

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/20647 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 3/24**, [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). **ZÖLLNER, Stephan** [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE). **TOM WÖRDEN, Kai** [DE/DE]; Stegerwaldstr. 27, Zi.-Nr. 45, 48565 Steinfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09555
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 2001 (18.08.2001)
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **TESA AG**; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 44 374.5 8. September 2000 (08.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TESA AG** [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE).
- Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUSEMANN, Marc**

(54) Title: METHOD FOR CROSS-LINKING POLYACRYLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON POLYACRYLATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing cross-linked polyacrylates, wherein a polymer is produced by copolymerising an acrylate-based monomer mixture and the polymer is cross-linked by means of UV radiation. The invention is characterised in that up to 10 wt % of the copolymerisable monomers comprise one or more epoxy groups and/or one or more hydroxy groups which are incorporated into the polymer during copolymerisation. At least one photocation generator and one or more di- or multifunctional epoxides and/or alcohols are added to the polymers before cross-linking occurs.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate, bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymers hervorgerufen wird, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder Alkohole zugesetzt werden.



WO 02/20647 A1

5

Beschreibung

Verfahren zur Vernetzung von Polyacrylaten

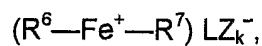
10 Die Erfindung betrifft die Vernetzung von haftklebrigen Polyacrylathotmelts mit di- oder multifunktionellen Epoxiden bzw. mit di- oder multifunktionellen Alkoholen.

Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind
15 Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebebänder eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer
20 höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses
25 Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Zur Vernetzung stehen prinzipiell 2 Methoden zur Verfügung, da die thermische Vernetzung von Acrylathafschmelzklebern sich nur über Umwege realisieren läßt. Die Elektronenstrahlvernetzung bietet den Vorteil, daß relativ hohe Masseaufträge noch vernetzt werden können. Der Nachteil ist die uneffiziente Vernetzung,
30 da keine reaktiven Gruppen, wie z.B. Doppelbindungen, vorhanden sind. Daher ist die Qualität der Elektronenstrahl-Vernetzung von Polyacrylaten immer relativ schlecht.

Die UV-Vernetzung benötigt einen geringeren apparativen Aufwand und ist daher von Vorteil für die technische Anwendung. Hierbei werden intermediär Radikale gebildet, welche miteinander reagieren und zu einer Vernetzung der Haftklebmassen führen.

5 Die US 4,717,605 beschreibt eine Methode zum Verkleben optischer Glasteile. Verwendet hierzu werden strahlungshärtbare Klebmassen auf Basis von ionisch polymerisierbaren Epoxidsystemen und ionischen Photoinitiatoren auf Basis von Triarylsulfonium-Komplexsalzen. Diese Klebmassen beinhalten weiterhin mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, welche durch freie Radikale bei Anwesenheit eines radikalischen Photoinitiators
10 polymerisiert werden kann.

In der WO 88/02879 wird ein Photoinitiator und ein Eisensalz zur kationischen Photopolymerisation eingesetzt. Diese Schrift offenbart eine polymerisierbare Zusammensetzung, welche aus einem über freie Radikale polymerisierbares Material und ein Photokatalysatorsystem beinhaltet. Das Photoinitiatorsystem besteht dabei aus π -Aromaten-Metallkomplexen der Form
15



wobei R^6 ein η^6 -Aromat, R^7 das Anion einer Cyclopentadienylverbindung, L ein di- bis heptavalentes Metall oder Metalloid, Z ein Halogen und k der um 1 erhöhten Valenz von L
20 ist. Weiterhin beinhaltet das Photokatalysatorsystem eine peroxidische oder hydroperoxidische Verbindung und optional ein Metallocen.

In der US 5,776,290 wird ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Schmirgelartikels beansprucht, wobei ein erstes Bindemittel auf einem Träger vorliegt und eine
25 Vielzahl von Schmirgelteilchen in diesem Bindemittel vorhanden sind. Das Bindemittel besteht aus einem druckempfindlichen Heißschmelzklebmassenfilm. Durch eine Energiequelle wird diese Heißschmelzklebmasse gehärtet, so daß die Schmirgelteilchen von einer vernetzten Schicht der Klebmasse überzogen sind. Die in dieser Schrift mit einem Epoxid vernetzte Heißschmelzklebmasse basiert auf haftklebrigen Polyestern.

30

Die UV-initiierte Epoxidvernetzungsreaktion konnte als sehr effiziente Vernetzungsreaktion bisher noch nicht auf Polyacrylathftklebmassen übertragen werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vernetzung von Polyacrylaten, insbesondere von Heißschmelzklebmassen auf Polyacrylatbasis, zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und welche den Stand der Technik vorteilhaft erweitert.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zu Vernetzung von Polyacrylaten gemäß dem Hauptanspruch. Es wurde überraschend und für den Fachmann vollkommen unerwartet gefunden, daß sich Polyacrylate über die UV-initiierte Epoxidvernetzung hervorragend vernetzen lassen und bezüglich der Scherfestigkeit Vorteile gegenüber konventionellen

10

Vernetzungsmechanismen, insbesondere der Elektronenstrahl-Vernetzung, aufweisen, sofern sie während der Polymerisation mit entsprechenden Gruppen funktionalisiert wurden. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung. Ein Neben-

anspruch betrifft die Verwendung von di- oder multifunktionellen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionellen Epoxiden oder Alkoholen, als

15

Vernetzungsreagenz für funktionalisierte Polyacrylate, insbesondere funktionalisierte Acrylat-schmelzhaftkleber.

Demgemäß betrifft der Hauptanspruch ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate,

bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer

20

erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymers hervorgerufen wird, und wobei bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den

Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder

25

mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Alkohole zugesetzt werden.

Bevorzugt werden die freien di- oder multifunktionellen Epoxide beziehungsweise die freien

di- oder multifunktionellen Alkohole dabei derart eingesetzt, daß eine dieser Komponente in

30

deutlichem Überschuß gegenüber der anderen vorhanden ist (mit freien Epoxiden bzw. Alkoholen sind hier die nicht in die Polymerkette eingebauten funktionalisierten Monomere bezeichnet). Bei einem Überschuß an freien Epoxiden ist es vorteilhaft, wenn nicht mehr als 10 mol-% Hydroxygruppen in Form der freien Alkohole vorhanden sind, bezogen auf die

Epoxygruppen der freien Epoxide; bei einem Überschuß an freiem Alkohol ist es günstig,

den Anteil der Epoxygruppen in Form von freien Epoxiden nicht über einen Anteil von 10 mol-%, bezogen auf die Hydroxygruppen des freien Alkohols, zu wählen.

5 In sehr bevorzugter Weise werden bei Anwesenheit di- oder multifunktionaler freier Alkohole keine di- oder multifunktionellen freien Epoxide zugesetzt, entsprechend ist es sehr von Vorteil, bei Anwesenheit von di- oder multifunktionellen freien Epoxiden die Anwesenheit von di- oder multifunktionellen freien Alkoholen zu vermeiden.

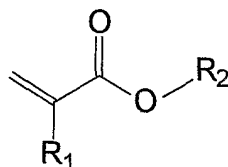
10 In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens ist die Monomermischung derart zusammengesetzt, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften besitzen.

Bevorzugt handelt es sich bei den zu vernetzenden Polyacrylaten um solche, welche vor der Vernetzung im Heißschmelzverfahren ver- und bearbeitet wurden .

15

Weiterhin ist das erfinderische Verfahren sehr günstig, wenn sich die Monomermischung wie folgt zusammensetzt:

20 a) 60 bis 99,5 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und/oder (Meth-)Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei $R^1 = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist

25 b) 0,5 bis 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten,

c) optional bis zu maximal 39,5 Gew.-% copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, welche die Doppelbindung für die Polymerisationsreaktion aktivieren,

30 wobei die Komponenten der Monomermischung sich zu 100 % addieren,

und/oder wenn den Polymeren vor der Vernetzung

d) 0,01 bis 25 Gew.-% eines Photokationenerzeugers und

5 e) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Epoxide und/oder eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Alkohole

zugemischt werden, so daß sich die Polymere und die Komponenten d) und e) zu 100 Gew.-% addieren.

10

Die erfindungsgemäße Idee ist, schon während der Polymerisation Monomere mit entweder Epoxygruppen und/oder Hydroxygruppen in die Polyacrylate mit einzupolymerisieren. Über diese funktionellen Gruppen läßt sich dann bei Anwesenheit geeigneter Vernetzer, diese sind insbesondere die oben beschriebenen di- oder multifunktionalen Epoxide und/oder di-
15 oder multifunktionelle Alkohole für mit Epoxygruppen und/oder mit Hydroxygruppen modifizierte Polyacrylate, unter Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung eine Vernetzung erzielen. Auf diese Weise ist es möglich, derartige Vernetzer für die kationische Härtung beziehungsweise Vernetzung von funktionalisierten Polyacrylaten einzusetzen.

20 In einer vorteilhaften Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt in Komponente a) der Monomermischung der Rest R^2 eine Alkylkette mit 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen dar.

Spezifische Beispiele für derartige sehr vorteilhaft einzusetzende Acrylmonomere sind
25 n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere Vinylmonomere, die im Sinne der Komponente c) vorteilhaft in Kombination mit Acrylatmonomeren eingesetzt werden können, umfassen Vinylester, Vinylether, Vinyl-
30 halogenide, Vinylidenhalogenide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spezifische Beispiele sind Vinylacetat, N-Vinylformamid, Vinylpyridin, Acrylamide, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, Maleinsäureanhydrid und Styrol.

Die Monomere werden bevorzugt derart gewählt, daß das hergestellte Polymer Klebeigenschaften nach dem Handbook of Pressure-sensitive Adhesives, S. 172, §1, 1989 aufweist.

- 5 Für die dargestellte Vernetzungsreaktion werden die dem Fachmann geläufigen Photokationeninitiatoren, vorzugsweise einer derjenigen Initiatoren aus der im folgenden dargestellten Gruppe, verwendet.

Als Photokationenerzeuger („Photoinitiatoren“) werden in bevorzugter Weise
10 Aryldiazoniumsalze („Oniumsalze“), die sich allgemein durch die Formel $\text{Ar-N=N}^+ \text{LX}^-$ darstellen lassen, wobei LX^- ein Addukt einer Lewissäure L und einer Lewisbase X^- ist, eingesetzt. Besonders vorteilhaft sind BF_4^- , SbF_5^- , AsF_5^- , PF_5^- , SO_3CF_2^- für LX^- . Unter UV-Strahlungseinfluß kommt es zu einer schnellen Molekülsplattung in das Arylhalogenid (ArX), Stickstoff sowie die entsprechende Lewissäure.

15

Auch Aryliodoniumsalze $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RI}^+ \text{LX}^-$, wobei R ein organisches Radikal ist, hierbei insbesondere Diaryliodoniumsalze $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \text{LX}^-$, sowie Triarylsulfoniumsalze $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+ \text{LX}^-$ sind für die Anwendung als kationische Photoinitiatoren bekannt; diese bilden in Gegenwart von Protonendonatoren starke (Brönstedt-)Säuren, welche ebenfalls für die Initiierung von
20 kationischen Polymerisationen und für das erfinderische Verfahren gut geeignet sind.

Sulfoniumsalze als Kationen-Photoinitiatoren liegen beispielsweise auch in Form der Verbindungen $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-S}^+ \text{LX}^-$ oder $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-Pyr}^+ \text{LX}^-$, wobei Pyr ein stickstoffhaltiges heteroaromatisches System (z.B. Pyridin, Pyrimidin) darstellt, vor.

25

In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens wird als Photokationenerzeuger ein Triarylsulfonium-hexafluorosalz der 15. Gruppe des Periodensystems gewählt, bevorzugt derart, daß das Element der 15. Gruppe in der Oxidationsstufe IV vorliegt. In sehr günstiger Weise werden Triarylsulfonium-hexafluorophosphat und/oder
30 Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat eingesetzt.

In einer sehr vorteilhaften Weiterentwicklung des erfinderischen Verfahrens wird während der Vernetzung durch Abdeckung der zu vernetzenden Polyacrylate mit einer Maske mit Bereichen unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit eine Strukturierung der vernetzten

Polyacrylate erzielt. Dabei wird derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt, daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der Strahlung ausgesetzt sind. Die Strukturierung der Polyacrylate besteht darin, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.

Beansprucht wird weiterhin die Verwendung von di- oder multifunktionellen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionellen Epoxiden oder Alkoholen, als Vernetzungsreagenz für die bei Anwesenheit eines Photokationenerzeugers durch ultraviolette Strahlung hervorgerufene Vernetzungsreaktion von durch Epoxygruppen bzw. durch Hydroxygruppen funktionalisierten Polyacrylaten.

Die Grundlagen der Erfindung werden im folgenden dargestellt. Die zu vernetzenden Polymere werden durch eine freie radikalische Polymerisation aus der Monomermischung derart hergestellt, daß ihr Molekulargewicht in der Größenordnung von 250.000 - 1.000.000 g/mol liegt.

Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen, wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen, eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können weiterhin Thiole als Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als sogenannte Polymerisationsregler können z.B. Alkohole und Ether verwendet werden.

In einer sehr günstigen Vorgehensweise wird nach der Polymerisation die Haftklebmasse aus Lösung auf ein Trägermaterial beschichtet. In einer sehr bevorzugten Variante wird das

Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt, wobei dieser Vorgang bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Polymere können dann in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhaftkleber, eingesetzt und beschichtet werden. Für ausgewählte Anwendungen ist es auch von Vorteil,
5 die Polymere in Substanz herzustellen und zu verarbeiten.

Die in dieser Erfindung beschriebenen Abmischungen können zum Erreichen der optimalen klebtechnischen Eigenschaften weiter modifiziert werden.

10 Beispielsweise werden die Polymere zur Herstellung von Haftklebmassen optional mit einem oder mehreren Harzen abgemischt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C₅- und C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar sowie deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze. Prinzipiell lassen sich aber alle in
15 dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

20 Weiterhin können verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden.

In einer besonders vorteilhaften Weiterentwicklung werden Weichmacher zur Verbesserung
25 des Auffließverhaltens der Haftklebmasse beigemischt.

Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird.

30 Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden.

Die erfindungsgemäße Vernetzung der Polyacrylate bzw. der (Schmelz-)Haftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm.

5 Es kann angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

Das erfinderische Verfahren kann hervorragend zur Herstellung strukturierter Polyacrylate, insbesondere strukturierter (Schmelz-)Haftklebmassen genutzt werden. Ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen zeichnet sich dadurch aus, daß die Basispolymermischung durch derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

15 Das Verfahren zur Herstellung strukturierter Polyacrylate läßt sich im Besonderen derart durchführen, daß die Basispolymermischung durch eine Lochmaske derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

20 Alternativ läßt sich die Strukturierung des zu härtenden Polymergemisches dadurch erzielen, daß statt der Lochmaske eine Folie, welche in der Fläche Bereiche unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit aufweist, verwendet wird, so daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

25 In Figur 1 ist das Prinzip der selektiven Bestrahlung anhand einer Skizze veranschaulicht. In der Figur wird die Bestrahlung der Acrylatmasse (2) durch eine Lochmaske (1) dargestellt, wobei sich die Acrylatmasse (2) auf dem Träger (3) befindet. Der Acrylatmasse (1) ist gemäß dem Hauptanspruch ein Photokationeninitiator beigemischt, der durch UV-Licht (4) die Vernetzungsreaktion initiiert. Die ultravioletten Strahlen (4) können die Maske (1) nur im Bereich der Löcher (11) durchdringen, so daß sich nach der Bestrahlung die im unteren Teil der Abbildung dargestellte Situation ergibt: Die Haftklebmasse (2) weist harte Segmente hoher Vernetzung (21) neben unvernetzten Segmenten (22) auf.

Die Polymerketten an den Rändern der harten Bereiche reichen in die weichen Bereiche hinein, die harten und in sich hochviskosen Bereiche sind somit mit den weichen Bereichen verknüpft und behindern diese daher in ihrer Beweglichkeit, so daß die strukturelle Festigkeit der Klebmasse erhöht wird. Diese harten Segmente erhöhen zudem die Kohäsion der Haftklebmasse. Dagegen bewirken die weichen Segmente ein leichteres Auffließen der Klebmasse auf dem Substrat und erhöhen somit die Klebkraft und die Haftklebrigkeit (Tack). Einen großen Einfluß auf die klebtechnischen Eigenschaften hat der prozentuale Anteil der bestrahlten Fläche sowie die Größe der erzeugten Segmente.

10 **Beispiele**

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen den Inhalt der Erfindung näher erläutern, ohne durch die Wahl der Beispiele die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

15 Testmethoden

Zur Charakterisierung der Polyacrylatmassen und deren vernetzter Produkte dienen die im folgenden dargestellten Testmethoden:

20 Scherfestigkeit (Test A1, A2)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

25 Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70 °C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

30

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180° Klebkrafttest (Test B)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylathafklebemasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg
5 Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Für die Messungen auf dem PE-Substrat wurden nur neue Platten verwendet. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter
10 klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der
15 Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert (Gewichtsanteil des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist) bestimmt.

Untersuchte Proben

20

Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt:

Die Polymere wurden konventionell über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt; das mittlere Molekulargewicht lag bei etwa 800.000 g/mol.

25

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 196 g n-Butylacrylat, 196 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol
30 (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h

Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

5 Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster
10 nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 2

15 Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluorophosphat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6990 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-
20 Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 3

Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen, für 10 Minuten bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet (230 kV Beschleunigungsspannung, ESH-Anlage der Fa. Crosslinking) und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A bis
30 C ausgetestet.

Beispiel 4

Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Zur Abmischung wurden 4 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben.

Beispiel 5

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 194 g n-Butylacrylat, 194 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt.

15 Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehene PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 6

30 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 348 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:5) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der

35 Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben.

Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:5) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das
5 mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 710000 g/mol.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit
10 einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

15

Beispiel 7

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylemethacrylat, 196 g n-Bütylacrylat, 196 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Ace-
20 ton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach
25 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat (50 %ige
30 Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min

wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 8

5

Es wurde analog zu Beispiel 7 vorgegangen. Das Polymer wurde auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen, für 10 Minuten bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet (230 kV Beschleunigungsspannung, ESH-Anlage der Fa. Crosslinking) und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A – C ausgetestet.

10

Beispiel 9

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylemethacrylat, 4 g Acrylsäure, 194 g n-Bütylacrylat, 194 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

30

Beispiel 10

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylemethacrylat, 4 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 5 348 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:5) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g 10 Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:5) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 686000 g/mol.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A 15 Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluorophosphat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyacure UVI-6990 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde im Unterdruck vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze mit 120 °C durch eine Breitschlitzdüse eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m² beschichtet. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb 20 [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m². Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Resultate

Die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfungen der Beispiele 1 bis 3 sind in Tabelle 1 dargestellt.

5

Tabelle 1				
Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
1	+10000	7885	3,8	70
2	+10000	+10000	3,7	65
3 ^a	255	30	4,0	43
3 ^b	1085	125	4,0	63

^abestrahlt mit 40 kGy ES-Dosis; ^bbestrahlt mit 60 kGy ES-Dosis
 SSZ: Scherstandzeiten
 KK: Klebkraft

- 10 Die Untersuchungen der Beispiele 1 und 2 belegen, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Haftklebmassen mit einer sehr hohen Scherfestigkeit herstellen lassen. Sowohl Triarylsulfonium-hexafluorophosphat als auch Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat sind als Photoinhibitoren zur Epoxid-Vernetzung geeignet. Die Epoxidfunktionen sind durch Glycidylmethacrylat in der Polymerkette einpolymerisiert. Zur Vernetzung wird Bisphenol A
- 15 eingesetzt. Beispiel 3 demonstriert die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Vernetzung gegenüber der konventionellen Elektronenstrahl-Härtung. Bei etwa dem gleichen Gelwert liegt die Scherfestigkeit der Elektronenstrahl-vernetzten Proben deutlich unterhalb derjenigen der Beispiele 1 und 2.
- 20 Die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen der Beispiele 4 bis 6 sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
4	+10000	+10000	3,6	69
5	+10000	+10000	3,6	73
6	+10000	+10000	3,5	70

SSZ: Scherstandzeiten
KK: Klebkraft

- 5 Die Beispiele 4 bis 6 unterlegen die universelle Einsetzbarkeit des erfindungsgemäßen Vernetzungsverfahrens für Acrylathafklebmassen. So kann z.B. auch Acrylsäure als Comonomer verwendet und die Epoxidvernetzung durchgeführt werden. Beispiel 4 beweist, daß zur effizienten Vernetzung auch der Photoinitiatoranteil noch reduziert werden kann. Die Scherfestigkeit bleibt vollständig erhalten. Auch kann das mittlere Molekulargewicht abgesenkt werden. Beispiel 6 besitzt ein mittleres Molekulargewicht von etwa 700.000 g/mol und erreicht die optimale Scherfestigkeit dennoch durch die erfindungsgemäße Epoxidvernetzung.

Die Ergebnisse der Beispiele 7 bis 10 sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

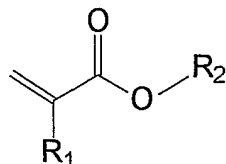
Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
7	+10000	6590	3,8	67
8 ^a	345	55	4,1	39
8 ^b	1285	160	4,2	59
9	+10000	+10000	3,6	71
10	+10000	+10000	3,7	68

^abestrahlt mit 40 kGy ES-Dosis; ^bbestrahlt mit 60 kGy ES-Dosis
SSZ: Scherstandzeiten
KK: Klebkraft

- Für die Beispiele 7, 9 und 10 wurde der inverse Weg beschrieben. Durch Copolymerisation von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurden statistisch Hydroxygruppen entlang der Polymerkette eingebaut, die dann mit einem difunktionellen Epoxid unter Säurekatalyse vernetzt wurden. Die erfindungsgemäße Vernetzungsreaktion verläuft auch über diesen Weg
- 5 bedeutend effizienter als die Vergleich durchgeführte Elektronenstrahl-Härtung. Zudem werden auch hier unterschiedliche Comonomerzusammensetzungen toleriert. Beispiel 10 verdeutlicht, daß stärker geregelte Massen als Hotmelt verarbeitbar sind und mit der Vernetzung ebenfalls in den hochscherfesten Bereich hineinreichen.
- 10 Als besonders effizient hat sich die Variante des Verfahrens herausgestellt, bei der epoxyfunktionalisierte Polyacrylate mit hydroxyfunktionalisierten Vernetzern (Alkoholen) umgesetzt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate, bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymers hervorgerufen wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder Alkohole zugesetzt werden.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomermischung derart zusammengesetzt ist, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften besitzen.
- 15
3. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu vernetzenden Polyacrylaten um solche handelt, welche vor der Vernetzung im Heißschmelzverfahren ver- und bearbeitet wurden .
- 20
4. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomermischung sich wie folgt zusammensetzt:
- 25 a) 60 bis 99,5 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und/oder (Meth-)Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei $R^1 = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 4 bis 14 C-Atomen, sehr bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen ist

- b) 0,5 bis 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten,
- c) optional bis zu maximal 39,5 Gew.-% copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, welche die Doppelbindung für die Polymerisationsreaktion aktivieren,
- 5 wobei die Komponenten der Monomermischung sich zu 100 % addieren, und/oder den Polymeren vor der Vernetzung
- d) 0,01 bis 25 Gew.-% des Photokationenerzeugers und
- e) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Epoxide und/oder
- 10 eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Alkohole
- zugesetzt werden, so daß sich die Polymere und die Komponenten d) und e) zu 100 Gew.-% addieren.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 als Photokationenerzeuger ein Triarylsulfonium-hexafluorosalz der 15. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Triarylsulfonium-hexafluorophosphat und/oder Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat verwendet werden.
- 20 6. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- während der Vernetzung durch Abdeckung der zu vernetzenden Polyacrylate mit einer Maske mit Bereichen unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit eine Strukturierung der vernetzten Polyacrylate erzielt wird, wobei die Strukturierung der Polyacrylate darin
- 25 besteht, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.
7. Verwendung von di- oder multifunktionalen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionalen Epoxiden oder Alkoholen, als
- 30 Vernetzungsreagenz für die bei Anwesenheit eines Photokationenerzeugers durch ultraviolette Strahlung hervorgerufene Vernetzungsreaktion von durch Epoxygruppen bzw. durch Hydroxygruppen funktionalisierten Polyacrylaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/09555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J3/24 C09J7/02 C09J133/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08J C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 752 435 A (BEIERSDORF AG) 8 January 1997 (1997-01-08) claim 1 ---	1-7
A	DE 197 16 996 C (BEIERSDORF AG) 4 June 1998 (1998-06-04) claim 1 ---	1-7
A	US 5 776 290 A (FOLLETT GARY J ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) cited in the application claim 1 ---	1-7
A	US 4 717 605 A (URBAN MANFRED ET AL) 5 January 1988 (1988-01-05) cited in the application claim 1 -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2001

Date of mailing of the international search report

27/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krail, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/09555

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0752435	A	08-01-1997	DE 19524250 A1	09-01-1997
			EP 0752435 A2	08-01-1997
			US 5877261 A	02-03-1999
DE 19716996	C	04-06-1998	DE 19716996 C1	04-06-1998
			DE 59800039 D1	02-12-1999
			EP 0874034 A1	28-10-1998
			ES 2139466 T3	01-02-2000
			JP 10298507 A	10-11-1998
US 5776290	A	07-07-1998	US 5582672 A	10-12-1996
			US 5436063 A	25-07-1995
			US 5834109 A	10-11-1998
			AT 198287 T	15-01-2001
			CA 2118766 A1	16-10-1994
			CN 1095981 A ,B	07-12-1994
			DE 69426469 D1	01-02-2001
			DE 69426469 T2	20-09-2001
			EP 0620083 A1	19-10-1994
			JP 7001344 A	06-01-1995
			ZA 9402227 A	29-09-1995
US 4717605	A	05-01-1988	DE 3516661 A1	21-11-1985
			JP 60260666 A	23-12-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09555

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/24 C09J7/02 C09J133/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C09J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 752 435 A (BEIERSDORF AG) 8. Januar 1997 (1997-01-08) Anspruch 1	1-7
A	DE 197 16 996 C (BEIERSDORF AG) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Anspruch 1	1-7
A	US 5 776 290 A (FOLLETT GARY J ET AL) 7. Juli 1998 (1998-07-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-7
A	US 4 717 605 A (URBAN MANFRED ET AL) 5. Januar 1988 (1988-01-05) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krail, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09555

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0752435	A	08-01-1997	DE 19524250 A1	09-01-1997
			EP 0752435 A2	08-01-1997
			US 5877261 A	02-03-1999
DE 19716996	C	04-06-1998	DE 19716996 C1	04-06-1998
			DE 59800039 D1	02-12-1999
			EP 0874034 A1	28-10-1998
			ES 2139466 T3	01-02-2000
			JP 10298507 A	10-11-1998
US 5776290	A	07-07-1998	US 5582672 A	10-12-1996
			US 5436063 A	25-07-1995
			US 5834109 A	10-11-1998
			AT 198287 T	15-01-2001
			CA 2118766 A1	16-10-1994
			CN 1095981 A , B	07-12-1994
			DE 69426469 D1	01-02-2001
			DE 69426469 T2	20-09-2001
			EP 0620083 A1	19-10-1994
			JP 7001344 A	06-01-1995
			ZA 9402227 A	29-09-1995
US 4717605	A	05-01-1988	DE 3516661 A1	21-11-1985
			JP 60260666 A	23-12-1985