütiges Durchleiten von Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde der Beutel oben in Querrichtung versiegelt. Die Dicke des befüllten Beutels betrug 8 mm.

Der Beutel wurde so in ein Wasserbad, welches auf 20 °C temperiert war, gelegt, dass er komplett von Wasser umgeben war. Ober- und unterseitig wurde jeweils eine UV-Lampe des Typs Heraeus Semray UV2000 LED 365 nm in einem Abstand von 23 cm platziert. Es wurde für 10 min mit einer aus der beschriebenen Anordnung resultierenden Intensität von 10 mW/cm² bestrahlt.

Die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 1A sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 1, Schritt b) – Polymerisat 1B

Das Polymerisat 1A aus Schritt a) wurde mechanisch vom Beutelmateriale getrennt. Anschließend wurden 17 Gew.-% des Polymerisats 1A in 83 Gew.-% n-Butylacrylat gelöst. Das so entstandene Reaktionsgemisch wurde in einen weiteren, wie oben beschrieben hergestellten Beutel gefüllt und 30 min mittels Stickstoffdurchleitung inertisiert. Der Beutel wurde am oberen Ende durch das Monomer versiegelt.

Der Beutelinhalt wurde in gleicher Weise wie in Schritt a) bestrahlt.

Die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 1B sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2, Schritt a) – Polymerisat 2A

Für die Herstellung des Polymerisats 2A wurden 120 g eines Reaktionsgemisches bestehend aus 99,2 Gew.-% nBA (n-Butylacrylat), 0,5 Gew.-% BM1812®; (Phenylbis(methylen)didodecyldicarbonotrithioat) und 0,3 Gew.-% Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon) in einen wie vorstehend hergestellten Beutel gefüllt. Die Reaktionsmischung wurde durch 30minütiges Durchleiten von Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde der Beutel oben in Querrichtung versiegelt.

Der Beutelinhalt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1, Schritt a) bestrahlt.

Die Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 2A sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2, Schritt b) – Polymerisat 2B

Das Polymerisat 2A wurde mechanisch vom Beutelmateriale getrennt. Anschließend wurden 83 Gew.-% des Polymerisats 2A in 17 Gew.-% IBOA (iso-Bornylacrylat) gelöst. Das so entstandene Reaktionsgemisch wurde in einen weiteren, wie oben beschrieben hergestellten Beutel gefüllt und 30 min mittels Stickstoffdurchleitung inertisiert. Der Beutel wurde am oberen Ende versiegelt.

Der Beutelinhalt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1, Schritt a) bestrahlt.

Die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 2B sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3, Schritt b) – Polymerisat 3B

Das Polymerisat A aus Beispiel 1, Schritt a) wurde mechanisch vom Beutelmateriale getrennt. Anschließend wurden 25 Gew.-% dieses Polymerisats in 75 Gew.-% LA1214F® (Mischung aus Laurylacrylat und Myristylacrylat) gelöst. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde in einen weiteren, wie oben beschrieben hergestellten Beutel gefüllt und 30 min mittels Stickstoffdurchleitung inertisiert. Der Beutel wurde am oberen Ende versiegelt.

Der Beutelinhalt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1, Schritt a) bestrahlt.

Die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 3B sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Für die Herstellung des Polymerisats 4 wurden 120 g eines Reaktionsgemisches bestehend aus 82,2 Gew.-% nBA (n-Butylacrylat), 17 Gew.-% iBOA (iso-Bornylacrylat), 0,11 Gew.-% DBTTC (Dibenzyltrithiocarbonat) und 0,3 Gew.-% Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon) in einen wie vorstehend hergestellten Beutel gefüllt. Die Reaktionsmischung wurde durch 30minütiges Durchleiten von Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde der Beutel oben in Querrichtung versiegelt.

Der Beutelinhalt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1, Schritt a) bestrahlt.

Die Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PDI) des hergestellten Polymerisats 4 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Gewichtsmittlere Molmasse, Polydispersität und Scherstandzeit der Polymerisate

Polymerisat	M_w [g/mol]	PDI	Scherstandzeit [min]
1A	52.700	2,4	
1B	299.000	2,5	> 10.000
2A	146.000	1,7	
2B	271.000	2,7	> 10.000
3B	594.000	5,6	
4	271.000	1,6	< 5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems, umfassend die Schritte:
 - a) Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung I umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe zu einem Polymerisat A; und
 - b) Polymerisation einer Monomerenzusammensetzung II umfassend zu insgesamt mindestens 80 Gew.-% ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäureestern, Methacrylamiden und Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Vinylgruppe, wobei sich die Monomerenzusammensetzung II in mindestens 50 Gew.-% ihrer Monomere von denen der Monomerenzusammensetzung I unterscheidet, in Gegenwart des Polymerisats A zu einem Polymerisat B unter Erhalt eines in mindestens zwei Phasen vorliegenden Polymersystems umfassend die Polymerisate A und B;dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in einer geschlossenen Hülle stattfindet.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Polymerisation in Schritt b) eine kontrollierte radikalische Polymerisation ist.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Polymerisation in Schritt b) in Gegenwart zumindest einer Reglersubstanz enthaltend zumindest eine Sequenz $-S-C(=X)-$ durchgeführt wird, worin X für S, O oder NR' steht, wobei R' für einen organischen Rest steht.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reglersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trithiocarbonaten und Xanthaten.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material der geschlossenen Hülle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien und Ionomerfolien.

6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) das Polymerisat A in der Monomerenzusammensetzung II gelöst wird.
7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Schritts b) in Abwesenheit von Lösungsmittel erfolgt.
8. In mindestens zwei Phasen und in einer geschlossenen Hülle vorliegendes Polymersystem, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.
9. Polymersystem gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersystem ein Blockcopolymer ist.
10. Polymersystem gemäß einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersystem ein Elastomer ist.
11. Verwendung eines Polymersystems gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 als zumindest eine Polymerkomponente in einem Extrusionsverfahren zur Herstellung einer Klebmasse.
12. Zusammensetzung zur Herstellung einer Haftklebmasse, umfassend ein Polymersystem gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei das Polymersystem nicht mehr in der geschlossenen Hülle vorliegt und die Zusammensetzung frei von Vernetzern ist.