

(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
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/010231 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/13**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
C09J 133/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07489

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2002 (05.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 261.6 18. Juli 2001 (18.07.2001) 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): **FINK, Ralf** [DE/DE]; Am Römerweg 14, 67105 Schifferstadt (DE). **SCHUMACHER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE). **DÜSTERWALD, Uwe** [DE/DE]; Waldstrasse 19a, 66851 Queidersbach (DE). **ERHARDT, Ulrich** [DE/DE]; Kandelbachweg 7a, 68526 Ladenburg (DE). **MEYER, Harald** [DE/DE]; Pegauer Strasse 7c, 67157 Wachenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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: UV CROSS-LINKABLE MELT ADHESIVES CONTAINING STABILIZERS

(54) Bezeichnung: STABILISATOREN ENTHALTENDE UV-VERNETZBARE SCHMELZHAFTKLEBSTOFFE

(57) Abstract: A composition containing a melt-processing water-free, solvent-free polyacrylate and an anti-oxidizing agent which contains at least one aromatically bonded hydroxyl group and which is exclusively comprised of hydrogen, carbon and oxygen atoms.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzung, enthaltend ein aus der Schmelze zu verarbeitendes, wasser- und lösemittelfreies Polyacrylat und ein Antioxidationsmittel, welches mindestens eine aromatisch gebundene Hydroxylgruppe enthält und ausschließlich aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoffatomen aufgebaut ist.



WO 03/010231 A1

Stabilisatoren enthaltende UV-vernetzbare Schmelzhafklebstoffe

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend

- ein aus der Schmelze zu verarbeitendes, wasser- und lösemittelfreies Polyacrylat und

10

- ein Antioxidationsmittel, welches mindestens eine aromatisch gebundene Hydroxylgruppe enthält und ausschließlich aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoffatomen aufgebaut ist.

15 UV-Licht vernetzbare Polymerisate und ihre Verwendung als Klebstoff, z.B. als Schmelzhafklebstoff, 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.

20 Stabilisierte Schmelzhafklebstoffe werden in der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE-A-10008295 beschrieben.

Für Schmelzklebstoffen werden Polymerisate verwendet, welche bei Raumtemperatur fest sind und bei höheren Temperaturen aus der

25 Schmelze auf die gewünschten Substrate aufgetragen werden.

Benötigte Polymerisate werden oft schon im fließfähigen Zustand angeliefert (Tankwagen) und bis zur späteren Verarbeitung im fließfähigen Zustand gehalten.

30

Bei den benötigten Temperaturen kann insbesondere unter Luftatmosphäre zu thermisch induzierten Vernetzungen kommen. Gewünscht ist daher der Zusatz von wirksamen Stabilisatoren, die insbesondere unter aeroben Bedingungen wirksam sind.

35

Die Stabilisatoren dürfen insbesondere die anwendungstechnischen Eigenschaften bei der späteren Verwendung als Klebstoff nicht negativ beeinflussen.

40 Besonders problematisch sind dabei UV-vernetzbare Polymerisate, welche zur späteren UV-Vernetzung einen Fotoinitiator enthalten. Die Stabilisatoren können die Wirkung des Fotoinitiators beeinträchtigen, das heißt, die später gewollte UV-Vernetzung verhindern oder vermindern und zu ungünstigen anwendungstechnischen Eigenschaften, z.B. einer mangelhaften Kohäsion in der Klebstoff-
45 schicht, führen.

2

Demgemäß wurde die eingangs definierte Zusammensetzung, ihre Verwendung als Schmelzhafklebstoff und ein Verfahren zur Auftragung des Schmelzhafklebstoffes auf geeignete Substrate gefunden.

5

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält ein Polyacrylat.

Dabei handelt es sich um ein Polymerisat, welches durch radikalische Polymerisation von Acrylmonomeren, worunter auch
10 Methylacrylmonomere verstanden werden, und gegebenenfalls weiteren, copolymerisierbaren Monomeren erhältlich ist.

Bevorzugt ist das Polyacrylat zu mindestens 40 Gew.-% besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu
15 mindestens 80 Gew.-% aus

C₁ - C₁₈ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

Genannt seien insbesondere C₁-C₈ Alkyl(meth)acrylate, z.B.
20 Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat.

Bevorzugt handelt es sich um ein mit UV-Licht vernetzbares Polyacrylat. Der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann zur UV-Ver-
25 netzung ein Fotoinitiator zugesetzt werden. Der Fotoinitiator kann aber auch an das Polyacrylat gebunden sein.

Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, insbesondere UV-Licht bewirkt der Fotoinitiator eine Vernetzung des Polymeren, vorzugs-
30 weise durch eine chemische Propfreaktion des Fotoinitiators mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H Gruppierung erfolgen.

35

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,01 mol des Fotoinitiators, bzw. der als Fotoinitiator wirksamen, an das Polymer gebundenen Molekülgruppe,
40 pro 100 g Polyacrylat.

Beim Fotoinitiator handelt es sich z.B. um Acetophenon, Benzophenon, Benzoinether, Benzildialkylketale oder deren Derivate.

45 Bevorzugt ist der Fotoinitiator an das Polyacrylat gebunden.

3

Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Fotoinitiator, welcher durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebaut ist. Vorzugsweise enthält der Fotoinitiator dazu eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

5

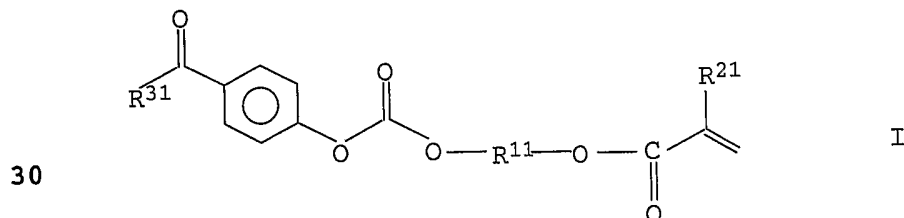
Geeignete copolymerisierbare Fotoinitiatoren sind Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um
 10 eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

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

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

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in
 20 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 der Formel

25



worin R¹¹ für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R²¹ für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R³¹ für eine gegebenenfalls
 35 substituierte Phenylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht.

R¹¹ steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C₂-C₈-Alkylengruppe.

40

R³¹ steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

Weitere Monomere, aus denen das Polyacrylat aufgebaut sein kann,
 45 sind z.B. Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylhalogenide, Vinylether von 1 bis 10

4

C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

5 Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. 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

Als weitere Monomere in Betracht kommen insbesondere auch Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fummar-

25 säure.

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

30

Darüberhinaus seien Phenyloxyethylglykolmono-(meth)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat genannt.

35 Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z. B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z. B. die Haftung auf Substraten verbessern.

Das Polyacrylat hat vorzugsweise einen K-Wert von 30 bis 80, be-
40 sonders bevorzugt von 40 bis 60, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, 21°C).

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

45

5

Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymerisats beträgt vorzugsweise -60 bis $+10^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt -55 bis 0°C , ganz besonders bevorzugt -55 bis -10°C .

- 5 Die Glasübergangstemperatur des Polyacrylates läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature" bestimmen.
- 10 Die Polyacrylate 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
- 15 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
- 20 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
- 25 eines Siedebereichs von 60 bis 120°C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Ester, wie Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die *Isopropanol* und/oder *Isobutanol* in Mengen von 5 bis 95 , insbesondere
- 30 von 10 bis 80 , vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspolymerisation beispielsweise Azoverbindungen, Ketonperoxide und Al-

35 kylperoxide in Betracht.

Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis

40 150°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-vernetzbaren Polymerisate durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels, herzustellen, wobei man chargenweise oder

45 auch kontinuierlich, z.B. nach den Angaben der US-PS 4 042 768, arbeiten kann.

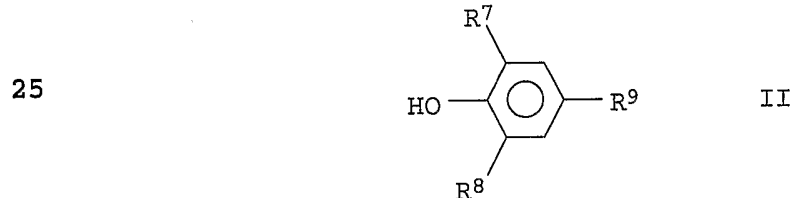
6

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten Polyacrylate sind im wesentlichen wasser- und lösungsmittelfrei. Ein Restgehalt an Lösungsmitteln, z.B. organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser, unter 2 Gew.-Teilen, insbesondere unter 1 Gew.-
 5 Teil, besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt unter 0,2 Gew.-Teilen Lösungsmittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polyacrylat kann jedoch noch gegeben sein.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält neben dem Poly-
 10 acrylat ein Antioxidationsmittel, welches mindestens eine aromatisch gebundene, insbesondere an eine Phenylgruppe gebundene Hydroxylgruppe enthält und ausschließlich aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Insbesondere können 1 bis 3 derartige Hydroxylgruppen vorhanden sein.

15 Bevorzugte Antioxidationsmittel weisen in beiden ortho-Stellungen zu mindestens einer der aromatischen Hydroxylgruppen eine C₁-C₆-Alkylgruppe, vorzugsweise eine tertiäre Butylgruppe auf.

20 Derartige Antioxidationsmittel sind z.B. insbesondere solche der Formel



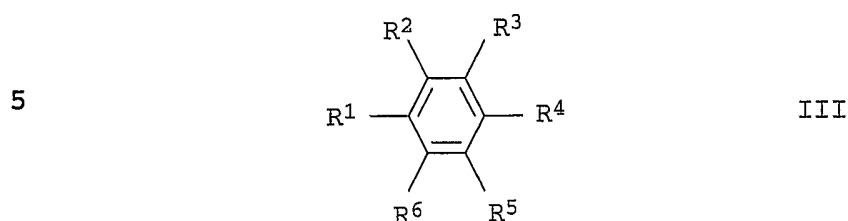
30 worin R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für eine C₁₋₆-Alkylgruppe stehen. Besonders bevorzugt stehen R⁷ und R⁸ für eine tertiäre Butylgruppe; und R⁹ für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, ganz besonders bevorzugt steht R⁹ für eine Methylgruppe. Besonders bevorzugt ist die Verbindung mit R⁷ und R⁸ = tertiär Butyl und R⁹ = Methyl
 35 (erhältlich als Ralox BHT von Raschig GmbH).

Bevorzugt sind weiterhin Antioxidationsmittel, die mindestens eine Ethergruppe enthalten. Es können z.B. 1 bis 6 Ethergruppen vorhanden sein.

40 Besonders geeignete Ethergruppen sind Alkoxygruppen, insbesondere C₁-C₄ Alkoxygruppen und besonders bevorzugt Methoxygruppen. Die Alkoxygruppen sind vorzugsweise direkt an ein aromatisches Ringsystem insbesondere eine Phenylgruppe gebunden, besonders bevorzugt
 45 zugte die Phenylgruppe, an die auch die obigen Hydroxylgruppen gebunden sind.

7

Bevorzugte Antioxidationsmittel sind daher auch chemische Verbindungen der folgenden Formel



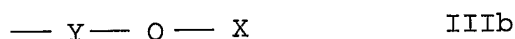
10 worin

mindestens einer, bevorzugt einer der Reste R¹ bis R⁶ für eine Hydroxylgruppe und

15 mindestens einer, bevorzugt einer der Reste R¹ bis R⁶ für eine Ethergruppe der Formel



20 oder der Formel



25 worin X für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe steht, die gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen, Estergruppen oder weitere Ethergruppen substituiert oder unterbrochen sein kann und ein Molgewicht von bis zu 1000 g/mol hat

30 und Y für eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, welche gegebenenfalls ebenso durch Hydroxylgruppen, Estergruppen oder weitere Ethergruppen substituiert oder unterbrochen sein kann und ein Molgewicht von bis zu 500 g/mol hat,

35 steht und

die übrigen Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁ bis C₆ Alkylgruppe stehen.

40 Ein bevorzugter Fall sind Ethergruppen der Formel IIIa, in denen X für eine Alkylgruppe, insbesondere eine C₁-C₄ Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine Methylgruppe steht, IIIa entspricht dann einer Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe (s.o.). In diesem Fall steht insbesondere nur einer der Reste R¹ bis R⁶ für eine

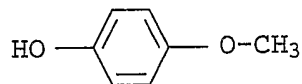
45 Hydroxylgruppen, 1 oder 2 der Reste für eine Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, und die übrigen Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁ bis C₆

8

Alkylgruppe, insbesondere auch tert. Butylgruppen (vorzugsweise in ortho Position zur Hydroxylgruppe).

Folgende Verbindung seien beispielhaft aufgeführt:

5

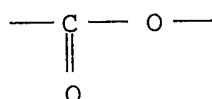


Methoxyphenol (MeHQ)

10

Ein bevorzugter Fall für Ethergruppen IIIb, sind Ethergruppen, in denen Y für eine Alkylengruppe, insbesondere eine C₂-C₆ Alkylengruppe steht, welche durch eine Estergruppe

15



unterbrochen ist

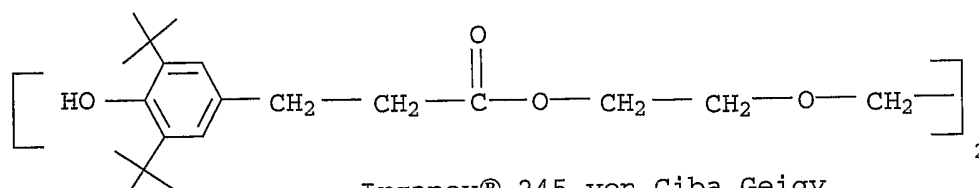
20

und X für eine Alkylarylgruppe steht, wobei die Alkylgruppe ebenfalls durch Ether- oder Estergruppen unterbrochen sein kann und die Arylgruppe durch Hydroxylgruppen oder Alkylgruppen, insbesondere C₁-C₆ Alkylgruppen substituiert sein kann.

25

Für diesen Fall seien folgende Verbindungen beispielhaft aufgeführt:

30



Irganox® 245 von Ciba Geigy

35

Ganz besonders bevorzugt sind Antioxidationsmittel, welche zusätzlich zur aromatisch gebundenen Hydroxylgruppe eine Ethergruppe enthalten und welche zumindest bei einer der aromatisch gebundenen Hydroxylgruppen zwei ortho-ständige C₁-C₆-Alkyle, insbesondere zwei tertiär-Butylgruppen, als Substituenten aufweisen.

Bei dem Antioxidationsmittel handelt es sich bevorzugt um eine niedermolekulare Verbindung mit einem Molekulargewicht unter 1500 g/mol, insbesondere unter 1000 g/mol. In Betracht kommen je-

9

doch auch polymere Antioxidationsmittel mit entsprechenden Hydroxylgruppen und gegebenenfalls Ethergruppen.

Es können auch verschiedene Antioxidationsmittel im Gemisch eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben dem Polyacrylat und dem Antioxidationsmittel gegebenenfalls noch weitere Zusatzstoffe, z.B. Tackifier, wie Abietinsäureester, andere Stabilisatoren oder Weichmacher enthalten.

Der Gehalt des Antioxidationsmittels in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,001 bis 3 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,005 bis 2 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-Teile und insbesondere 0,01 bis 0,08 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile Polyacrylat.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere eignet sie sich als Schmelzhaftklebstoff und entsprechend zur Herstellung von Schmelzhaftklebstoffbeschichtungen, z.B. auf Etiketten, Klebebändern und Folien. Die Etiketten können z.B. aus Papier oder Kunststoffen wie Polyester, Polyolefine oder PVC sein. Die Klebebänder oder Folien können ebenfalls aus den vorstehenden Kunststoffen sein.

Zur Herstellung der Beschichtungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise als Schmelze auf die zu beschichtenden Substrate aufgetragen werden.

Vorzugsweise wird die Zusammensetzung dazu auf 60 bis 200°C erhitzt, insbesondere auf 90 bis 160°C erhitzt, so daß sie als Schmelze vorliegt.

Die Schmelze kann gegebenenfalls bei hohen Temperaturen, z.B. von 60 bis 160°C, insbesondere von 80 bis 140°C, mehrere Tage, z.B. eine Woche, gelagert oder transportiert werden, ohne daß eine thermische Vernetzung festzustellen ist.

Danach kann die Zusammensetzung als Schmelze, d.h. im allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 160°C auf Substrate, wie sie z.B. oben genannt sind, aufgetragen werden.

Bevorzugte Schichtdicken sind z.B. 2 bis 200 µm, besonders bevorzugt 5 bis 80, ganz besonders bevorzugt 10 bis 80 µm.

10

Im Falle UV-Licht vernetzbarer Polyacrylate kann dann mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht bestrahlt werden, so daß eine Vernetzung erfolgt.

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

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

Vorzugsweise beträgt die Strahlungsenergie insgesamt 100 bis 1500 mJ/cm² (Gesamt UV-Dosis, gemessen mit dem UV-Power Puck) bestrahlte Fläche.

15

Die erhaltenen, beschichteten Substrate können vorzugsweise als Selbstklebeartikel, wie Etiketten, Klebebänder oder Schutzfolien Verwendung finden.

- 20 Die erhaltenen, mit UV-Licht vernetzten Schmelzklebstoffbeschichtungen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. eine gute Haftung und hohe innere Festigkeit. Trotz der Gegenwart des Antioxidationsmittels bleiben die Polyacrylate gut mit UV-Licht vernetzbar.

25

Das Antioxidationsmittel verhindert eine durch Sauerstoff und/oder Wärme induzierte Vernetzung der Polyacrylate; die Polyacrylate sind auch unter aeroben Bedingungen lagerstabil.

- 30 In den folgenden Beispielen wurde acResin® DS 3532 (ein UV-vernnetzbares Polyacrylat der BASF auf Basis von Ethylhexylacrylat und einem Fotoinitiator der Formel I, mit einer Glasübergangstemperatur von -60°C) mit jeweils 0,02 Gew.-% Irganox® 245 (ein Stabilisator der Ciba-Geigy), Ralox BHT (von Raschig GmbH)

- 35 4-Methoxyphenol (MeHQ) und einem Referenzantioxidant "Phenolphosphorester" Irganox 1222 versetzt und bei 140°C unter Luftatmosphäre getempert. Der thermisch induzierte Vernetzungsprozess wurde anhand des K-Wertes und optisch anhand der Fließfähigkeit verfolgt: Die Referenzprobe ohne einen Zusatz war bereits nach
40 48 h vernetzt, genauso mit Referenzantioxidant "Phenolphosphorester" (Irganox 1222). Der Zusatz der erfindungsgemäßen Antioxidantien Irganox 245 und insbesondere der Zusatz von MeHQ und ganz besonders 2,6 Di-tert. Butyl-4-Methylphenol (Ralox BHT) bewirkt eine deutliche Verlangsamung des thermischen Vernetzungsprozesses.
45 zesses.

11

	Lagerzeit Tage	K-Wert [ohne Additiv]	K-Wert [+0,02 Gew.-% Irganox 1222] Re- ferenz- Antioxi- dant	K-Wert [+0,02 Gew.-% Irganox 245]	K-Wert [+0,02 Gew.-% MeHQ]	K-Wert [+0,02 Gew.-% Ralox BHT]
5	0	54,3	53,0	53,0	54,5	46,9
	2	geliert	geliert	53,1	54,3	47,2
10	4	geliert	geliert	54,2	54,9	47,3
	8	geliert	geliert	geliert	54,8	47,1
	10	geliert	geliert	geliert	54,5	47,1
	12	geliert	geliert	geliert	55,3	47,3
15	14	geliert	geliert	geliert	56,1	47,7
	15	geliert	geliert	geliert	geliert	48,5
	16	geliert	geliert	geliert	geliert	49,0
	17	geliert	geliert	geliert	geliert	geliert

- 20 acResin DS 3532 wurde auf ein Trägermaterial (Hostaphan RN 36) appliziert (20 g/m²), anschließend mittels UV-Licht der Wellenlänge 260-280 nm (IST-CK-Strahler, H-Spektrum 4,2 mJ/cm UV-C Dosis) vernetzt. Die Prüfung der erzielten Vernetzung erfolgt anhand der Scherfestigkeit (in Anlehnung an FINAT FTM 8: 10 min Kontaktzeit, 25x25 mm Verklebungsfläche, 1kg Belastung, gemessen wird die Zeit bis der Verbund unter der Belastung reisst). Entsprechend wurde mit einer Zusammensetzung verfahren, welche zusätzlich 0,02 % Ralox BHT enthält.

30	acResin DS 3532	Scherfestigkeit, 25x25 mm, 1 kg 10 min Kontaktzeit [Stunden]
	ohne Zusatz	ca. 100, adhäsives Bruchbild
35	mit 0,02 Gew.-% Ralox BHT	ca. 100, adhäsives Bruchbild

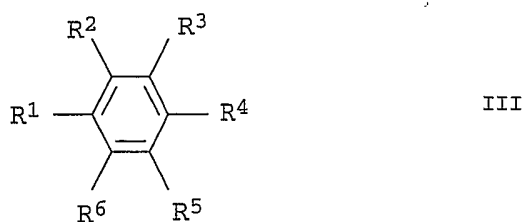
Auch am adhäsiven Bruchbild ist die hohe Kohäsion, d.h. die hohe Vernetzung und damit verbunden die hohe innere Festigkeit in der Klebstoffschicht zu erkennen.

- 40 Adhäsives Bruchbild heißt, dass der Riss nicht innerhalb der Klebstoffschicht erfolgt, sondern an der Grenzfläche Substrat/Klebstofffilm und daher auf dem Substrat keine Klebstoffreste verbleiben.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend
- 5
- ein aus der Schmelze zu verarbeitendes, im wesentlichen wasser- und lösemittelfreies Polyacrylat und
 - ein Antioxidationsmittel, welches mindestens eine aroma-
10 tisch gebundene Hydroxylgruppe enthält und ausschließlich aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoffatomen aufgebaut ist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 dass das Polyacrylat zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren besteht.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 dass das Polyacrylat eine Glasübergangstemperatur von -55 bis -10°C aufweist.
4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein mit UV-Licht vernetzbares Polyacrylat handelt.
- 25
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacrylat einen K-Wert von 30 bis 80, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, 21°C) hat.
- 30 6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich in beiden ortho-Positionen zur aromatischen Hydroxylgruppe eine C₁-C₆-Alkylgruppe, vorzugsweise eine tertiär Butylgruppe befindet.
- 35 7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidationsmittel zusätzlich eine Ethergruppe enthält.
- 40 8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Antioxidationsmittel um chemische Verbindungen der folgenden Formel handelt:

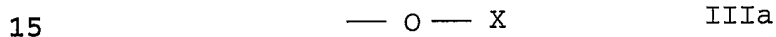
13



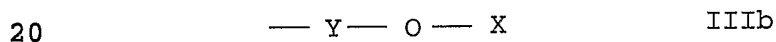
5

worin

- 10 mindestens einer der Reste R^1 bis R^6 für eine Hydroxylgruppe
 und
 mindestens einer der Reste R^1 bis R^6 für eine Ethergruppe der
 Formel



oder der Formel



- 25 worin X für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe steht,
 die gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen, Estergruppen oder
 weitere Ethergruppen substituiert oder unterbrochen sein kann
 und ein Molgewicht von bis zu 1000 g/mol hat

- 30 und Y für eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, welche
 gegebenenfalls ebenso durch Hydroxylgruppen, Estergruppen
 oder weitere Ethergruppen substituiert oder unterbrochen sein
 kann und ein Molgewicht von bis zu 500 g/mol hat,

steht und

- 35 die übrigen Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander für ein
 Wasserstoffatom oder eine C_1 bis C_6 Alkylgruppe stehen.

9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Menge des Antioxidationsmittels
 40 0,005 bis 0,1 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile Poly-
 acrylat beträgt.

10. Im geschmolzenen Zustand vorliegende Zusammensetzungen gemäß
 einem der Ansprüche 1 bis 9.

45

14

11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Schmelzhafthklebstoff.
12. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere Schmelzhafthstoffbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9
- a) bei Temperaturen von 60 bis 200°C geschmolzen werden
b) gegebenenfalls als Schmelze bei erhöhten Temperaturen gelagert werden
c) als Schmelze auf Substrate aufgetragen werden und
d) zur Vernetzung anschließend mit energiereichem Licht bestrahlt werden.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Verfahrensschritte a) bis d) unter aeroben Bedingungen, das heißt in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführt wird.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **national Application No**
PCT/EP 02/07489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/13 C09J133/00

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 C08K C09J

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 343 467 A (BASF AG) 29 November 1989 (1989-11-29) page 5, line 13 - line 15; claims 1,3,6; examples	1,4,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 313 (C-0857), 9 August 1991 (1991-08-09) & JP 03 115481 A (NIPPON CARBIDE IND CO INC), 16 May 1991 (1991-05-16) abstract	1,6
A	EP 0 048 071 A (DU PONT) 24 March 1982 (1982-03-24) page 10, line 7 - line 9; claims 1,12,13	1,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2002

Date of mailing of the international search report

17/12/2002

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

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In onal Application No

PCT/EP 02/07489

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0343467	A	29-11-1989	DE 3817452 A1	30-11-1989
			CA 1335020 A1	28-03-1995
			DE 58903080 D1	04-02-1993
			EP 0343467 A2	29-11-1989
			JP 2018484 A	22-01-1990
			US 5047443 A	10-09-1991
JP 03115481	A	16-05-1991	JP 2743288 B2	22-04-1998
EP 0048071	A	24-03-1982	US 4283317 A	11-08-1981
			BR 8105820 A	08-06-1982
			CA 1159189 A1	20-12-1983
			DE 3162311 D1	22-03-1984
			DK 409081 A	16-03-1982
			EP 0048071 A1	24-03-1982
			GR 75343 A1	13-07-1984
			JP 57080469 A	20-05-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07489

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08K5/13 C09J133/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C09J

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 343 467 A (BASF AG) 29. November 1989 (1989-11-29) Seite 5, Zeile 13 - Zeile 15; Ansprüche 1,3,6; Beispiele	1,4,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 313 (C-0857), 9. August 1991 (1991-08-09) & JP 03 115481 A (NIPPON CARBIDE IND CO INC), 16. Mai 1991 (1991-05-16) Zusammenfassung	1,6
A	EP 0 048 071 A (DU PONT) 24. März 1982 (1982-03-24) Seite 10, Zeile 7 - Zeile 9; Ansprüche 1,12,13	1,5,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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 naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2002

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

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07489

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0343467	A	29-11-1989	DE 3817452 A1 30-11-1989
			CA 1335020 A1 28-03-1995
			DE 58903080 D1 04-02-1993
			EP 0343467 A2 29-11-1989
			JP 2018484 A 22-01-1990
			US 5047443 A 10-09-1991
JP 03115481	A	16-05-1991	JP 2743288 B2 22-04-1998
EP 0048071	A	24-03-1982	US 4283317 A 11-08-1981
			BR 8105820 A 08-06-1982
			CA 1159189 A1 20-12-1983
			DE 3162311 D1 22-03-1984
			DK 409081 A 16-03-1982
			EP 0048071 A1 24-03-1982
			GR 75343 A1 13-07-1984
			JP 57080469 A 20-05-1982