

(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
16. Februar 2006 (16.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/015659 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 201/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006835

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2005 (24.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 038 274.3 6. August 2004 (06.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUILLEUX,
Annabelle** [FR/DE]; Benrather Schlossallee 19, 40597
Düsseldorf (DE). **WAGNER, Sara** [DE/DE]; Goldberger
Str. 90, 40822 Mettmann (DE). **KALUS, Kamil** [DE/DE];
Henkelstrasse 6, 40589 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BONDING AGENT WITH BARRIER PROPERTIES II

(54) Bezeichnung: BINDEMITTEL MIT BARRIERE-EIGENSCHAFTEN II

(57) Abstract: The invention relates to a bonding agent with barrier properties, comprising: A) at least one compound which is fluid in a range of 18 °C to 100 °C, preferably 20 °C to 80 °C, with at least one reactive functional group which may be hardened by radiation as component (A), B) at least one compound with at least one reactive functional group which may be hardened by radiation and with at least one COOH-group as component (B) and C) at least one nanoscale filler as component (C), preferably selected from the group of oxides, nitrides, halides, sulphides, carbides, tellurides, selenides of the second to fourth main group, transition elements, lanthanides and/or the group of polyorganosiloxanes. The bonding agent is used as a radiation-hardening bonding agent in coating agents, fillers, sealers or adhesives. The invention further relates to a method for the production of composite films with barrier properties against CO₂, O₂, N₂, water vapour and flavourings using said bonding agents and composite films made by said method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften, enthaltend: A) mindestens eine im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20°C bis 80°C, fließfähige Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe als Komponente (A); B) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer COOH-Gruppe als Komponente (B); und C) mindestens einen nanoskaligen Füllstoff als Komponente (C), der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorgano-siloxane. Das Bindemittel wird als strahlenhärtbares Bindemittel in Beschichtungsmitteln, Füll-, Dicht- oder Klebstoffen eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien mit Barriere-Eigenschaften gegenüber CO₂, O₂, N₂ Wasserdampf und Aromastoffen, unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels sowie die nach dem Verfahren hergestellten Verbundfolien.

WO 2006/015659 A2

"Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften II"

Die Erfindung betrifft Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften, deren Verwendung zum Kleben, Beschichten und Dichten, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften sowie die Verwendung dieser Verbundmaterialien zur Verpackung.

Viele Güter erfordern für Transport oder Lagerung einen Schutz vor der Umgebungsluft oder der umgebenden Atmosphäre, andere, insbesondere stark wasserhaltige Güter müssen vor dem Austrocknen geschützt werden. Sie müssen daher in einer Weise verpackt werden, die geeignet ist, alle oder bestimmte Bestandteile der Umgebungsatmosphäre möglichst vollständig auszuschließen oder die Diffusion des Wassers oder von Aromastoffen in die Umgebungsatmosphäre und damit eine Austrocknung oder geschmackliche Veränderung des Verpackungsgutes zu verhindern.

Während beispielsweise Treib- und Heizstoffe hierzu in entsprechenden Containern transportiert und gelagert werden, werden im Bereich der medizinischen Applikation (Arzneimittel, Ampullen) und in der Lebensmittel-/Genußmittelindustrie häufig flexible Verpackungen eingesetzt.

Ein besonders kritischer Bestandteil der Umgebungsatmosphäre ist Sauerstoff. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann bei vielen Packgütern, wie z.B. Lebensmitteln oder Arzneimitteln, zu einem oxidativen Verderb oder einem Wachstum von Keimen führen, die das Packgut ebenfalls verderben können.

Für die Herstellung von flexiblen Verpackungen werden in großem Umfange Polymerfilme aus thermoplastischen Filmen verwendet. Diese Polymerfilme oder Folien werden üblicherweise mit einfachen formgebenden Verfahren wie Extrusion oder Blasformung hergestellt.

Da das gesamte Anforderungsspektrum an eine moderne Verpackungsfolie nicht durch einen Polymerfilm aus einem einzigen Polymer befriedigend erfüllt werden kann, ist man bereits seit geraumer Zeit dazu übergegangen, sogenannte Verbundfolien, d.h. Folien mit einem mehrschichtigem Aufbau, herzustellen. Um die wesentlichen Grundeigenschaften einer Verpackungsfolie wie Reißfestigkeit, Geschmacksneutralität und Barriereigenschaften zu erzielen, werden verschiedene Verfahren zum Verbinden der einzelne Folienbestandteile zu einer Verbundfolie angewendet.

Beispielsweise werden Mehrschichtsysteme mit separaten Barrierschichten aufgebaut, indem man Polyvinylidenchlorid (PVDC)-, Ethylenvinylalkohol (EVOH)- und/oder Aluminium- Folien mit Polyethylenfolien, Polyesterfolien und / oder Polyvinylchlorid- Folien kombiniert. Diese Mehrschichtsysteme können entweder durch Coextrusion oder durch Verkleben von separat hergestellten Folien aufgebaut werden.

In einem weiteren Verfahren werden Verpackungsfolien, z.B. auf der Basis von Polyethylenterephthalat oder biaxial orientiertem Polypropylen, mit einer Aluminium- und/oder Siliciumoxid- Schicht (im Vakuum) bedampft.

Ein anderes bekanntes Verfahren benutzt die Oberflächenveredelung der flexiblen Verpackungsfolien durch Beschichten der Folien mit lösemittel- bzw. wasserbasierten Polyvinylidenchloridlösungen oder Dispersionen. Beschichtungsmittel und Kleber auf Basis PVDC oder EVOH haben auf Polyolefin-Folien häufig nur eine unzureichende Haftfestigkeit. Verbunde von Polyolefin-Folien mit derartigen Klebern können bereits per Hand aufgetrennt werden. Gegebenenfalls muß daher in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt ein Primer aufgebracht werden, um eine gute Haftung der Oberflächenbeschichtung oder des Klebers auf der Substratfolie zu bewirken.

Diese bekannten Verfahren zur Herstellung von Verpackungs-/Verbundmaterialien mit guten Barriereigenschaften sind im allgemeinen sehr aufwendig und kostenintensiv. Die Verwendung von Metallschichten entweder durch Aufdampfen von Metall oder durch Kaschieren von Metallfolien führt in der Praxis immer wieder zu Fehlstellen durch eine Vielzahl feiner Löcher in der Metallschicht, die die ansonsten gute Barrierewirkung der Metallschicht erheblich beeinträchtigen.

Auf der Suche nach einfacheren Verfahren wurden Klebstoffe entwickelt, die neben der erforderlichen Klebewirkung zusätzlich Barrierewirkungen gegenüber Sauerstoff, Aromastoffen und Wasserdampf aufweisen.

Aus der EP 0906944 A2 sind lösemittelfreie Polyurethanklebstoffe bekannt, die Barriere-Eigenschaften gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit aufweisen. Diese Polyurethanklebstoffe sind erhältlich durch Umsetzung eines linearen Diols mit einem linearen Polyester zu einem kristallinen Hydroxyl-terminierten Polyester, der mit einem flüssigen Diisocyanat bei einem NCO/OH-Verhältnis zwischen ca. 1 und ca. 1,1 umgesetzt wird. Die so erhaltenen Polyurethanklebstoffe werden als Laminierklebstoffe eingesetzt. Nachteilig ist, daß diese Art von Beschichtungsmitteln häufig nicht über die gewünschte Flexibilität verfügen. Nachteilig ist ferner, das lange Reaktionszeiten erforderlich sind, um hohe Barriere-Eigenschaften zu erzielen.

Die WO 02/26908 beschreibt Kaschierklebstoff-Zusammensetzungen auf Basis polymerer Bindemittel, insbesondere auf Basis ein- oder zweikomponentiger Polyurethanklebstoffe, die in der Bindemittelmatrix Füllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur mit Aspektverhältnissen > 100 enthalten. Die Füllkörper werden beispielsweise in die hydroxylgruppenhaltige Komponente des 2-Komponenten-Klebstoffes eindispersiert. Die Kaschierklebstoffe zeigen eine erhebliche Verminderung der Sauerstofftransmissionsrate. Für einige Anwendungen kann allerdings die Topfzeit zu kurz sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften von Bindemitteln mit Barriere-Eigenschaften zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von Bindemitteln mit Barriere-Eigenschaften, insbesondere gegenüber CO_2 , O_2 , N_2 , Wasserdampf und Aromastoffen, die bei niedrigen Temperaturen, das heißt bei 20°C bis 100°C , bevorzugt 25 bis 80°C , insbesondere bevorzugt 30°C bis 60°C , applizierbar sind und eine gute Anfangshaftung aufweisen. Die Bindemittel sollen sich insbesondere als Kaschierklebstoffe für Lebensmittelverpackungen eignen.

Bei der Verwendung der Bindemittel als Dichtungs- oder Füllstoff soll während des Härtungsvorgangs der Schrumpf möglichst gering sein. Bei der Verwendung beispielsweise zur Beschichtung oder als Klebstoff soll die Haftung auf schwer benetzbaren Oberflächen verbessert werden.

Eine weitere Aufgabe liegt in der Bereitstellung von Kleb-, Dicht- und Füllstoffen, die schnell weiterverarbeitbar sind.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften, enthaltend

- A) mindestens eine im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20°C bis 80°C, fließfähige Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe als Komponente (A);
- B) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer COOH-Gruppe als Komponente (B); und
- C) mindestens einen nanoskaligen Füllstoff als Komponente (C), der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorganosiloxane.

Das erfindungsgemäße Bindemittel weist Barriere-Eigenschaften gegenüber CO₂, O₂, N₂, Wasserdampf und Aromastoffen auf. Bei der bevorzugten Verwendung als Dicht- oder Klebstoff wird die Anzahl der Produktionsschritte zur Herstellung von Verbundmaterialien mit Barriere-Eigenschaften verringert, da die sonst üblichen zusätzlichen Beschichtungen mit Polyvinylidenchlorid und/oder Ethylenvinylalkohol-Schichten oder das Bedampfen mit Aluminiumschichten nicht mehr erforderlich sind. Durch das Fehlen einer Metallschicht sind die Verbundmaterialien sortenreiner und damit leichter zu entsorgen. Insbesondere wird durch das Fehlen einer Metallschicht die Herstellung transparenter Folienverbunde mit Barriere-Eigenschaften ermöglicht.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel weisen bei 60°C eine Viskosität von 50mPa.s bis 52 000 mPa.s (gemessen nach Brookfield, Digital Viscosimeter RVT DV-II, Spindel 27) auf und sind daher bei niedrigen Temperaturen, d. h. in einem Bereich von 40 °C bis 120 °C, gut applizierbar und weisen schnell eine gute Anfangshaftung auf. Temperaturempfindliche Substrate, beispielsweise Polyolefinfolien, lassen sich somit ohne Schädigung des Substrats sicher verkleben.

Das erfindungsgemäße Bindemittel ist strahlenhärtbar und wird in einer bevorzugten Ausführungsform als dual cure System eingesetzt. Die Bindemittel sollen dann wasserfrei sein. Dual cure Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl strahlenhärtbar als auch durch einen zweiten, unabhängigen Härtungsmechanismus aushärtbar sind. Die erfindungsgemäßen Bindemittel lassen sich bevorzugt als 1-Komponenten (1K)-Systeme einsetzen, so dass die Bereitstellung zusätzlicher Komponenten, insbesondere von Härtern, entfallen kann.

Die Kleb-, Dicht- und Füllstoffe, die das erfindungsgemäße Bindemittel enthalten, weisen wenig bis keine migrationsfähigen Bestandteile auf. Somit entfallen die sonst üblichen Wartezeiten bis zur vollständigen Aushärtung nach Applizierung des Kleb-, Dicht- oder Füllstoffes.

Unter Bindemittel sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Stoffe verstanden werden, die gleiche oder verschiedenartige Substrate verbinden oder selbst darauf fest haften können.

Die Begriffe "Härtung", "Aushärtung" oder ähnliche Begriffe beziehen sich im Rahmen des vorliegenden Textes auf Polyreaktionen, wie sie innerhalb einzelner Komponenten der jeweils in Zusammenhang mit dem Begriff betrachteten Zusammensetzung ablaufen können. Bei der Polyreaktion kann es sich um eine radikalische, anionische oder kationische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition handeln, bei der eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer geeigneten weiteren funktionellen Gruppe unter Erhöhung des Molekulargewichts des sie tragenden Moleküls reagieren kann. Üblicherweise finden gleichzeitig auch noch Vernetzungsreaktionen statt.

Unter dem Merkmal "strahlenhärtbar" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Auslösen einer Polyreaktion unter Einfluss von Strahlung verstanden. Unter Strahlung soll hierbei jede Art von Strahlung verstanden werden, die in der zu bestrahlenden vernetzbaren Bindemittel-Schicht eine irreversible Vernetzung hervorruft. Geeignet sind besonders UV-, Elektronen-Strahlen, sichtbares Licht, aber auch IR-Strahlung.

Eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe ist beispielsweise eine Gruppe mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Auf polymere Verbindungen bezogene Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben ist, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n). Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben ist, auf Werte, wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind.

Als Komponente (A) werden monomere, oligomere und polymere Verbindungen eingesetzt, sofern sie mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe aufweisen. Bevorzugt ist Komponente (A) im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20°C bis 80 °C, fließfähig.

Derartige Verbindungen, die als Komponente (A) einsetzbar sind, werden ausgewählt aus der Gruppe: Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylester, Methacrylsäure- und/oder Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate, ungesättigte Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyacetale, Polyurethane, Polyolefine, Vinylpolymere oder Kautschukpolymere wie Nitril- oder Styrol/Butadien-Kautschuk.

Für die Erfindung als Komponente (A) einsetzbare Verbindungen sind beispielsweise bei C.G. Roffey in "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", Verlag John Wiley & Sons, 1997 auf den Seiten 182 (Vinyl-Derivate), 482-485 (ungesättigte Polyester), 487-502 (Polyester-, Polyether-, Epoxy-, Polyurethan- und Melamin-Acrylate), 504-508 (strahlenvernetzbare Organopolysiloxan-Polymere) sowie bei R. Holmann und P. Oldring in "U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints", Verlag SIFA (Selective Industrial Training Associates Limited, London, U.K.), 2. Auflage, 1988, auf den Seiten 23-26 (Epoxy-Acrylate), 27-35 (Urethan-Acrylate), 36-39

(Polyester-Acrylate), 39-41 (Polyether-Acrylate), 41 (Vinyl-Polymere), 42-43 (ungesättigte Polyester) beschrieben.

Vorzugsweise werden als Komponente (A) Verbindungen aus der Gruppe: (Meth)acrylsäure- Homo- und/oder Copolymerisate, Polyester(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate oder Polyurethan(meth)acrylate eingesetzt.

Das Merkmal "(Meth)acrylat" soll hierbei eine verkürzte Schreibweise für "Acrylat und/oder Methacrylat" bedeuten.

Comonomere der (Meth)Acrylsäure, die als Comonomeres Styrol, Methylstyrol und/oder andere Alkylstyrole und/oder alpha-Olefine enthalten, sind bevorzugt.

Als Komponente (A) sind besonders di- und/oder höherfunktionelle Acrylat- oder Methacrylatester geeignet. Solche Acrylat- oder Methacrylatester umfassen bevorzugt Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyolen oder Acrylatester von Polyetheralkoholen. Geeignete Verbindungen sind bei C.G. Roffey "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing" auf den Seiten 537-560 sowie bei R. Holman und P. Oldring "U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints" auf den Seiten 52-59 beschrieben.

Verbindungen, die besonders bevorzugt, als Komponente (A) eingesetzt werden, umfassen (Meth)Acrylatester aliphatischer Polyole mit 2 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen.

Derartige Verbindungen werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe:

Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat, sowie (Meth)acrylatester des Sorbits und anderer Zuckeralkohole. Die (Meth)acrylatester von aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen können mit einem aliphatischen Ester oder einem Alkylenoxid modifiziert werden. Die durch einen aliphatischen Ester modifizierten Acrylate umfassen beispielsweise Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylat, Caprolacton-modifizierte Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylate und dergleichen. Die Alkylenoxid-modifizierten Acrylatverbindungen umfassen beispielsweise Ethylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Propylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Ethylenoxid-modifizierte

1,6-Hexandioldi(meth)acrylate oder Propylenoxid-modifizierte 1,6-Hexandioldi(meth)acrylate oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

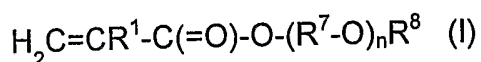
Einsetzbar sind auch Acrylate oder Methacrylate, die aromatische Gruppen enthalten. Hierzu gehören entsprechende Bisphenol-A-Verbindungen, beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von Addukten von Bisphenol A mit Alkylenoxiden, z.B. Addukte von Bisphenol A mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Auf Polyetherpolyolen aufgebaute Acrylatmonomere umfassen beispielsweise Neopentylglykol-modifizierte (Meth)acrylate, Trimethylolpropandi(meth)acrylate, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Polypropylenglykoldi(meth)acrylate und dergleichen. Tri- und höherfunktionelle Acrylatmonomere umfassen beispielsweise Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritoltri- und tetra(meth)acrylat, Dipentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurat, Caprolacton-modifizierte Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurate oder Trimethylolpropan tetra(meth)acrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Unter den genannten Di-, Tri- oder höherfunktionellen Acrylatmonomeren, die erfindungsgemäß als Komponente (A) einsetzbar sind, sind Di-, Tri- und Tetrapropylenglykoldiacrylat, Neopentylglykolpropoxylatdi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropanmonethoxytri(meth)acrylat und Pentaerythritoltriacrylat bevorzugt.

(Meth)Acrylatester auf Basis urethangruppenhaltiger Polyole lassen sich herstellen, indem ein Polyol mit einem Di- oder höherfunktionellen Isocyanat umgesetzt wird, so daß OH-terminierte Polyurethan-Prepolymere entstehen, die mit (Meth)Acrylsäure zu den entsprechenden Diestern verestert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente (A) Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) eingesetzt:



mit :

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3;$

$\text{R}^7 =$ geradkettig oder verzweigte Alkylengruppe von C_2 bis $\text{C}_{10};$

$\text{R}^8 =$ geradkettig oder verzweigte Alkylengruppe von C_1 bis $\text{C}_{25};$

$n = 1$ bis 25.

Bevorzugte Verbindungen der allgemein Formel (I) sind Methoxyethylacrylat, Ethoxymethylmethacrylat, Methoxyethoxyethylmethacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, Butyldiethylenglykolmethacrylat, ethoxyliertes Nonylphenolacrylat, ethoxyliertes Laurylalkoholmethacrylat, alkoxyliertes Tetrahydrofurfurylacrylat, Methoxypolyethylenglykolmonoacrylat.

Besonders bevorzugt wird Komponente (A) ausgewählt aus der Gruppe: hydrofunktionelles Ethylhexylmethacrylat, Octyl-/Decylacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-Triacrylat, modifizierte aromatische oder aliphatische Epoxyacrylate, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylat, Caprolacton-modifizierte Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylate, Ethylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Propylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Ethylenoxid-modifizierte 1,6-Hexandioldi(meth)acrylate, Propylenoxid-modifizierte 1,6-Hexandioldi(meth)acrylate, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Polypropylenglykoldi(meth)acrylate, Pentaerythritoltri(meth)acrylat, Dipentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurat, Caprolacton-modifizierte Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurate, Di-, Tri- und Tetrapropylenglykoldiacrylat, Neopentylglykolpropoxylatdi(meth)acrylat, Trimethylolpropanmonethoxytri(meth)acrylat, aminmodifizierte Polyetheracrylate.

Die molare Masse der Verbindung (A) liegt im Bereich von 100 bis 15 000 g/mol, bevorzugt von 100 bis 10 000 g/mol und besonders bevorzugt von 100 bis 8000 g/mol.

Die Verbindung (A) stellt im erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften einen Anteil von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%.

Als Komponente (B) werden bevorzugt acrylierte Karbonsäure-terminierte Polyester, Karbonsäure-modifizierte Polybutadiene und auf Polyetherpolyolen aufgebaute, säuremodifizierte (Meth)acrylate eingesetzt. Letztgenannte sind

erhältlich durch Umsetzung von Polyetherpolyen, wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, mit aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Phthalsäure, und (Meth)acrylsäure.

Insbesondere werden als Komponente (B) Produkte eingesetzt, die in der WO 01/16244 A1 offenbart sind und deren gesamter Inhalt ausdrücklich in der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen ist.

Bevorzugte kommerziell verfügbare Verbindungen, die als Komponente (B) eingesetzt werden, sind bei der Firma Cognis unter dem Handelsnamen PHOTOMER® 5429 F, 5432, 4173, 4149, 3038 oder 4017, bei der Firma BASF unter dem Handelsnamen Laromer PE 44F, PE 55F, PE 56F, 8800, 8981, 9004, bei der Firma Cray Valley unter dem Handelsname Craynor 203, 293, 294 E, UVP 210, UVP 220 oder dem Handelsname Synocure AC 1007, bei der Firma Rahn unter dem Handelsname Genomer 6043, 6050, bei der Firma UCB unter dem Handelsname Ebecryl 436, 438, 584, 586, 588 erhältlich.

Die molare Masse der Verbindung (B) liegt im Bereich von 100 bis 15 000 g/mol, bevorzugt von 100 bis 10 000 g/mol und besonders bevorzugt von 100 bis 8000 g/mol.

Die Verbindung (B) stellt im erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften einen Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%.

Als Komponente (C) enthält das erfindungsgemäße Bindemittel einen nanoskaligen Füllstoff, der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorganosiloxane.

Nanoskalige Füllstoffe werden auch als nanodisperse Füllstoffe oder "Nano-Partikel" bezeichnet, da dessen kleinste, in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Partikel im zahlengewichteten Mittel aller Partikel in wenigstens einer, für jedes Partikel beliebig wählbaren Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 1000 Nanometer (nm), bevorzugt nicht mehr als 500 nm und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 100 nm aufweisen.

Die Nanopartikel besitzen beispielsweise eine kugelartige, stäbchenartige, plättchenartige Struktur oder stellen Gemische aus verschiedenen Strukturen dar. Die im nanoskaligen Füllstoff enthaltenen Nanopartikel weisen bevorzugt im zahlengewichteten Mittel Grössen im Bereich von 1 bis 40 nm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 nm auf. Die Partikelgröße wird dabei bevorzugt nach der UPA-Methode (Ultrafine Particle Analyzer) bestimmt, zum Beispiel nach dem Laser-Streulicht-Verfahren ("Laser Light Back Scattering"). Um eine Agglomeration oder ein Zusammenwachsen der Nanopartikel zu verhindern oder zu vermeiden, können diese üblicherweise oberflächenmodifiziert bzw. oberflächenbeschichtet sein. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung agglomeratfreier Nanopartikel ist am Beispiel von Eisenoxidteilchen in der DE-A-19614136 in den Spalten 8 bis 10 angegeben. Einige Möglichkeiten zur oberflächlichen Beschichtung derartiger Nanopartikel zur Vermeidung einer Agglomeration sind in der DE-A-19726282 angegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden nanoskalige Füllstoffe eingesetzt, deren kleinste in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Bestandteile in zwei senkrecht zueinander stehenden, beliebig wählbaren Richtungen jeweils eine Ausdehnung von wenigstens dem Zehnfachen der Grösse der Bestandteile in der Richtung mit der geringsten Ausdehnung des Bestandteils aufweisen. Die Dicke dieser Partikel ist bevorzugt kleiner als 10 nm. Der nanoskalige Füllstoff wird ausgewählt aus der Gruppe:

Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente oder der Lanthanide, insbesondere Oxide, Hydroxide, Nitride, Halogenide, Carbide oder gemischte Oxid-/Hydroxid-/Halogenit-Verbindungen des Aluminiums, Siliciums, Zirkoniums, Titans, Zinns, Zinks, Eisens oder der (Erd)Alkalymetalle. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Tonerden, zum Beispiel Aluminiumoxide, Boehmit, Bayerit, Gibbsit, Diaspor und ähnliche. Geeignet sind Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonit, Montmorillonit, Hydrotalcit, Hectorit, Kaolinit, Boehmit, Glimmer, Vermiculit oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt werden Phyllosilikate, wie Magnesiumsilikat oder Aluminiumsilikat, sowie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit oder deren synthetische Analoga eingesetzt. Von den Modifikationen Cristobalit, Quarz und Tridynit des Siliciumdioxids wird die Quarz-Modifikation bevorzugt.

Desweiteren sind Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumfluorid, Cadmiumsulfid, Zinksulfid, Cadmiumselenid u. ä. als nanoskale Füllkörper geeignet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Komponente (C) amorphes Siliciumdioxid.

Als Verfahren zur Messung der Nanopartikel, insbesondere der amorphen Siliciumdioxidpartikel, kommt die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS small angle neutron scattering) zur Anwendung. Dieses Meßverfahren ist dem Fachmann geläufig und bedarf hier keiner näheren Erläuterung. Bei der SANS-Messung enthält man eine Partikelgrößenverteilungskurve, bei der der Volumenanteil von Partikeln mit entsprechender Größe (Durchmesser) aufgetragen ist über dem Partikeldurchmesser. Als mittlere Partikelgröße im Sinne der Erfindung wird definiert der Peak einer solchen SANS-Verteilungskurve, also die größte Volumenfraktion mit Partikeln entsprechenden Durchmessers. Die mittlere Partikelgröße liegt bevorzugt zwischen 6 und 40 nm, weiter vorzugsweise zwischen 8 und 30 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 nm. Die Siliciumdioxidpartikel sind vorzugsweise im wesentlichen kugelförmig.

Der Anteil des als Komponente (C) eingesetzten nanoskaligen Füllstoffes im erfindungsgemäßen Bindemittel beträgt 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der nanoskalige Füllstoff in einer fließfähigen Phase dispergiert, wobei die fließfähige Phase polymerisierbare Monomere, Oligomere und/oder Polymere enthält. Die fließfähige Phase kann aus einer Mischung der Komponenten (A), (B) und (D) bestehen, bevorzugt wird die fließfähige Phase aus Komponente (A) gebildet. Besonders bevorzugt ist die als Dispergiermittel eingesetzte fließfähige Phase wasserfrei, sie enthält also nur noch geringe Spuren Wasser.

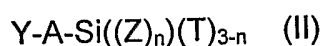
Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen sowie Siliciumdioxid-Dispersionen selbst sind in der EP-A1-1236765 offenbart, deren gesamter Inhalt in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Kommerziell verfügbare Dispersionen aus den Komponenten (A) und (C) sind von der Firma Hanse Chemie unter dem Handelsnamen Nanocryl® erhältlich.

Einsetzbare Produkte sind bevorzugt Nanocryl® XP21/0746, XP21/0768, XP 21/0396, XP 21/1045 oder XP 21/1515.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Bindemittel mindestens eine Silicium-organische Verbindung als Komponente (D). Aus der Gruppe der als Komponente (D) einsetzbaren Silicium-organischen Verbindungen wird als Komponente (D1) mindestens ein dreidimensional vernetzbares Polyorganosiloxan, welches nach der Vernetzung einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 70 nm bis 1000 nm aufweist, eingesetzt. Derartige Polyorganosiloxane sind der EP-B1-0407834 auf der Seite 3, Zeile 43 bis Seite 4, Zeile 19, beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente (D) als Komponente (D2) ein Reaktionsprodukt, bevorzugt ein Ver- oder Umesterungsprodukt, aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder deren Derivaten mit einem Silan (e), welches durch die allgemeine Formel (II) charakterisiert ist:



mit

Y = Epoxid, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, NHR"- Gruppe;

R" = linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkyl-; C₅-C₈-Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₂-Aralkylrest; Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; A-Si((Z)_n)(X)_{3-n}; ein mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituierter Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen;

A = eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen;

Z = C₁-C₁₈-Alkylgruppe, bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppe;

T = -NH₂; -NH-CO-R⁵, -OOC-R⁵; -O-N=C(R⁵)₂ oder OR⁶;

R⁵ = ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkylrest, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest;

R⁶ = R⁵, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest; oder ein Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H

und/oder $(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_m\text{-H}$; ein $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkylrest}$; ein $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylrest}$ oder ein $\text{C}_7\text{-C}_{12}\text{-Aralkylrest}$;

$m = 1$ bis 40, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere bevorzugt 1 bis 10;

$n = 0, 1$ oder 2.

Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_3$, $\text{HO-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HO-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{N-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{HO-(C}_2\text{H}_4\text{-O)}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{HS-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-NH-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{HN-((CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_3)_2$, oder $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{HO-(C}_2\text{H}_4\text{-O)}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_3$, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Silan(e) der allgemeinen Formel (II) bevorzugt 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxyphenylsilan und 3-Aminopropyldiethoxyethylsilan, insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, oder Gemische daraus, eingesetzt.

Kommerziell erhältliche Silane (e) werden von der Fa. Dynamit Nobel unter der Bezeichnung DYNASYLAN® angeboten. Es sind dies Alkoxysilanderivate mit zwei oder drei Alkoxyresten und ein bzw. zwei Alkylresten, an die auch zusätzlich funktionelle Gruppen gebunden sein können, beispielsweise Amino-, Mercapto-, Methacryloxy- oder eine Nitrilgruppe oder ein Halogenrest wie Chlor.

Insbesondere bevorzugt wird als Komponente (D2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und/oder Allyltriethoxysilan eingesetzt.

Komponente (D2) kann alleine oder in Mischung mit Komponente (D1) eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist Komponente (D) als Komponente (D3) ein urethangruppenhaltiges Silan mit einem Isocyanatgehalt < 1 Gew.-% NCO, bevorzugt < 0,5 Gew.-% NCO und insbesondere bevorzugt 0,1 Gew.-% NCO. Komponente (D3) kann dabei alleine oder in Mischung mit Komponente (D1) und/ oder Komponente (D2) eingesetzt werden.

Derartige urethangruppenhaltige Silane sind durch Umsetzung von Polyisocyanaten (c) mit Silanen (e) der allgemeinen Formel (II) erhältlich.

Komponente (D1), (D2) und/oder (D3) sind zu 0,3 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,4 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bis 0,5 Gew.-% enthalten.

Aus der Gruppe der als Komponente (D) einsetzbaren Silicium-organischen Verbindungen werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform urethangruppenhaltige Silane mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbare reaktive Gruppe als Komponente (D4) eingesetzt.

Komponente (D4) wird hergestellt, in dem man mindestens ein Polyisocyanat (c) mit mindestens einer Verbindung (d), welche sowohl mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe enthält und mit mindestens einem Silan (e) der Formel (II) umsetzt. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Im Sinne der Erfindung werden aus der Gruppe der Polyisocyanate (c) bevorzugt unsymmetrische Diisocyanate und/oder Polyurethan-Prepolymere mit freien NCO-Gruppen ausgewählt.

Unsymmetrische Diisocyanate weisen Isocyanatgruppen im Molekül auf, die sich in ihre Reaktivität unterscheiden. Bevorzugte unsymmetrische Diisocyanate sind 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI).

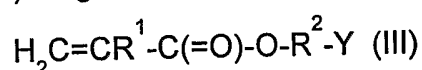
Hinweise zu dem breiten Spektrum an geeigneten Polyol- und Isocyanatkomponenten sowie Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren kann der Fachmann der Literatur zu Polyurethan-Prepolymeren entnehmen, beispielsweise der EP 0 150 444, EP 0 590 398 oder WO 99/24486.

Bevorzugt wird als Polyisocyanat (c) ein monomerenarmes Polyurethan-Prepolymer eingesetzt, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter "monomerenarm" eine niedrige Konzentration der monomeren, insbesondere aromatischen, Diisocyanate im PU-Prepolymeren mit freien NCO-Gruppen zu verstehen ist. Die Konzentration dieser sogenannten "Restmonomere" liegt unter einem, vorzugsweise zwischen 0 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung des PU-Prepolymeren mit freien NCO-Gruppen.

Monomerarme PU-Prepolymere mit freien NCO-Gruppen sind beispielsweise aus der DE 4136490, der WO 01/40342 sowie der WO-97/46603 bekannt und ausdrücklich Gegenstand dieser Erfindung.

Die mit einer NCO-Gruppe reaktive funktionelle Gruppe ist eine Gruppe, die ein nach dem Zerewittinoff Test bestimmbares, an ein N-, O- oder S-Atom gebundenes, aktives Wasserstoffatom aufweist. Hierunter fallen insbesondere die Wasserstoffatome von Wasser, Carboxy-, Amino-, Imino-, Hydroxy-, und Thiolgruppen.

Bevorzugt wird als Verbindung (d), welche sowohl mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe enthält, ein (Meth)acrylat der allgemeinen Formel (III) eingesetzt:



mit :

Y = eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe, bevorzugt OH, COOH, SH, NH₂, NHR³;

R¹ = H, CH₃;

R² = gesättigte oder ungesättigte lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 21 Kohlenstoffatomen, ggf. mit funktionellen Gruppen, beispielsweise mit einer Phenoxy- oder Acetoxygruppe, substituiert; bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, n-Butylen-, Isobutylen-Gruppe, oder eine C2-C4-Alkylenoxid-Gruppe, bevorzugt eine Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppe, insbesondere

bevorzugt eine Ethylenoxidgruppe mit 2 bis 10 Ethylenoxideinheiten und/oder eine Propylenoxidgruppe mit 1 bis 7 Propylenoxideinheiten;
 R^3 = linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C_1 - C_{18} -Alkylrest; C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl.

Die Herstellung derartiger (Meth)acrylate der allgemeinen Formel (III) ist dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt werden als (Meth)acrylate der allgemeinen Formel (III) Hydroxy(meth)acrylate ($Y=OH$) eingesetzt, beispielsweise: 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Polyethylenglykolacrylat, Polyethylenglykolmethacrylat, Polypropylenglykolacrylat und Polypropylenglykolmethacrylat, Glycerinmono-(meth)acrylat, 1,3-Glycerindi(meth)acrylat, 3-Phenoxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Toluyloxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Acetoxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]propylester der 4-Hydroxy-Benzoesäure, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat. Die Hydroxy-Acrylate oder -Methacrylate werden dabei einzeln oder im Gemisch eingesetzt.

Die Mengen an Polyisocyanat (c) und (Meth)acrylat der allgemeinen Formel (III) können in einem breiten Bereich ausgewählt werden. So kann das Verhältnis NCO-Gruppe des Polyisocyanats (c) zur gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppe Y des (Meth)acrylats der allgemeinen Formel (III) zwischen 0,6:1 bis 20:1 liegen. Bevorzugt beträgt das Verhältnis NCO:Y 1,2:1 bis 10:1.

Die molare Masse des Umsetzungsproduktes von Polyisocyanat (c) mit Verbindung (d), welche sowohl mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe enthält, liegt zwischen 100 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 110 g/mol und 6000 g/mol und insbesondere bevorzugt zwischen 120 g/mol und 4000 g/mol. Der NCO-Wert des Umsetzungsproduktes von Polyisocyanat (c) mit Verbindung (d), welche sowohl mindestens eine mit NCO-

Gruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe enthält, liegt zwischen 2 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% (bestimmt nach Spiegelberger).

Zur Herstellung von Komponente (D4) können sowohl Mischungen von Polyisocyanaten (c) und/oder Mischungen des Silans (e) eingesetzt werden.

Die Reaktion der Polyisocyanatkomponente (c) mit dem Silan (e) erfolgt in einem molaren NCO/Y-Verhältnis von 1:0,01 bis 1, bevorzugt von 1: 0,05 bis 0,7 und insbesondere bevorzugt von 1: 0,1 bis 0,4.

Das Reaktionsprodukt aus der Polyisocyanatkomponente (c) und dem Silan (e) weist einen NCO-Wert von 1-30 %, bevorzugt 10-28 %, insbesondere bevorzugt 15-25 % auf, bestimmt nach Spiegelberger und besitzt eine molare Masse von 100 g/mol bis 1000 g/mol. Verfahren zur Herstellung derartiger Reaktionsprodukte und die Reaktionsprodukte selbst sind in der DE-A1-10162642 offenbart.

Zur Herstellung von Komponente (D4) werden das mindestens eine Polyisocyanat (c), die mindestens eine Verbindung (d), welche sowohl mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch mindestens eine durch Bestrahlung härtbare reaktive funktionelle Gruppe enthält und das mindestens eine Silan (e) in einer sogenannten "Eintopfreaktion" miteinander zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung kann aber auch stufenweise geschehen, das heißt, in einer ersten Stufe wird (c) mit (d) oder (e) umgesetzt und in einer zweiten Stufe wird (e) oder (d) mit dem entsprechenden Reaktionsprodukt aus der ersten Stufe weiter umgesetzt.

Zum Reaktionsende weist Komponente (D4) einen Gehalt an freiem monomeren Polyisocyanat von < 0,05 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht von Komponente (D4).

Um die Komponente D stabil mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel zu vermischen, soll sie keine mit den übrigen Bestandteilen unter Lagerbedingungen reaktive Gruppen enthalten. Sie soll insbesondere frei von Isocyanatgruppen sein.

Die funktionelle Gruppe - Si(T)_{3-n} gemäß Formel (II) der als Komponente (D3) und (D4) eingesetzten Silicium-organischen Verbindung dient zum Aufbau eines anorganischen Netzwerkes aus Si-O-Si-Einheiten.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels als 1-Komponenten (1K)-Klebstoff ist Komponente (D3) und (D4) bevorzugt hydrolyseempfindlich, das heißt, in Gegenwart von Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit wird die Si-T Bindung unter Freisetzung entsprechender Spaltprodukte und unter gleichzeitiger Vernetzung zersetzt. Entsprechend der Gruppe T in Formel (II) entstehen bei der als Polykondensationsreaktion ablaufenden Vernetzung als Spaltprodukte beispielsweise Amine, Säureamide, Oxime oder Alkohole.

Der Verlauf der Si-O-Si- Netzwerkbildung kann hierbei z. B. mittels Karl- Fischer-Titration (Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse) untersucht werden.

Komponente (C) ist bevorzugt zur Netzwerkbildung befähigt, insbesondere ist die Si-O-Si- Netzwerkbildung durch Polykondensation bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine Reaktion an der Oberfläche von Komponente (C) mit Komponente (D) in Gegenwart einer Metallverbindung der Formel (IV):



als Komponente (E) erfolgen.

Das Metall M dieser Verbindung wird unter solchen Elementen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems ausgewählt, die formal in der Oxidationsstufe 3 oder 4 existieren können. Bevorzugt bedeutet es Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, B oder Al. Je nach Wertigkeit bedeutet $x = 3$ oder 4 .

Der Rest R^9 , der gleich oder verschieden sein kann, ist aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxyl ausgewählt. Da viele Metallverbindungen mit der formalen Oxidationsstufe 3 oder 4 auch als Komplexe mit einer Vielzahl von Liganden vorliegen können, kann das Bindemittel statt dessen oder zusätzlich jedoch auch Verbindungen enthalten, in denen ein Teil oder alle Gruppen R^9 der Formel (IV) ersetzt sind durch einen oder mehrere Liganden L, der/die stärker an das Metall M gebunden werden als die Gruppe R^9 . Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in der DE 10044216 A1 (S. 4, Zeilen 1 bis 31) beschrieben.

Geeignete Metallverbindungen sind auch unter der Bezeichnung "Haftvermittler" bekannt und stellen ein oder mehrere Metallzentren wie Si, Ti, Zr oder Al dar, die an funktionelle organische Gruppen gebunden sind.

Entsprechende Titan-, Zirkonium- oder Aluminium-Verbindungen werden beispielsweise in der DE 4128743 C2 auf den Seiten 7 und 8 beschrieben, wobei für die Zr- und Ti-Verbindungen $r = 0$ gilt.

Bevorzugt wird als Komponente (E) Tetrabutyltitanat, Zinn(II)octanoat, Dibutylzinndilaurat, Tetraethoxysilan oder Methyltrimethoxysilan eingesetzt. Weitere bevorzugt als Komponente (E) einsetzbare Metallverbindungen (IV) sind in der EP 1342742 A1 auf der Seite 5, Zeilen 28 bis 52, beschrieben und gehören mit zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Kommerziell sind Titanate von der Fa. Kenrich Petrochemicals, Inc. Erhältlich unter der Bezeichnung "KR"- oder "LICA"-- Substanzen. Ähnlich zu den oben erwähnten Silanen sind diese Reagenzien Verbindungen mit Alkoxyresten und gegebenenfalls zusätzlich durch funktionelle Gruppen substituierte Reste, die über Sauerstoff an das Metallzentrum gebunden sind. Die funktionellen Gruppen sind beispielsweise Amino-, Mercapto- oder Hydroxylgruppen.

Geeignete Zirkonat-Verbindungen sind beispielsweise die als "KZ"- oder "LZ"- Reagenzien bei Kenrich Petrochemicals, Inc. erhältlichen Verbindungen, gegebenenfalls mit Amino- oder Mercaptogruppen.

Komponente (E) wird in dem erfindungsgemäßen Bindemittel zu 0 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Komponenten. Die Reaktion erfolgt insbesondere unter der Einwirkung von Wasser, d. h. insbesondere nach dem Auftragen als Klebstoff kann Feuchtigkeit in den Klebstoff eindringen und dann eine chemische Vernetzung zwischen den Komponenten C und D und ggf. E sicherstellen.

Das Auslösen der Polyreaktion der strahlenhärtbaren Gruppen kann durch UV-, Elektronen-Strahlen, sichtbares Licht, aber auch IR-Strahlung erfolgen. Bei Elektronen- oder UV-Bestrahlung werden die gewünschten Produkteigenschaften über die Strahlendosis eingestellt, bei IR-Strahlung über die Produkttemperatur und die Verweilzeit. Der Ablauf der photochemischen Härtung kann IR-

spektroskopisch untersucht werden (Intensität und Relation der C=C und C=O Banden).

Im Rahmen der Erfindung ist die Bestrahlung mit UV-Licht oder mit Elektronenstrahlen bevorzugt.

Für den Fall, dass das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften unter UV-Bestrahlung polymerisiert werden soll, ist in der Bindemittelzusammensetzung mindestens ein Photoinitiator (F) enthalten.

Bevorzugt wird ein Photoinitiator (F) eingesetzt, der bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von etwa 215 bis etwa 480 nm dazu in der Lage ist, eine radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Doppelbindungen zu initiieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind zum Einsatz als Photoinitiator (F) grundsätzlich alle handelsüblichen Photoinitiatoren geeignet, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel kompatibel sind, d. h. wenigstens weitgehend homogene Gemische ergeben.

Beispielsweise sind dies alle Norrish-Type I fragmentierenden Substanzen. Beispiele hierfür sind Benzophenon, Campherchinon, Quantacure (Hersteller: International Bio-Synthetics), Kayacure MBP (Hersteller Nippon Kayaku), Esacure BO (Hersteller: Fratelli Lamberti), Trigonal 14 (Hersteller: Akzo), Photoinitiatoren der Irgacure[®]-, oder Darocur[®]- Reihe (Firma Ciba), beispielsweise Darocur[®] 1173 und/oder Fi-4 (Hersteller: Eastman). Insbesondere geeignet sind darunter Irgacure[®] 651, Irgacure[®] 369, Irgacure[®] 184, Irgacure[®] 907, Irgacure[®] 784, Irgacure 500, Irgacure 1000, Darocur MBF, Irgacure 1300, Darocur 4265, Darocur TPO, Irgacure 819 und 918 DW, Irgacure 2022 oder Irgacure[®] 2959 oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Weiterhin geeignet sind Phosphinoxid-Verbindungen (Lucirin TPO, Hersteller: BASF AG), das auch im Gemisch mit einem oder mehreren der oben genannten Photoinitiatoren eingesetzt werden kann.

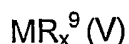
Das erfindungsgemäße Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften enthält den Photoinitiator (F) in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt, 0,5 bis 10 Gew.-% insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bindemittelzusammensetzung.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Bindemittel Zusatzstoffe (G) enthalten, die am gesamten Bindemittel einen Anteil von bis zu etwa 50 Gew.-%

haben können. Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen (G) zählen beispielsweise Weichmacher, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Füllstoffe, und Mittel zur Beeinflussung der Fließfähigkeit der Dispersion von Komponente (C) in Komponente (A), (B) oder (D) oder in einem Gemisch aus diesen Komponenten.

Das erfindungsgemäße Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften enthält vorzugsweise

- I) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt bis 60 Gew.-%, insbesondere bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% mindestens eine im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20 °C bis 80 °C, fließfähige Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe als Komponente (A);
- II) 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt über 5 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% mindestens eine Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer COOH-Gruppe als Komponente (B);
- III) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, mindestens einen nanoskaligen Füllstoff als Komponente (C), der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorganosiloxane.
- IV) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt, 0,3 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer Silicium-organischen Verbindung als Komponente (D),
- V) 0 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% einer Metallverbindung der Formel (IV)



mit M = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, B, Al,

X = 3 oder 4,

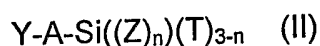
R⁹= Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carboxyl-Gruppe, wobei der Rest R gleich oder verschieden sein kann, als Komponente (E),

- VI) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% eines Photoinitiators als Komponente (F),
- VII) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe als Komponente (G), ausgewählt aus der Gruppe Weichmacher, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Füllstoffe und Mittel zur Beeinflussung der Fließfähigkeit der Dispersion von Komponente (C) in Komponente (A), (B) oder (D) oder in einem Gemisch aus diesen Komponenten, wobei die Summe der genannten Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

In einer besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung enthält das Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften

10 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Silicium-organischen Verbindung als Komponente (D4), wobei Komponente (D4) erhältlich ist durch Umsetzung von

- (i) einem monomerenarmen Polyurethan-Prepolymeren mit freien NCO-Gruppen als Polyisocyanat (a), wobei das monomerenarme Polyurethan-Prepolymer ein Additionsprodukt ist aus mindestens einem Polyisocyanat der Gruppe IPDI, MDI oder TDI und mindestens einem Polyols mit einer molaren Masse von 150 g/mol bis 2000 g/mol; und mindestens
- (ii) einem Hydroxyacrylat aus der Gruppe 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, und mindestens
- (iii) einer Verbindung der Formel:



mit

Y = eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe, bevorzugt eine -OH, -COOH, -SH, -NH₂, NHR"- Gruppe;

R" = linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkyl-; C₅-C₈-Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₂-Aralkylrest; Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; A-Si((Z)_n)(X)_{3-n}; ein mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituierter Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen;

- A = eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
- Z = C₁-C₁₈-Alkylgruppe, bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppe;
- T = -NH₂; -NH-CO-R⁵; -OOC-R⁵; -O-N=C(R⁵)₂ oder OR⁶;
- R⁵ = ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkylrest, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest;
- R⁶ = R⁵, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest; oder ein Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; ein C₅-C₈-Cycloalkylrest; ein C₆-C₁₀-Arylrest oder ein C₇-C₁₂-Aralkylrest;
- m = 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere bevorzugt 1 bis 10;
- n = 0, 1 oder 2.

Das monomerenarme Polyurethan-Prepolymer der Stufe (i) enthält weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,3 und insbesondere bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% freies monomeres Polyisocyanat der Gruppe IPDI, MDI oder TDI, bezogen auf die Gesamtmenge PU-Prepolymer. Die vorhandenen Isocyanatgruppen soll während der Umsetzung der Bestandteile i, ii, iii zu D4 abreagieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung sind die Komponenten (D1), (D2) und/oder (D3) zu 0,3 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,4 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Komponenten (I) bis (VII).

Das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften kann, je nach gefordertem Anwendungsbereich, noch bis zu 60 Gew.-% von inerten Lösemitteln enthalten.

Als Lösemittel sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten organischen Lösemittel verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan,

Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften kann durch übliche, dem Fachmann im Rahmen der Herstellung von polymeren Mischungen bekannten Techniken erfolgen.

Die Härtung des Bindemittels führt zu blockfesten, d. h. nicht klebenden und insbesondere kratzfesten Beschichtungen, Füll- oder Dichtstoffen mit flexiblen Eigenschaften oder auch oberflächenklebrigen Klebstoffen. Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften können daher als Beschichtungsmittel, Füll-, Dicht- oder Klebstoff eingesetzt werden und zeichnen sich als Kleb-, Dicht-, oder Füllstoffe mit Barriereeigenschaften gegenüber CO₂, O₂, N₂, Gasmischungen, beispielsweise aus CO₂ und N₂, Wasserdampf und Aromastoffen aus.

Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften zum Füllen, Dichten, Beschichten und Verkleben unterschiedlichster Materialien verwendbar. Zu den Materialien zählen beispielsweise Holz, Metall, Glas, Pflanzenfasern, Stein, Papier, Cellulosehydrat, Kunststoffe wie Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylacetatolefinen, Polyamide, oder Metallfolien, beispielsweise aus Aluminium, Blei oder Kupfer.

Das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften kann durch alle geeigneten Verfahren auf das Substrat aufgetragen werden, beispielsweise durch Sprühen, Rakeln, 3-4-Walzenauftragswerke im Falle der Anwendung eines lösemittelfreien Bindemittels oder 2 Walzenauftragswerke im Falle der Anwendung eines lösemittelhaltigen Bindemittels.

Das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften eignet sich zur Beschichtung von Substraten aus Glas, Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc. Die Bindemittel sind insbesondere für die Beschichtung optischer, optoelektrischer oder elektronischer Artikel geeignet und zur Beschichtung von Containern für Treib- und Heizstoffe.

Mit dem erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittel werden Klebstoffe mit Barriere-Eigenschaften zur Verfügung gestellt, die sich bevorzugt für die Herstellung von Folienverbunden eignen. Durch einen Gehalt von weniger als 0,05 Gew.-% an monomeren Polyisocyanat eignet sich das Bindemittel insbesondere für flexible Folienverbunde, die im Lebensmittelverpackungsbereich eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Folienverbunden aus mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen Kunststofffolien, die durch das teil- oder vollflächige Verkleben von Folien erhältlich sind, unter Verwendung des erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Bindemittels mit Barriere-Eigenschaften.

Der Auftrag des Bindemittels auf die zu verklebenden Folien kann mit üblicherweise für solche Zwecke eingesetzten Maschinen, beispielsweise mit herkömmlichen Laminiermaschinen erfolgen. Besonders geeignet ist der Auftrag des Bindemittels im flüssigen Zustand auf eine zu einem Laminat zu verklebende Folie, beispielsweise einer Folie aus Kunststoff oder Metall. Die Viskosität des Bindemittels wird so gewählt, dass es bei typischen Verarbeitungstemperaturen eine Viskosität von etwa 500 mPas insbesondere 1 000 mPas bis etwa 5 000 mPas (gemessen mit Brookfield Digital Viscosimeter RVT DV-II, Spindel 27) aufweist. Typische Verarbeitungstemperaturen sind beispielsweise etwa 25°C bis etwa 75 °C bei der Herstellung flexibler Verpackungsfolien (flexible packaging), etwa 70 bis etwa 90 °C bei der Kaschierung von Hochglanzfolien und etwa 80 bis etwa 130 °C bei Anwendungen im Textilbereich.

Die mit dem erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen strahlenhärtbaren Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften beschichtete Folie wird zunächst im Trockenkanal bei 40 bis

120 °C getrocknet, dann mit mindestens einer weiteren Folie, ggf. unter Druck, kaschiert und anschließend bestrahlt. Bei den erfindungsgemäßen lösemittelfreien Bindemittel entfällt die Trockenstufe.

Das erfindungsgemäße strahlenhärtbare Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften gewinnt durch die Bestrahlung und die damit verbundene Vernetzungsreaktion an Molekulargewicht, hat dadurch mehr Kohäsion und besitzt eine haftklebrige Oberfläche. Erfolgt die Bestrahlung mittels UV-Licht, enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Bindemittel mindestens einen Photoinitiator als Komponente (F).

Das beschriebene Verfahren kann mehrfach wiederholt werden, so dass Folienverbunde hergestellt werden können, die aus mehr als zwei verklebten Schichten bestehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Schutzgasatmosphäre, also in Anwesenheit inerter Gase wie Stickstoff durchgeführt werden. Es ist aber auch vorteilhafterweise unter Normalatmosphäre, wie sie typischerweise in den Produktionshallen vorherrscht, problemlos durchführbar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verbundfolie, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels. Die Verbundfolie ist insbesondere als Barriere-Folie zum Verpacken von Lebensmitteln geeignet. In der Praxis der Lebensmittelverpackung spricht man von Barriere-Folien, wenn die Sauerstoffdurchlässigkeit $Q(O_2) < 100 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{Tag} \times \text{bar})$ und die Wasserdampfdurchlässigkeit $Q(H_2O) < 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bei 23 °C und 85 % rel. Feuchte beträgt (Delventhal, Verpackungs-Rundschau 3/1991, Seite 19-23).

Beispiele Kaschierklebstoff:

Es werden

- 18,75 g (Komponente A) eines difunktionellen aromatischen Polyurethanacrylates mit einer Molmasse von ca. 5000 g/mol (Akzo Nobel Actilane 170),
- 76,5 g (Komponente B eines carbonsäuremodifizierten Acrylatderivates (Cognis Photomer 4173),
- 51,0 g feindisperses SiO₂ gemischt und homogenisiert. Dazu werden dann
- 1,5 g (Komponente D) Allyltrimethoxysilan gegeben und vermischt. Es werden
- 2,25 g eines handelsüblichen Photoinitiators (Ciba Irgacure 819) zugesetzt und homogenisiert.

Es wird ein flüssiger Kaschierklebstoff erhalten.

Vergleichsversuch

Es wird eine analoge Klebstoffmischung ohne SiO₂ hergestellt, wobei die Menge der Komponente C durch gleiche Anteile Komponente B ersetzt wird.

Kaschierversuche

Der Klebstoff wird auf eine O₂ Folie aufgetragen bei ca. 80 °C. Das Auftragsgewicht des Klebstoffes betrug jeweils 2 g/m². Anschließend wird eine zweite Folie aufkaschiert.

Kaschiert wurden:

- a) 2 Folien aus orientiertem Polypropylen (OPP) (ExxonMobil MB 400)
- b) Polyesterfolie (PET) (Mitsubishi RNK) mit Polyethylenfolie (Nordenia PE K088).

Anschließend folgte eine Bestrahlung mit UV-Strahlen mit einer 120-W-Quecksilberlampe (UV-Dosis $\cong$ 70 mJ/cm²).

Es ergibt sich eine klare und stabile Verklebung.

Das Barriereverhalten gegen Wasserdampf ist gut.

Sauerstoffdurchlässigkeit-Messungen:

Prüfungen nach DIN 53380, Angaben in Mittelwerten aus 3 Messungen.

- Verklebt mit Versuchsklebstoff:

OPP // OPP Verbund: 157 cm³/m³.24h.atm

PET // PE Verbund: 17 cm³/m³.24h.atm

- Verklebt mit Vergleichsversuch:

OPP // OPP Verbund: 596 cm³/m³.24h.atm

PET // PE Verbund: 77 cm³/m³.24h.atm

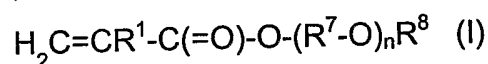
Die Sauerstoffdurchlässigkeit mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff ist verbessert.

Patentansprüche

1. Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften, enthaltend
 - A) mindestens eine im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20°C bis 80°C, fließfähige Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe als Komponente (A);
 - B) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer COOH-Gruppe als Komponente (B); und
 - C) mindestens einen nanoskaligen Füllstoff als Komponente (C), der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorganosiloxane.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 60 °C eine Viskosität von 50 mPa.s bis 52 000 mPa.s aufweist (gemessen nach Brookfield, Digital Viscosimeter RVT DV-II, Spindel 27).
3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei der Verarbeitungstemperatur zwischen 500 mPas bis 5000 mPas beträgt.
4. Bindemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe: Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylester, Methacrylsäure- und/oder Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate, ungesättigte Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyacetale, Polyurethane, Polyolefine, Vinylpolymere oder Kautschukpolymere wie Nitril- oder Styrol/Butadien-Kautschuk.
5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) Verbindungen aus der Gruppe: (Meth)acrylsäure- Homo- und/oder Copolymerisate, Polyester(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate oder Polyurethan(meth)acrylate ausgewählt werden.

6. Bindemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit aromatischen, aliphatischen, cycloaliphatischen, Polyolen oder Polyetheralkoholen, insbesondere (Meth)Acrylatester aliphatischer Polyole mit 2 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen, ausgewählt werden.

7. Bindemittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden:



mit :

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3;$

$\text{R}^7 =$ geradkettig oder verzweigte Alkylengruppe von C_2 bis $\text{C}_{10};$

$\text{R}^8 =$ geradkettig oder verzweigte Alkylengruppe von C_1 bis $\text{C}_{25};$

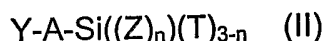
$n = 1$ bis 25.

8. Bindemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A) Methoxyethylacrylat, Ethoxymethylmethacrylat, Methoxyethoxyethylmethacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, Butyldiethylenglykolmethacrylat, ethoxyliertes Nonylphenolacrylat, ethoxyliertes Laurylalkoholmethacrylat, alkoxyliertes Tetrahydrofurfurylacrylat, oder Methoxypolyethylenglykolmono-acrylat ist.

9. Bindemittel nach Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (A), ausgewählt ist aus der Gruppe hydrofunktionelles Ethylhexylmethacrylat, Octyl-/Decylacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-Triacrylat, modifizierte aromatische oder aliphatische Epoxyacrylate, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylat, Caprolacton-modifizierte Neopentylglykolhydroxypivalatdi(meth)acrylate, Ethylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Propylenoxid-modifizierte Neopentylglykoldi(meth)acrylate, Ethylenoxid-modifizierte 1,6-Hexandioldi(meth)acrylate oder Propylenoxid-modifizierte 1,6-Hexandioldi(meth)acrylate, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Polypropylen-

glykoldi(meth)acrylate, Pentaerythritoltri- und tetra(meth)acrylat, Dipentaerythritol-tetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurat, Caprolacton-modifizierte Tris[(meth)acryloxyethyl]isocyanurate oder Trimethylolpropan-tetra(meth)acrylat, Di-, Tri- und Tetrapropylenglykoldiacrylat, Neopentylglykol-propoxylatdi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-monethoxytri(meth)acrylat und Pentaerythritoltriacrylat, aminmodifizierte Polyetheracrylate.

10. Bindemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe: auf Polyetherpolyolen aufgebaute säuremodifizierte (Meth)acrylate, acrylierte Karbonsäure-terminierte Polyester, säuremodifizierte Polybutadiene oder deren Mischungen der genannten Verbindungen.
11. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (C) amorphes Siliciumdioxid ist.
12. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) mindestens eine Silicium-organische Verbindung enthalten ist.
13. Bindemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (D) als Komponente (D1) mindestens ein dreidimensional vernetzbares Polyorganosiloxan, welches nach der Vernetzung einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 70 nm bis 1000 nm aufweist, ist.
14. Bindemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) ein Reaktionsprodukt (D2) eingesetzt wird, bevorzugt ein Ver- oder Umesterungsprodukt, aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder deren Derivaten mit einem Silan (e), wobei das Silan (e) durch die allgemeine Formel (II) charakterisiert ist:



mit

Y = Epoxid, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, NHR"- Gruppe;

R" = linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkyl-; C₅-C₈-Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₂-Aralkylrest; Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; A-Si((Z)_n)(X)_{3-n}; ein mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituierter Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen; Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen;

A = eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen;

Z = C₁-C₁₈-Alkylgruppe, bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppe;

T = -NH₂; -NH-CO-R⁵, -OOC-R⁵; -O-N=C(R⁵)₂ oder OR⁶;

R⁵ = ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkylrest, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest;

R⁶ = R⁵, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest; oder ein Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; ein C₅-C₈-Cycloalkylrest; ein C₆-C₁₀-Arylrest oder ein C₇-C₁₂-Aralkylrest;

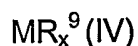
m = 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere bevorzugt 1 bis 10;

n = 0, 1 oder 2.

15. Bindemittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan (e) der allgemeinen Formel (II) ausgewählt ist aus der Gruppe: 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxymethylsilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyldimethoxyphenylsilan und 3-Aminopropyldiethoxyethylsilan, insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, oder Gemische daraus.

16. Bindemittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (D2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und/oder Allyltriethoxysilan ist.

17. Bindemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) ein urethangruppenhaltiges Silan (D3) mit einem Isocyanatgehalt < 1 Gew.-% NCO, bevorzugt < 0,5 Gew.-% NCO und insbesondere bevorzugt < 0,1 Gew.-% NCO, eingesetzt wird.
18. Bindemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (D) als Komponente (D4) ein urethangruppenhaltiges Silan mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktive Gruppe ist.
19. Bindemittel mit Barriere-Eigenschaften, enthaltend
- I. 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-% mindestens eine im Bereich von 18°C bis 100 °C, bevorzugt 20 °C bis 80 °C, fließfähige Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe als Komponente (A);
 - II. 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% mindestens eine Verbindung mit mindestens einer durch Bestrahlung härtbaren reaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer COOH-Gruppe als Komponente (B);
 - III. 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, mindestens einen nanoskaligen Füllstoff als Komponente (C), der bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe: Oxide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Telluride, Selenide der zweiten bis vierten Hauptgruppe, der Übergangselemente, der Lanthanide und/oder aus der Gruppe der Polyorganosiloxane.
 - IV. 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt, 0,3 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer Silicium-organischen Verbindung als Komponente (D),
 - V. 0 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% einer Metallverbindung der Formel (IV)



mit $M = \text{Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, B, Al}$,

$X = 3$ oder 4 ,

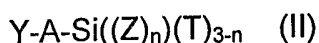
$R^9 =$ Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carboxyl-Gruppe, wobei der Rest R gleich oder verschieden sein kann, als Komponente (E),

- VI. 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% eines Photoinitiators als Komponente (F),
- VII. 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe als Komponente (G), ausgewählt aus der Gruppe Weichmacher, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Füllstoffe und Mittel zur Beeinflussung der Fließfähigkeit der Dispersion von Komponente (C) in Komponente (A), (B) oder (D) oder in einem Gemisch aus diesen Komponenten, wobei die Summe der genannten Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

20. Bindemittel nach Anspruch 19, enthaltend als Komponente (D)

10 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, eine Silicium-organischen Verbindung (D4), wobei Komponente (D4) erhältlich ist durch Umsetzung von

- (i) einem monomerenarmen Polyurethan-Prepolymeren mit freien NCO-Gruppen als Polyisocyanat (a), wobei das monomerenarme Polyurethan-Prepolymer ein Additionsprodukt ist aus mindestens einem Polyisocyanat der Gruppe IPDI, MDI oder TDI und mindestens einem Polyols mit einer molaren Masse von 150 g/mol bis 2000 g/mol; und mindestens
- (ii) einem Hydroxyacrylat aus der Gruppe 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, und mindestens
- (iii) einer Verbindung der Formel:



mit

$Y =$ eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe, bevorzugt eine -OH, -COOH, -SH, -NH₂, NHR"- Gruppe;

$R'' =$ linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter C₁-C₁₈-Alkyl-; C₅-C₈-Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₂-Aralkylrest; Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt -(CH₂-CH₂-O)_m-H und/oder (CH₂-

$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_m\text{-H}$; $\text{A-Si}((\text{Z})_n)(\text{X})_{3-n}$; ein mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituierter Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen;

A = eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Z = $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylgruppe, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe;

T = -NH_2 ; -NH-CO-R^5 ; -OOC-R^5 ; $\text{-O-N=C(R}^5)_2$ oder OR^6 ;

R^5 = ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylrest, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest;

R^6 = R^5 , bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- Propyl- oder iso-Propylrest; oder ein Oxyalkylenrest mit bis zu 4 C-Atomen, bevorzugt $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_m\text{-H}$ und/oder $\text{(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_m\text{-H}$; ein $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkylrest; ein $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylrest oder ein $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkylrest;

m = 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere bevorzugt 1 bis 10;

n = 0, 1 oder 2.

21. Bindemittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das monomerenarme Polyurethan-Prepolymer weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,3 und insbesondere bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% freies Polyisocyanat der Gruppe IPDI, MDI oder TDI, bezogen auf die Gesamtmenge PU-Prepolymer, enthält.

22. Verwendung des Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 21 als strahlenhärteres Bindemittel in Beschichtungsmitteln, Füll-, Dicht- oder Klebstoffen.

23. Verwendung des Bindemittels nach Anspruch 22 zur Herstellung von Folienverbunden.

24. Verfahren zur Herstellung von Folienverbunden aus mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen Kunststofffolien, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21 verwendet.

25. Folienverbund, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 24.
26. Folienverbund nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass er Barriere-Eigenschaften gegenüber CO₂, O₂, N₂, Wasserdampf und Aromastoffen aufweist.
27. Verwendung eines Folienverbundes nach Anspruch 25 oder 26 zur Verpackung von Lebensmitteln.