

(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
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/23489 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 7/02 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09022
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. September 2000 (15.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 46 898.2 30. September 1999 (30.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER-ROSCHER, Bernd [DE/DE]; In der Feuer 10, 67434 Neustadt (DE). SCHUMACHER, Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE). BARWICH, Jürgen [DE/DE]; Triftbrunnenweg 42b, 67434 Neustadt (DE). FINK, Ralf [DE/DE]; Mainstr. 6, 67117 Limburgerhof (DE). DÜSTERWALD, Uwe [DE/DE]; Waldstr. 19a, 66851 Queidersbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

(54) Title: ADHESIVES FOR FROZEN SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFFE FÜR TIEFGEKÜHLTE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to the use of radically polymerised polymers that are crosslinkable by means of UV-light and consists of at least 50 wt. % C₂ to C₁₈ alkyl(meth)acrylates and are used as an adhesive for gluing together carriers on substrates, whereby said carriers are coated with the polymers. Said polymers are built-up by monomers. The invention is characterised in that 0.1 to 30 wt. % of said monomers are monomers A without carboxylic acid- or carboxylic acid anhydride groups and with a water solubility greater than 5 g monomers per litre of water. The substrates are humid, especially frozen substrates.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von radikalisch polymerisierten, mit UV-Licht vernetzbaren Polymerisaten, welche zu mindestens 50 Gew. % aus C₂ bis C₁₈ Alkyl(meth)acrylaten bestehen, als Klebstoff für die Verklebung von mit dem Polymerisat beschichteten Trägern auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei 0,1 bis 30 Gew. % der Monomeren, aus denen das Polymerisat aufgebaut ist, um Monomere A ohne Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen und mit einer Wasserlöslichkeit grösser 5 g Monomere pro Liter Wasser handelt und es sich bei den Substraten um feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate handelt.



WO 01/23489 A1

Klebstoffe für tiefgekühlte Substrate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von radikalisch polymerisierten, mit UV-Licht vernetzbaren Polymerisaten, welche zu mindestens 50 Gew % aus C₂ bis C₁₈ Alkyl(meth)acrylaten bestehen, als Klebstoff für die Verklebung von mit dem Polymerisat beschichteten Trägern auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei 0,1 bis 30 Gew % der Monomeren, aus denen das Polymerisat aufgebaut ist, um Monomere A ohne Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen und mit einer Wasserlöslichkeit größer 5 g Monomere pro Liter Wasser handelt und es sich bei den Substraten um feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate handelt.

UV-Licht vernetzbare Polymerisate und ihre Verwendung als Klebstoff, z.B. als Schmelzhaftklebstoff, sind z.B. aus DE-A-2 411 169, EP-A-246 848, DE-A-4 037 079 oder DE-A-3 844 444 bekannt.

Für feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate wurden diese Klebstoffe bisher nicht verwendet.

25 Für die Herstellung von Tiefkühletiketten werden im allgemeinen Blockpolymere vom Typ Styrol-Isopren-Styrol oder Styrol-Butadien-Styrol eingesetzt. Ein allgemeiner Nachteil dieser Blockcopolymeren liegt in ihrer Weichheit, was zu Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und Anwendung führt.

30

Gewünscht sind alternative Polymerisate als Klebstoff für feuchte, tiefgekühlte Substrate.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, alternative Polymerisate für eine derartige Verwendung zur Verfügung stellen. Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

Zur Vernetzung mit UV-Licht kann das Polymerisat einen Fotoinitiator enthalten. Der Fotoinitiator kann an das Polymerisat gebunden sein, er kann aber auch ungebunden und lediglich mit dem Polymerisat vermischt sein.

40 Übliche Fotoinitiator, die dem Polymerisat zugesetzt werden können sind z.B. Acetophenon, Benzoinether, Benzyldialkylketole oder deren Derivate.

45

2

Der Gehalt des zugemischten Fotoinitiators beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew. Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew. Teile pro 100 Gew. Teile Polymerisat.

- 5 Durch Bestrahlung mit energiereichen Licht, insbesondere UV-Licht, bewirkt der Fotoinitiator bzw. die Fotoinitiatorgruppe eine Vernetzung des Polymeren, vorzugsweise durch eine chemische Pfropfreaktion der Fotoinitiatorgruppe mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Ein-
- 10 schub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H Gruppierung erfolgen.

Der Wellenlängenbereich, in dem die Fotoinitiatorgruppe aktiviert werden kann, d.h. in den die Hauptabsorptionsbande der Fotoini-

15 tiatorgruppe liegt, ist vorzugsweise 200 bis 450 nm, besonders bevorzugt 250 bis 350, ganz besonders bevorzugt 250 bis 280 nm.

Bevorzugt ist der Fotoinitiator an das Polymer gebunden.

- 20 Das Polymerisat ist durch radikalische Polymerisation aus ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Verbindungen erhältlich.

In dem bevorzugten Fall, daß der Fotoinitiator an das Polymerisat

25 gebunden ist, wird vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Verbindung mit einer Fotoinitiatorgruppe durch Copolymerisation eingebunden.

Das mit UV-Licht vernetzbare Polymerisat besteht vorzugsweise zu

30 50 bis 99,85 Gew.-%, bevorzugt zu 60 bis 99,4, ganz besonders bevorzugt zu 80 bis 98,9 Gew.-% aus C₂ bis C₁₈ Alkyl(meth)acrylaten. Bevorzugt sind C₂-C₁₀ Alkyl(meth)acrylate, z.B. n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylate. Insbesondere werden Mischungen der Alkyl(meth)acrylate verwendet.

35 Das Polymerisat besteht im Fall des einpolymerisierten Fotoinitiators weiterhin zu 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,1 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 1 Gew.-% aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Fotoinitiator-

40 gruppe.

Bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Fotoinitiatorgruppe handelt es sich vorzugsweise um ein Acetophenon- oder besonders bevorzugt ein Benzophenonderivat.

45

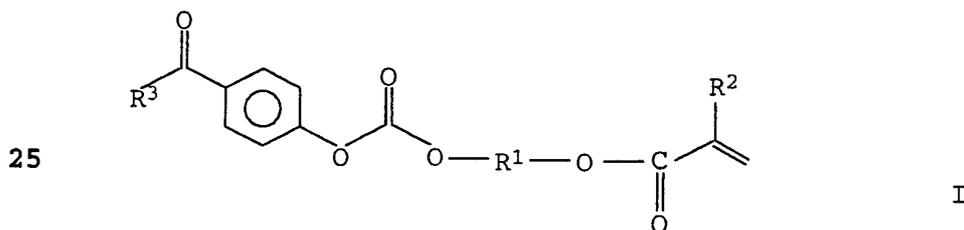
Geeignete Verbindungen sind Acetophenon- oder Benzophenon-derivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Acryl- oder Meth-
5 acrylgruppe.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im
10 allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

Die Spacergruppe kann z.B. bis zu 100 C-Atome enthalten.

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in
15 EP-A-346 734, EP-A-377199 (1. Anspruch), DE-A-4 037 079 (1. Anspruch) und DE-A- 3 844 444 (1. Anspruch) beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offenbart. Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche
20 der Formel

20



worin R¹ für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R² für
30 ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R³ für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht.

R¹ steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C₂-C₈-Alkylengruppe.

35

R³ steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

Das Polymerisat kann weitere ethylenisch ungesättigte
40 Verbindungen als Aufbaukomponenten enthalten. Genannt seien z.B. Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis
45 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

4

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyl Laurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester und Vinylacetat.

5 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

10 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinyl-
15 isobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

20

Das Polymerisat kann weiterhin Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen enthalten. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

25

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, (Meth)acrylamid oder Phenyloxyethylglykolmono-(meth)-acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth)-acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth)-acrylat genannt.

30

Wesentlich ist, daß es sich bei insgesamt 0,1 bis 30 Gew.-% der ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aus denen das Polymerisat aufgebaut ist, um die eingangs definierten Monomere A handelt.

35 Zu den Monomeren A) zählen nicht Monomere mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen.

Monomere A haben eine Wasserlöslichkeit bei 21°C größer 5 g Monomer pro Liter (l) Wasser.

40

Bevorzugt ist die Wasserlöslichkeit größer 10 g/l Wasser.

Übliche Acrylmonomere, wie C₂-C₁₈ Alkyl(meth)acrylate haben demgegenüber eine Wasserlöslichkeit deutlich unter 5 g/l.

45

5

Bevorzugte Monomere A werden aus den Acrylmonomeren ausgewählt. In Betracht kommen insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Methyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylamid.

5 Besonders bevorzugt sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylamid.

10 Bevorzugt handelt es sich bei 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 1 bis 12 Gew.-% der Monomeren um Monomere A.

Das Polymerisat hat vorzugsweise einen K-Wert von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 60, gemessen in 1 % Lösung, (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, 21°C).

15

Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und Viskosität des Polymerisats.

20 Die Glasübertragungstemperatur (T_g) des Polymerisats beträgt vorzugsweise -60 bis +10°C, besonders bevorzugt -55 bis 0°C, ganz besonders bevorzugt -55 bis -20°C.

25 Die Glasübertragungstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature" bestimmen.

Die UV-vernetzbaren Polymerisat können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei man bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert. Vorzugsweise werden die neuen Copolymerisate durch Polymerisation der Monomeren in Lösungsmitteln, insbesondere in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150°C, vorzugsweise von 60 bis 120°C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120°C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methylethylketon und Ester, bei Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die Isopropanol und/oder Isobutanol in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 80,

30
35
40
45

6

vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspoly-
5 merisation beispielsweise Azoverbindungen oder Ketonperoxide in Betracht.

Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man
10 bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150°C arbeitet. Die Polymerisate können dann in lösungsmittelfreiem Zustand, d.h. als Schmelzen, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die neuen UV-vernetzba-
15 ren Polymerisate durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels, herzustellen, wobei man chargenweise oder auch kontinuierlich, z.B. nach den Angaben der US-PS 4 042 768, arbeiten kann.

Das Polymerisat kann als Schmelze, als Lösung in einem organi-
20 schen Lösungsmittel oder als wäßrige Dispersion vorliegen und in dieser Form verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Polymerisate als Schmelze, d.h. im wesentlichen lösungsmittelfrei (Lösungsmittelgehalt vorzugsweise
25 kleiner 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat), verwendet.

Das Polymerisat kann, vorzugsweise aus der Schmelze, nach üblichen Verfahren, z.B. Streichen, Walzen, Gießen, Rakeln auf Träger aufgetragen werden. Im Falle der Lösung oder wäßrigen Dis-
30 persion wird das Lösungsmittel oder Wasser entfernt, im allgemeinen durch Trocknung.

Zur Erhöhung der Fließfähigkeit des Polymerisats kann die Temperatur des Polymerisats beim Auftragen als Schmelze 10 bis
35 150°C, vorzugsweise 50 bis 150, besonders bevorzugt 100 bis 150°C betragen.

Bevorzugte Schichtdicken sind z.B. 2 bis 50 µm, besonders bevorzugt 5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 µm.

40 Als Träger in Betracht kommen z.B. Etiketten aus Papier oder Kunststoff, z.B. Polyester, Polyolefine oder PVC, sowie Klebebänder oder Folien aus den vorstehenden Kunststoffen.

45 Danach werden die Polymerisate mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht vernetzt.

7

Im allgemeinen werden die beschichteten Träger dazu auf ein Transportband gelegt und das Transportband an einer Strahlungsquelle, z.B. einer UV-Lampe vorbeigeführt.

- 5 Der Vernetzungsgrad der Polymerisate hängt von der Dauer und Intensität der Bestrahlung ab.

Vorzugsweise beträgt die Strahlungsenergie insgesamt 100 bis 1500 mJ/cm² bestrahlte Fläche.

10

Die erhaltenen, mit Polymerisat beschichteten Träger können auf feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate geklebt werden. Es handelt sich dabei z.B. um mit Papier oder Kunststofffolien verpacktes Gefriergut.

15

Trotz der Feuchtigkeit, bzw. eines Wasserfilms oder einer Eisschicht auf den Substraten ist eine sehr gute Haftung der beschichteten Träger z.B. Etiketten festzustellen.

- 20 Das Polymerisat eignet sich daher als Klebstoff, bzw. Haftklebstoff, insbesondere Schmelzhaftklebstoff, für feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate. Im Vergleich zu Schmelzhaftklebstoffen auf Basis von Styrol-Butadien (Isopren)-Styrol-Blockcopolymeren zeigen die Polymerisate eine deutlich höhere Wärme-
25 standfestigkeit und vermindertes "Durchschlagen", worunter ein Durchdringen der Klebstoffbeschichtung auf die Oberseite, die im allgemeinen bedruckte Seite des Trägers, zu verstehen ist. Das "Durchschlagen" führt insbesondere bei Papieretiketten zu einer unerwünschten optischen Beeinträchtigung.

30

Beispiele

I) Polymerisate

- 35 P1: Acrylpolymerisat, aufgebaut aus 91 Gew.-% Ethylhexylacrylat und 9 Gew.-% Hydroxyethylacrylat

V1: Acrylpolymerisat, aufgebaut aus 100 Gew.-% Ethylhexylacrylat

- 40 Die Herstellung der Polymerisate erfolgte durch übliche Lösungspolymerisation und anschließendes Abdestillieren des Lösemittels

45

II) Herstellung der beschichteten Träger und Prüfung

Die Polymerisate P1 und V1 wurden jeweils aus der Schmelze bei einer Temperatur von 120°C auf Etikettenpapier beschichtet. Die 5 Schichtdicke betrug 20 µm.

Das beschichtete Etikettenpapier wurde mit UV-Licht bestrahlt und das Polymerisat vernetzt.

10 Das Etikettenpapier wurde auf eine Polyethylenplatte geklebt und mit einer Zugprüfmaschine die zum Abziehen notwendige Kraft in N/25mm bestimmt.

Der Versuch wurde bei unterschiedlichen Temperaturen der Poly-
15 ethylenoberfläche durchgeführt:

	+25°C	+5°C	-20°C	-10°C *
P1	4,2	5,8	3,7	3,6
20 V1	1,9	3,5	3,3	3,0

* Die Polyethylenoberfläche wurde zunächst befeuchtet, so daß ein geschlossener Wasserfilm entstand.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von radikalisch polymerisierten, mit UV-Licht
5 vernetzbaren Polymerisaten, welche zu mindestens 50 Gew % aus
C₂ bis C₁₈ Alkyl(meth)acrylaten bestehen, als Klebstoff für
die Verklebung von mit dem Polymerisat beschichteten Trägern
auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei 0,1
10 bis 30 Gew % der Monomeren, aus denen das Polymerisat aufge-
baut ist, um Monomere A ohne Carbonsäure- oder Carbonsäure-
anhydridgruppen und mit einer Wasserlöslichkeit größer 5 g
Monomere pro Liter Wasser handelt und es sich bei den Sub-
straten um feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate han-
delt.
15
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
Polymerisat zu 50 bis 99,85 Gew.-% aus C₂ bis C₁₈
Alkyl(meth)acrylaten und zu 0,05 bis 10 Gew % aus ethylenisch
20 ungesättigten Verbindungen mit einer Fotoinitiatorgruppe be-
steht.
3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
sich bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer
Fotoinitiatorgruppe um ein Acetophenon- oder Benzophenon-
25 derivat handelt.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Polymerisat einen K-Wert von 30 bis 80, ge-
messen in 1 Gew.-%iger Lösung des Polymerisats in Tetrahydro-
30 furan bei 21°C hat.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des Polymerisats
-60 bis +10°C beträgt.
35
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es sich bei den Monomeren A um Hydroxy-
alkyl(meth)acrylate, Methyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril
oder (Meth)acrylamid handelt.
40
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Polymerisat als Schmelze aufgetragen wird.
- 45 8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Polymerisate auf Träger, insbesondere Eti-
ketten, Klebebänder oder Folien, aufgetragen, anschließend

durch energiereiche Strahlung, insbesondere UV-Licht, vernetzt und die erhaltenen, mit dem Polymerisat beschichteten Träger auf feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate geklebt werden.

5

9. Verfahren zum Aufbringen von Trägern, insbesondere Etiketten, Klebebändern oder Folien, auf feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 aus der Schmelze, als
- 10 Lösung oder wäßrige Dispersion auf die Träger aufgetragen, im Falle der Lösung oder wäßrigen Dispersion das Lösungsmittel oder das Wasser entfernt, das Polymerisat anschließend durch
- 15 energiereiche Strahlung, insbesondere UV-Licht, vernetzt und die erhaltenen, mit dem Polymerisat beschichteten Träger auf feuchte, insbesondere tiefgekühlte Substrate geklebt werden.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No
PCT/EP 00/09022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J7/02				
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 C09J G09F				
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.		
Y	WO 93 13148 A (MINNESOTA MINING & MFG) 8 July 1993 (1993-07-08) claims 8,11,12,14 examples 11-34; tables 3,4 page 14, line 27 -page 15, line 23 ---	1-3,6-9		
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1994-222257 XP002156543 & JP 06 158006 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 7 June 1994 (1994-06-07) abstract --- -/--	1-3,6-9		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*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. *&* document member of the same patent family
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. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">5 January 2001</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">17/01/2001</p>			
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 <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Schlicke, B</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No

PCT/EP 00/09022

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 025 (C-0903), 22 January 1992 (1992-01-22) & JP 03 237181 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 23 October 1991 (1991-10-23) abstract ---	1-9
A	US 4 737 559 A (KELLEN JAMES N ET AL) 12 April 1988 (1988-04-12) cited in the application claims 1,3,4 examples 5-12; table II -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9313148 A	08-07-1993	AU 665606 B	11-01-1996		
		AU 3278493 A	28-07-1993		
		AU 665613 B	11-01-1996		
		AU 3418593 A	28-07-1993		
		BR 9206999 A	05-12-1995		
		BR 9207011 A	05-12-1995		
		CA 2126981 A	08-07-1993		
		CA 2126982 A	08-07-1993		
		CN 1073962 A	07-07-1993		
		DE 69214163 D	31-10-1996		
		DE 69214163 T	15-05-1997		
		DE 69214164 D	31-10-1996		
		DE 69214164 T	06-03-1997		
		EP 0619830 A	19-10-1994		
		EP 0619831 A	19-10-1994		
		ES 2092806 T	01-12-1996		
		ES 2092809 T	01-12-1996		
		JP 7502558 T	16-03-1995		
		JP 7502560 T	16-03-1995		
		MX 9207574 A	01-06-1993		
		NO 942460 A	23-08-1994		
		NO 942461 A	30-08-1994		
		WO 9313147 A	08-07-1993		
		US 5648425 A	15-07-1997		
		US 5552451 A	03-09-1996		
		<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
		JP 6158006 A	07-06-1994	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
JP 03237181 A	23-10-1991	JP 2806592 B	30-09-1998		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
US 4737559 A	12-04-1988	AU 593101 B	01-02-1990		
		AU 7255387 A	26-11-1987		
		BR 8702547 A	23-02-1988		
		CA 1281841 A	19-03-1991		
		DE 3776965 A	09-04-1992		
		EP 0246848 A	25-11-1987		
		ES 2031891 T	01-01-1993		
		HK 20493 A	19-03-1993		
		JP 1996838 C	08-12-1995		
		JP 7032797 B	12-04-1995		
		JP 62284651 A	10-12-1987		
		KR 9511209 B	29-09-1995		
		MX 165725 B	02-12-1992		
		SG 117692 G	29-01-1993		
		US 4847137 A	11-07-1989		
		ZA 8703560 A	28-12-1988		
		<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09022

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09J7/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09J G09F

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.
Y	WO 93 13148 A (MINNESOTA MINING & MFG) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Ansprüche 8,11,12,14 Beispiele 11-34; Tabellen 3,4 Seite 14, Zeile 27 -Seite 15, Zeile 23 ---	1-3,6-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1994-222257 XP002156543 & JP 06 158006 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 7. Juni 1994 (1994-06-07) Zusammenfassung --- -/--	1-3,6-9

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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder 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 nahelegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Januar 2001	17/01/2001
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 Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09022

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 025 (C-0903), 22. Januar 1992 (1992-01-22) & JP 03 237181 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 23. Oktober 1991 (1991-10-23) Zusammenfassung -----</p>	1-9
A	<p>US 4 737 559 A (KELLEN JAMES N ET AL) 12. April 1988 (1988-04-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4 Beispiele 5-12; Tabelle II -----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9313148 A	08-07-1993	AU 665606 B	11-01-1996
		AU 3278493 A	28-07-1993
		AU 665613 B	11-01-1996
		AU 3418593 A	28-07-1993
		BR 9206999 A	05-12-1995
		BR 9207011 A	05-12-1995
		CA 2126981 A	08-07-1993
		CA 2126982 A	08-07-1993
		CN 1073962 A	07-07-1993
		DE 69214163 D	31-10-1996
		DE 69214163 T	15-05-1997
		DE 69214164 D	31-10-1996
		DE 69214164 T	06-03-1997
		EP 0619830 A	19-10-1994
		EP 0619831 A	19-10-1994
		ES 2092806 T	01-12-1996
		ES 2092809 T	01-12-1996
		JP 7502558 T	16-03-1995
		JP 7502560 T	16-03-1995
		MX 9207574 A	01-06-1993
		NO 942460 A	23-08-1994
		NO 942461 A	30-08-1994
		WO 9313147 A	08-07-1993
		US 5648425 A	15-07-1997
		US 5552451 A	03-09-1996
JP 6158006 A	07-06-1994	KEINE	
JP 03237181 A	23-10-1991	JP 2806592 B	30-09-1998
US 4737559 A	12-04-1988	AU 593101 B	01-02-1990
		AU 7255387 A	26-11-1987
		BR 8702547 A	23-02-1988
		CA 1281841 A	19-03-1991
		DE 3776965 A	09-04-1992
		EP 0246848 A	25-11-1987
		ES 2031891 T	01-01-1993
		HK 20493 A	19-03-1993
		JP 1996838 C	08-12-1995
		JP 7032797 B	12-04-1995
		JP 62284651 A	10-12-1987
		KR 9511209 B	29-09-1995
		MX 165725 B	02-12-1992
		SG 117692 G	29-01-1993
		US 4847137 A	11-07-1989
		ZA 8703560 A	28-12-1988