

(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
19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/009401 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 133/14 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066707
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2016 (14.07.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
15177088.0 16. Juli 2015 (16.07.2015) EP
- (71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch- Str.38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).
- (72) Erfinder: LICHT, Ulrike; Plauener Weg 26, 68309
Mannheim (DE). WULFF, Dirk; Danziger Strasse 16,
67105 Schifferstadt (DE). MISSKE, Andrea; Siebertstr.
5, 67346 Speyer (DE).
- (74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, ZRX/C6,
67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

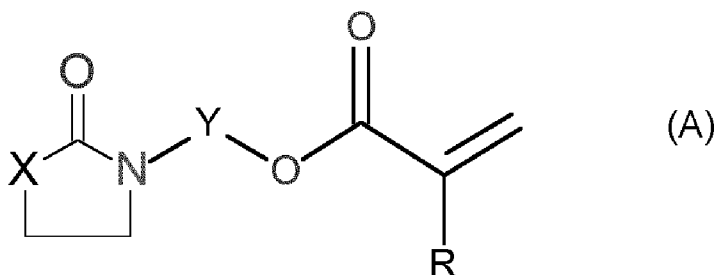
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE, CONTAINING POLY(METH)ACRYLATE MADE FROM ALKYL(METH)ACRYLATES
AND FROM DETERMINED HETEROCYCLIC GROUPS CONTAINING (METH)ACRYLATES

(54) Bezeichnung : SCHMELZKLEBSTOFF, ENTHALTEND POLY(METH)ACRYLAT AUS ALKY(METH)ACRYLATEN
UND AUS BESTIMMTEN HETEROCYCLISCHE GRUPPEN ENTHALTENDEN (METH)ACRYLATEN



(57) Abstract: The invention relates to a hot-melt adhesive containing at least one poly(meth)acrylate which is formed from at least one monomer M1 selected from C1- to C18-alkyl-(meth)acrylates, and at least one monomer M2 of general formula (A) where X represents O, NH or CH₂, Y represents a divalent organic connection group, and R represents H or a methyl group. The invention also relates to a corresponding poly(meth)acrylate with polymerised photoinitiator and the use of same for producing adhesives, preferably pressure-sensitive adhesives for producing adhesive labels, adhesive tapes, plasters, bandages and self-adhesive films.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Schmelzklebstoff, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat, welches gebildet ist aus mindestens einem Monomer M1, ausgewählt aus C1- bis C18-Alkyl-(meth)acrylaten, und mindestens einem Monomer M2 der allgemeinen Formel (A) wobei X für O, NH oder CH₂ steht, Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe steht, und R für H oder Methyl steht. Beschreiben wird auch ein entsprechendes Poly(meth)acrylat mit einpolymerisiertem Fotoinitiator sowie die Verwendung zur Herstellung von Klebstoffen, vorzugsweise von Haftklebstoffen zur Herstellung von Klebeetiketten, Klebebändern, Pflastern, Bandagen und selbstklebenden Folien.



WO 2017/009401 A1

Schmelzklebstoff, enthaltend Poly(meth)acrylat aus Alkyl(meth)acrylaten und aus bestimmten heterocyclische Gruppen enthaltenden (Meth)acrylaten

Beschreibung

5

10

Die Erfindung betrifft einen Haftklebstoff, insbesondere in Form eines Schmelzklebstoffs, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat, welches gebildet ist aus C1- bis C18-Alkyl-(meth)acrylaten, und bestimmten heterocyclische Gruppen enthaltenden (Meth)acrylaten. Die Erfindung betrifft auch ein entsprechendes Poly(meth)acrylat mit einpolymerisiertem Fotoinitiator sowie die Verwendung zur Herstellung von Klebstoffen, vorzugsweise von Haftklebstoffen zur Herstellung von Haftklebstoffprodukten.

15

20

Bei Acrylat-Haftklebstoffen ist ein ausgewogenes Verhältnis von Adhäsionsverhalten (Haftung zum Substrat) zu Kohäsionsverhalten (innere Festigkeit in der Klebstoffschicht) gewünscht. So soll z.B. eine gute Adhäsion zu Stahloberflächen vorliegen, ein gutes Auffließen auf die Substratoberfläche gewährleistet sein und gleichzeitig eine hohe Kohäsion bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei 70°C vorliegen. Für eine gute Auftragbarkeit soll gleichzeitig als Randbedingung eine möglichst niedrige Schmelzviskosität (im Falle von Schmelzklebstoffen, z.B. sogenannten 100%igen UV-hotmelts) bzw. eine möglichst niedrige Dispersionsviskosität bei hohem Feststoffgehalt (in Falle von wässrigen Haftklebstoffdispersionen) eingehalten werden.

25

Strahlungsvernetzbare Schmelzklebstoffe auf der Basis von (Meth)acrylatpolymeren und deren Verwendung als Haftklebstoffe sind beispielsweise bekannt aus DE 102004058070, EP-A 246 848, EP-A 377 191, EP-A 445 641 oder WO 01/23488. Wässrige Haftklebstoffdispersionen und Polymerdispersionen zum Kaltsiegeln mit einem Gehalt an Acrylatpolymeren aus u.a. bestimmte heterocyclische Substituenten enthaltenden (Meth)acrylatmonomeren sind bekannt aus WO 2012/139941, WO 2012/140174 und WO 2014/154507.

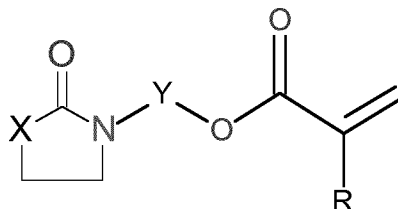
30

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polymere für Haftklebstoffe zur Verfügung zu stellen, mit einer verbesserten Kohäsionswirkung bei gleichzeitig guter Adhäsion, gutem Auffließverhalten und möglichst niedriger Auftragsviskosität.

35

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Schmelzklebstoff, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat, welches gebildet ist aus

- (a) mindestens einem Monomer M1, ausgewählt aus C1- bis C18-Alkyl-(meth)acrylaten, und
- (b) mindestens einem Monomer M2 der allgemeinen Formel



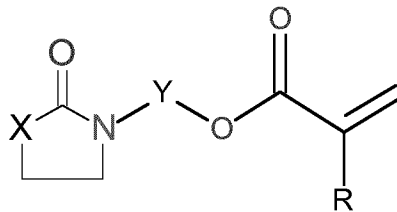
wobei X für O, NH oder CH₂ steht,

Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder nicht substituierte, lineare oder verzweigte Kette mit 2 bis 12 C-Atomen steht, die durch O, N, oder S-Atome unterbrochen sein kann, und
R für H oder Methyl steht,

5 und optional weiteren, von den Monomeren M1 und M2 verschiedenen Monomeren.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Poly(meth)acrylat, geeignet für eine Verwendung als oder in einem Schmelzklebstoff, wobei das Poly(meth)acrylat, gebildet ist aus

- 10 (a) mindestens einem Monomer M1, ausgewählt aus C1- bis C18-Alkyl-(meth)acrylaten, und
(b) mindestens einem Monomer M2 der allgemeinen Formel



wobei X für O, NH oder CH₂ steht,

Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder nicht substituierte, lineare oder verzweigte Kette mit 2 bis 12 C-Atomen steht, die durch O, N, oder S-
15 Atome unterbrochen sein kann, und

R für H oder Methyl steht,

und mindestens einem in das Poly(meth)acrylat einpolymerisierten Fotoinitiator.

Vorzugsweise ist das Poly(meth)acrylat gebildet aus

- 20 (a) zu mindestens 50 Gew.% bezogen auf die Summe aller Monomere, aus den Monomeren M1, und
(b) zu mindestens 0,1 Gew.% bezogen auf die Summe aller Monomere, aus den Monomeren M2.

Das Poly(meth)acrylat weist vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder
25 gleich 10 °C, insbesondere von -60 bis +10 °C auf.

Die Glasübergangstemperatur wird durch Differential Scanning Calorimetrie (ASTM D 3418-08, sogenannte "midpoint temperature") bestimmt. Die Glasübergangstemperatur des Polymers ist die bei Auswertung der zweiten Heizkurve (Heizrate 20° C/min) erhaltene Glasübergangstemperatur. Im Falle von (strahlungs)vernetzbaaren Polymeren bezieht sich die Glasübergangstemperatur auf diejenige des unvernetzten Polymers.
30

Der Klebstoff ist vorzugsweise ein Haftklebstoff. Ein Haftklebstoff ist ein viskoelastischer Klebstoff, dessen abgebundener Film bei Raumtemperatur (20°C) in trockenem Zustand permanent klebrig und klebfähig bleibt. Die Klebung auf Substraten erfolgt sofort durch leichten Anpressdruck.
35

Der Schmelzklebstoff kann strahlungsvernetzbar, vorzugsweise UV-vernetzbar sein. Der Begriff strahlungsvernetzbar bedeutet, dass der Schmelzklebstoff mindestens eine Verbindung mit mindestens einer strahlungsempfindlichen Gruppe enthält und bei Bestrahlung eine Vernetzungsreaktion induziert wird. Die Bestrahlung zur Vernetzung erfolgt vorzugsweise mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise UV-Licht, insbesondere UV-C Strahlung. Ein strahlungsvernetzbarer Schmelzklebstoff enthält vorzugsweise mindestens einen Fotoinitiator. Der Fotoinitiator kann als nicht an das Poly(meth)acrylat gebundenes Additiv vorliegen und/oder der Fotoinitiator kann in das Poly(meth)acrylat einpolymerisiert sein.

- 5 Schmelzklebstoffe, die auch als Heißklebstoffe, Heißkleber, Heißleim oder Hotmelt bekannt sind, sind lösungsmittelfreie (d.h. nicht in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert) und bei Raumtemperatur mehr oder weniger feste Produkte, die im heißen Zustand hinreichend fluide sind und aufgrund der damit verbundenen Viskositätserniedrigung auf eine Klebefläche aufgetragen werden können, und beim Abkühlen die Klebeverbindung herstellen, wobei strahlungsvernetzbare Schmelzklebstoffe dabei noch bestrahlt werden können.

Im Folgenden werden gelegentlich die Bezeichnung „(Meth)acryl...“ und ähnliche Bezeichnungen als abkürzende Schreibweise verwendet für „Acryl... oder Methacryl...“. In der Bezeichnung C_x-Alkyl(meth)acrylat und analogen Bezeichnungen bedeutet x die Anzahl der C-Atome der Alkylgruppe.

Mengenangaben zu Monomeren eines Polymers beziehen sich, soweit nicht explizit etwas anderes angegeben ist, auf 100 Gewichtsteile der Summe aller Monomere.

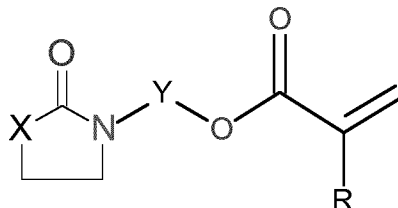
- 25 Das (vorzugsweise strahlungsvernetzbare) Poly(meth)acrylat ist zu mindestens 50 Gew.% oder zu mindestens 60 Gew.%, oder zu mindestens 80 Gew.% aus C1- bis C18-Alkyl(meth)acrylaten (Monomere M1) gebildet. Bevorzugt sind C1- bis C10-Alkyl(meth)acrylate, oder C4- bis C10-Alkyl(meth)acrylate, oder C1-C8 Alkyl(meth)acrylate, insbesondere C4- bis C8-Alkyl(meth)acrylate, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Propylhexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

- 35 In einer Ausführungsform der Erfindung besteht das Poly(meth)acrylatpolymer zu mindestens 80 Gew.% aus mindestens einem Acrylat welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylhexylacrylat und deren Mischungen oder das Poly(meth)acrylatpolymer besteht zu mindestens 90 Gew.% aus 2-Ethylhexylacrylat oder n-Butylacrylat.

- 40 Das (vorzugsweise strahlungsvernetzbare) Poly(meth)acrylat ist vorzugsweise zu mindestens 0,1 Gew.%, zu mindestens 0,2 Gew.%, zu mindestens 1 Gew.% oder zu mindestens 5 Gew.% und vorzugsweise bis zu 30 Gew.% oder bis zu 25 Gew.% aus den Monomeren M2 aufgebaut. Im Falle von Schmelzklebstoffen ist das Poly(meth)acrylat vorzugsweise zu 1 bis 30 Gew.%

oder von 5 bis 25 Gew.% aus den Monomeren M2 aufgebaut. Im Falle von wässrigen Dispersionsklebstoffen ist das Poly(meth)acrylat vorzugsweise zu 0,1 bis 5 Gew.% oder von 0,2 bis 2 Gew.% aus den Monomeren M2 aufgebaut.

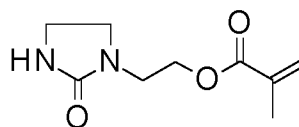
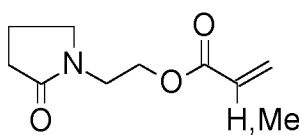
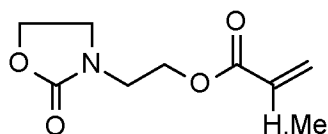
- 5 Das Monomer M2 hat die allgemeine Formel



wobei X für O, NH oder CH₂ steht,

Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder nicht substituierte, lineare oder verzweigte Kette mit 2 bis 12 C-Atomen steht, die durch O, N, oder S-
 10 Atome unterbrochen sein kann, und
 R für H oder Methyl steht.

Vorzugsweise ist Y eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 C-Atomen oder mit
 2 bis 6 C-Atomen, z.B. eine lineare Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylen, Propylen,
 15 Butylen, Pentylen oder Hexylen. Besonders bevorzugt sind Monomere der folgenden Formeln:



Besonders bevorzugt sind 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethylacrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethyl-
 20 acrylat, 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylacrylat, 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethylmethacrylat, 2-(2-
 Oxopyrrolidin-1-yl)ethylmethacrylat und 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat oder Mi-
 schungen dieser Monomere.

Das Poly(meth)acrylatpolymer kann aus weiteren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen als
 25 Aufbaukomponenten gebildet sein, z.B. Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Car-
 bonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylhalo-
 genide, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasser-
 stoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monome-
 ren. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat,
 30 Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester und Vinylacetat. Als vinylaromatische Verbindungen
 kommen z.B. Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decyl-
 styrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacryl-
 nitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte
 Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinylether zu nennen sind z.B.
 35 Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthal-

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

Das Poly(meth)acrylatpolymer kann zusätzlich zu den Monomeren M1 und M2 vorzugsweise aus mindestens einem Monomeren mit polaren Gruppen gebildet sein. Monomere mit polaren Gruppen sind z.B. Monomere, bei denen die polaren Gruppen ausgewählt sind aus Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Hydroxygruppen, Amidgruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Piperidinygruppen, Piperazinygruppen, Morpholinygruppen, Imidazolylgruppen und Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Gruppen.

Die Monomeren mit polaren Gruppen haben vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit bei 21 °C größer 5 g/Liter oder größer 10 g/Liter. Das Poly(meth)acrylatpolymer ist vorzugsweise zu 0,1 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 25 Gew.% oder zu 0,5 bis 15 Gew.% oder von größer oder gleich 1 bis 15 Gew.% aus den Monomeren mit polaren Gruppen gebildet.

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

Weitere Monomere sind z. B. auch (Meth)acrylamid und Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C1-C10-Hydroxyalkyl-(meth)acrylate. Bevorzugte Monomere mit Hydroxygruppen sind C1-C10-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, insbesondere Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat. Darüber hinaus seien Phenyloxyethylglykolmono-(meth)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat genannt. 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.

In einer Ausführungsform ist der Schmelzklebstoff bzw. das Poly(meth)acrylat strahlungsvernetzbar, z.B. durch Bestrahlung mit UV-Licht. Der Schmelzklebstoff enthält dann mindestens einen Fotoinitiator. Der Fotoinitiator kann dabei ausschließlich als nicht an das Poly(meth)acrylat gebundenes Additiv vorliegen. In einer anderen Ausführungsform liegt der Fotoinitiator ausschließlich als in das Poly(meth)acrylat einpolymerisierte Komponente vor. Es ist aber auch eine Kombination dieser beiden Ausführungsformen möglich. Strahlungsvernetzbare Poly(meth)acrylate weisen vor Vernetzung eine Glasübergangstemperatur von vorzugsweise kleiner oder gleich 10 °C, z.B. von -60 bis +10 °C auf.

Zur Strahlungsvernetzung enthält der Schmelzklebstoff einen Fotoinitiator. Der Fotoinitiator ist vorzugsweise in dem Poly(meth)acrylat copolymerisiert. Er kann aber auch ungebunden und lediglich mit dem Polymerisat vermischt sein. Übliche Fotoinitiatoren, die dem Polymerisat als Additiv zugesetzt werden können, sind z.B. Acetophenon, Benzoinether, Benzildialkylketale

oder deren Derivate. 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 Poly(meth)acrylat.

Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, insbesondere UV- Licht, bewirkt der Fotoinitiator bzw. die Fotoinitiatorgruppe eine Vernetzung des Polymeren und/oder des Oligomeren, vorzugsweise durch eine chemische Pfropfreaktion der Fotoinitiatorgruppe mit einer räumlich benachbarten Polymer- oder Oligomerkette. 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. Der Wellenlängenbereich, in dem die Fotoinitiatorgruppe aktiviert werden kann, d. h. in dem die Hauptabsorptionsbande der Fotoinitiatorgruppe liegt, ist vorzugsweise 200 bis 450 nm, besonders bevorzugt 250 bis 350 nm, ganz besonders bevorzugt 250 bis 280 nm.

Der Schmelzklebstoff enthält vorzugsweise 0,0001 bis 0,1 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, pro 100 g Schmelzklebstoff.

Bei dem strahlungsvernetzbaaren Poly(meth)acrylat kann es sich um einen Klebstoff auf Basis eines Polymers mit einpolymerisiertem Fotoinitiator handeln. Das Poly(meth)acrylat kann hergestellt werden durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Copolymerisation von mindestens einer strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindung. Strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindungen werden im Folgenden kurz als polymerisierbarer Fotoinitiator bezeichnet. Der polymerisierbare Fotoinitiator kann durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette von Copolymeren eingebaut werden. Polymerisierbare Fotoinitiatoren haben vorzugsweise folgenden prinzipiellen Aufbau:

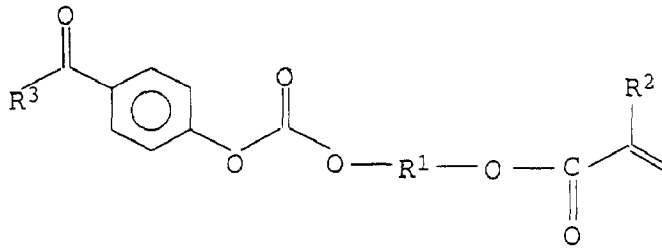
A-X-B

wobei A ein einwertiger organischer Rest ist, welcher als strahlungsempfindliche Gruppe vorzugsweise eine Phenongruppe aufweist,

X eine Estergruppe ist, ausgewählt aus -O-C(=O)-, -(C=O)-O- und -O-(C=O)-O-, und B ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält. Bevorzugte Reste A sind Reste, welche mindestens ein Strukturelement enthalten, welches abgeleitet ist von Phenonen, insbesondere von Acetophenonen oder Benzophenonen. Bevorzugte Reste B enthalten mindestens eine, vorzugsweise genau eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an die Gruppe X gebunden sein. Ebenso kann die strahlungsempfindliche Gruppe direkt an die Gruppe X gebunden sein. Es können sich aber auch zwischen ethylenisch ungesättigter Gruppe und der Gruppe X bzw. zwischen strahlungsempfindlicher Gruppe und Gruppe X jeweils eine Spacergruppe (Abstandshalter) befinden. Die Spacergruppe kann z.B. ein Molekulargewicht von bis zu 500, insbesondere bis zu 300 oder 200 g/Mol aufweisen.

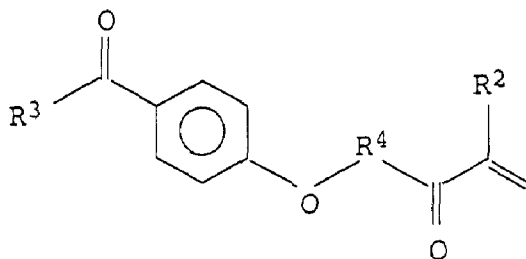
Geeignete Fotoinitiatoren sind z.B. Verbindungen mit Acetophenon- oder Benzophenonstruktureinheiten, beispielsweise beschrieben in EP 377191 A oder EP 1213306 A. Eine bevorzugte Gruppe X ist die Carbonatgruppe -O-(C=O)-O-. Bevorzugte polymerisierbare Fotoinitiatoren sind Verbindungen der Formel F-1:



F-1

worin R1 für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R2 für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R3 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder für eine C1-C4-Alkylgruppe steht. R1 steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C2-C8-Alkylengruppe. R3 steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe, ganz besonders bevorzugt für eine Phenylgruppe.

Weitere, als copolymerisierbare Fotoinitiatoren geeignete Acetophenon- und Benzophenonderivate sind z.B. solche der Formel F-2



F-2

worin R2 und R3 die obige Bedeutung haben kann und R4 für eine Einfachbindung oder für (-CH2-CH2-O)_n stehen kann, wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 12 steht.

Das Poly(meth)acrylat ist im Fall des einpolymerisierten Fotoinitiators vorzugsweise zu 0,05 bis 10 Gew.-% oder zu 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 2 Gew.-% oder zu 0,1 bis 1 Gew.-% aus mindestens einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindung mit einer Fotoiniatorgruppe gebildet.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Poly(meth)acrylat ist gebildet aus

- (a1) mindestens 60 Gew.% mindestens eines Monomer M1, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, Propylheptylacrylat und deren Mischungen und
- (a2) 0,5 bis 15 Gew.% Monomeren mit polaren Gruppen, wobei die polaren Gruppen ausgewählt sind aus Carbonsäuregruppen,

- (b) 0,2 bis 25 Gew.% Monomeren M2, ausgewählt aus 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethyl(meth)acrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethyl(meth)acrylat und 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat und Mischungen dieser Monomere und
- (c) 0,05 bis 5 Gew.% mindestens eines ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Fotoinitiators.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers liegt bei kleiner oder gleich $+10\text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise im Bereich von -60 bis $+10\text{ }^\circ\text{C}$, insbesondere im Bereich von -60 bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, oder von $-55\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt von $-55\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Im Falle von strahlungsvernetzba-
ren Polymeren bezieht sich die Glasübergangstemperatur auf die unvernetzten Polymere. Die Glasübergangstemperatur lässt sich durch Differential Scanning Calorimetrie bestimmen. Durch die sogenannte Foxgleichung ist es dem Fachmann möglich, Copolymere im geeigneten T_g -Bereich vorab zu identifizieren und diese durch geeignete Variation von Art und Menge der Monomeren gezielt herzustellen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei $x^1, x^2, \dots, x^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989.

Das Polymer hat vorzugsweise einen K-Wert von größer oder gleich 20, z.B. von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 60, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, $21\text{ }^\circ\text{C}$). Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität des Polymerisats. Dabei erfolgt die Viskositätsmessung mittels eines Kapillarviskosimeters. Durchführungsvorschriften finden sich in DIN EN ISO 1628-1:2012-10.

In einer Ausführungsform enthält der Schmelzklebstoff zusätzlich mindestens ein Oligo(meth)acrylat, welches eine oder mehrere nicht-acrylische, olefinische C-C-Doppelbindungen aufweist.

Zur Erreichung einer guten viskositätssenkenden Wirkung bei gleichzeitig guter Kohäsion liegt das Gewichtsverhältnis von Poly(meth)acrylat zu Oligo(meth)acrylat vorzugsweise im Bereich von 99:1 bis 50:50, besonders bevorzugt von 95:5 bis 75:25. Die Oligo(meth)acrylate weisen eine oder mehrere nicht-acrylische, olefinische C-C-Doppelbindungen auf. Sie haben einen K-Wert von kleiner oder gleich 20, vorzugsweise von 10 bis 20, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, $21\text{ }^\circ\text{C}$).

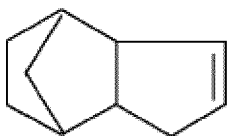
Vorzugsweise bestehen die Oligo(meth)acrylate zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren. Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C1-C20-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren. Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C1-C10-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versatiksäurevinylester und Vinylacetat. Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinyl-ether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, Ethylen oder Propylen genannt. Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C1- bis C10-Alkyl(meth)acrylate, insbesondere C1- bis C8-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

Neben den Hauptmonomeren können die Oligo(meth)acrylate weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C1-C10-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid und Ureidogruppen enthaltende Monomere wie Ureido(meth)acrylate. Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykolmono(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat genannt. In Betracht kommen insbesondere auch cyclische Lactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam.

Die Oligo(meth)acrylate sind bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C1- bis C20-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere den oben genannten Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

Wesentliches Merkmal des Oligo(meth)acrylats ist, dass es einen Gehalt an vernetzbaren Gruppen mit nicht-acrylischen, vernetzbaren C-C-Doppelbindungen (kurz vernetzbare Gruppen) hat. Vernetzbare Doppelbindungen sind insbesondere solche, die mit anderen Doppelbindun-

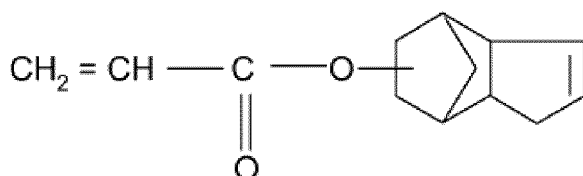
gen radikalisch polymerisierbar sind (also durch radikalische Polymerisation vernetzen) oder solche, welche durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms Radikale bilden (also durch Reaktionen dieser Radikale vernetzen). Als vernetzbare Gruppen in Betracht kommen z. B. die Allylgruppe oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppen mit mindestens einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung. Bei der cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe handelt es sich insbesondere um eine Dihydrodicyclopentadienylgruppe der Formel:



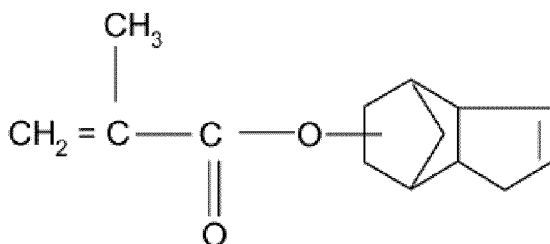
I

Die vernetzbare Gruppe kann insbesondere durch Copolymerisation mit Monomeren, welche die vernetzbare Gruppe enthalten, an das Polymer gebunden werden (vernetzbares Monomere).

Geeignete vernetzbare Monomere sind z. B. Monomere, welche eine für die Polymerisation notwendige reaktive ethylenisch ungesättigte Gruppe und die vorstehende vernetzbare Gruppe enthalten. Bei der Polymerisation bleiben die vernetzbaren Gruppen zumindest zum Teil erhalten, da unter den Bedingungen der Polymerisation zunächst die reaktivere ethylenisch ungesättigte Gruppe (z. B. eine Acryl- oder Methacrylgruppe) polymerisiert. Als Monomere genannt seien Allyl(meth)acrylat oder Monomere mit einer (Meth)acrylgruppe und einer Dihydrodicyclopentadienylgruppe. Die (Meth)acrylgruppe kann direkt oder indirekt (d.h. über eine organische Gruppe als Abstandhalter bzw. Spacer) an die Dihydrodicyclopentadienylgruppe gebunden sein, bevorzugt ist Dihydrodicyclopentadienyl(meth)acrylat der Formeln:



II



III

Das Oligo(meth)acrylat hat vorzugsweise einen Gehalt an vernetzbaren Gruppen von 0,0001 bis 0,5 Mol / 100 g Oligomer, oder von 0,0002 bis 0,1 oder von 0,001 bis 0,02 oder von 0,003 bis 0,01 Mol / 100g Oligomer, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,25 Mol / 100g Oligomer. Vorzugsweise handelt es sich um ein durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, z. B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen vernetzbares Oligomer. Entsprechend vernetzbar ist das Oligomer z.B.

durch obige vernetzbare Gruppen oder auch, wenn Wasserstoffatome von der Polymerhauptkette photochemisch, insbesondere auch unter Verwendung eines Photoinitiators oder durch Elektronenstrahlen abgetrennt werden können, sodass ein Radikal entsteht, welches weitere chemische Reaktionen eingehen kann. Das Oligomer kann zusätzlich einen der oben beschriebenen Fotoinitiatoren in einpolymerisierter Form enthalten.

Das Oligo(meth)acrylat hat vorzugsweise eine Nullviskosität bei 23°C von kleiner als 5000 Pa s, vorzugsweise kleiner als 3000 Pa s, besonders bevorzugt kleiner als 1000 Pa s.

Die Poly(meth)acrylate und die Oligo(meth)acrylate können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten, optional einschließlich des copolymerisierbaren Fotoinitiators unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie optional 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. Die Herstellung der Oligo(meth)acrylate erfolgt dabei so, dass durch geeignete, das Molekulargewicht beschränkende Maßnahmen sichergestellt ist, dass deren K-Wert kleiner oder gleich 20 beträgt.

Die niedrigen Molmassen werden z.B. durch den Einsatz von Molekulargewichtsreglern oder durch den Einsatz von das Molekulargewicht regelnden Lösungsmitteln wie Isopropanol oder o-Xylol besonders gefördert. Auch Polymerisationen bei Temperaturen größer 100°C und/oder bei geringen Feststoffgehalten sind geeignet. Alternativ können Oligo(meth)acrylate auch durch Hochtemperaturmassepolymerisation unter Druck erhalten werden, wie sie in WO 03/066704 beschrieben ist.

Vorzugsweise werden die Poly(meth)acrylate und die Oligo(meth)acrylate entweder durch Emulsionspolymerisation in Wasser oder durch Polymerisation der Monomeren in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in organischen 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. Die Polymerisate können bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 120 °C und Drucken von 0,1 bis 100 bar (absolut), bevorzugt bei 0,3 bis 10 bar, in Gegenwart von 0,01 bis 10 Gew.-% an Peroxiden oder Azostartern als Polymerisationsinitiatoren, bezogen auf die Monomeren und in Gegenwart von 0 bis 200 Gew.-% an indifferenten Lösungsmitteln, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, d.h. durch Lösungs- oder Substanzpolymerisation hergestellt werden. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter zunehmendem Vakuum, z.B. durch Absenkung des Drucks von Normaldruck (1 bar) auf 500 mbar (absolut). Lösungsmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Essigsäureethylester, Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril oder Gemische aus den genannten Lösungsmitteln. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Lösungsmittel für die Polymerisation ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar).

Als Polymerisationsinitiatoren kommen beispielsweise Azoverbindungen, Ketonperoxide und Alkylperoxide in Betracht, z.B. Acylperoxide wie Benzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Isononanoylperoxid, Alkylester wie tert.-Butyl-perpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butyl-per-maleinat, tert.-Butyl-per-isononanoat, tert.-Butyl-per-benzoat, tert.-Amylper-
5 2-ethylhexanoat, Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid und Peroxodicarbonate. Des Weiteren können als Initiatoren Azostarter wie beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(methylisobutytrat) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) Verwendung finden.

- 10 Für die Durchführung der Polymerisation, insbesondere zur Herstellung der Oligomere, können dem Reaktionsgemisch auch den Polymerisationsgrad senkende Verbindungen, sogenannte Polymerisationsregler zugesetzt werden, z.B. in Mengen von 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe beispielsweise Mercaptane wie Mercaptoethanol, tert.-Butylmercaptan, Mer-
15 captobernsteinsäure, Thioglycolsäureethylhexylester, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan oder Dodecylmercaptan.

- Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Be-
20 reich von 100 bis 150 °C arbeitet. Die Polymerisate können dann in lösungsmittelfreiem Zustand (Lösungsmittelgehalt vorzugsweise kleiner 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung), d. h. als Schmelzen, eingesetzt werden.

- Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff weist vorzugsweise eine Nullviskosität bei 130°C kleiner als 100 Pa s auf. Er wird in lösemittelfreier, schmelzbarer Form eingesetzt. Herstellungsbedingtes Lösungsmittel kann vorher nach geeigneten Verfahren entfernt werden, vorzugsweise auf einen Restgehalt von kleiner 0,5 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt.

- Der Schmelzklebstoff kann die üblichen Zusätze enthalten wie z.B. Harze, Weichmacher, Antioxidantien, Vernetzer, usw.

- Zur Herstellung der Beschichtungen werden die Schmelzhaftklebstoffe als Schmelze auf die zu beschichtenden Materialien, z.B. Substrate für Klebebänder oder Etiketten aufgetragen, wobei die Oberfläche zumindest teilweise mit einem erfindungsgemäßen Klebstoff beschichtet wird.
- 35 Der Schmelzhaftklebstoff kann als Schmelze, d.h. im Allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 160 °C, vorzugsweise 80 bis 150 °C oder größer 100°C aufgetragen werden. Die Auftragsmenge des Haftklebstoffs ist vorzugsweise von 10 bis 100 g/m², besonders bevorzugt von 20 bis 70 g/m². Schichtdicken sind z.B. 2 bis 100 Mikrometer, vorzugsweise 10 bis 80 oder 20 bis 70 Mikrometer.

- 40 Als Träger in Betracht kommen Papier oder Polymerfilme, z.B. aus Polyester, Polyolefinen, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, PVC, Cellulose oder Polyacetat.

Der erfindungsgemäße strahlungsvernetzbare Schmelzklebstoff wird nach Aufbringen auf die Träger mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht, insbesondere UV-C Strahlung (200-280 nm) bestrahlt, so dass eine Vernetzung erfolgt. 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 Intensität der Bestrahlung ab. Vorzugsweise beträgt die Strahlungsenergie insgesamt 100 bis 1500 mJ/cm² bestrahlte Fläche. Als UV-Strahler können die üblichen Strahler, beispielsweise Quecksilbermitteldrucklampen mit einer Strahlungsleistung von 80 bis 240 Watt/cm eingesetzt werden.

Der Haftklebstoff kann zur Herstellung von Haftklebeetiketten beispielsweise auch im Transferauftrag auf Träger wie Papier oder Polymerfolien aufgebracht werden, indem er zunächst auf abhäsiv beschichteten Trägermaterialien, beispielsweise silikonisiertem Papier aufgebracht und bestrahlt wird und anschließend beispielsweise auf Papier kaschiert wird. Nach dem Abziehen des silikonisierten Papiers kann die haftklebrige Schicht optional nochmals bestrahlt werden. Die Haftklebemittel können in an sich üblicher Form modifiziert und/oder konfektioniert werden.

Auf diese Weise können Klebeartikel, insbesondere Klebeartikel mit haftklebrigen Eigenschaften hergestellt werden. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff ist ein Material, welches insbesondere nach der Vernetzung durch Bestrahlung haftklebende Eigenschaften aufweist. Ein Haftklebstoff ist ein viskoelastischer Klebstoff, dessen abgebundener Film bei Raumtemperatur (20°C) in trockenem Zustand permanent klebrig und klebfähig bleibt.

Bevorzugte Klebeartikel sind Klebeetiketten, Klebebänder und selbstklebende Folien. Besonders bevorzugt sind Klebebänder. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Klebebänder, welche auf einem bandförmigen Trägermaterial ein- oder beidseitig eine Beschichtung mit einem erfindungsgemäßen, strahlungsvernetzten Schmelzklebstoff aufweisen. Das Trägermaterial ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Cellulose, Polyacetat und Polyester.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Poly(meth)acrylats zur Herstellung von Klebstoffen, vorzugsweise als Haftklebstoff zur Herstellung von Klebeetiketten, Klebebändern, Pflastern, Bandagen und selbstklebenden Folien.

Gegenstand der Erfindung sind auch Haftklebstoffartikel, wobei mindestens ein Teil einer Substratoberfläche beschichtet ist mit mindestens einem vorstehend beschriebenen Schmelzhaftklebstoff.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Raumtemperatur besonders hohe Scherfestigkeiten auf Stahl aufweisen und trotzdem auf Stahl noch gute Schälfestigkeiten zeigen.

Beispiele

Einsatzstoffe:

- 5 PEMA 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethylmethacrylat
PEA 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethylacrylat
Heonon-Acrylat 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethylacrylat
UMA 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat (Ureidomethacrylat)
MEK Methylethylketon
- 10 FI - Fotoinitiatormonomer:
polymerisierbarer Fotoinitiator (35%ige Lösung in MEK) der Formel F-1, wobei R1 eine C4-Kette, R2 Wasserstoff und R3 eine Phenylgruppe ist.

Beispiel 1 mit PEMA

- 15 In einer Polymerisationsapparatur bestehend aus Glasreaktor, Rückflusskühler, Rührer und Stickstoffeinlass werden in leichtem Stickstoffstrom 215 g MEK vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Es werden 51,1 g einer Monomerenmischung bestehend aus 745 g n-Butylacrylat, 212 g PEMA, 14,3g Photoinitiatormonomer FI (35%ig in MEK) und 50 g Acrylsäure zugegeben. Nach Wiedererreichen von 80°C werden 9,4 g einer Starterlösung aus 26,6 g tert.-Butylperpivalat
- 20 (75%ig in Mineralöl) und 161,1 g MEK zugegeben und 3 min anpolymerisiert. Dann werden die restlichen 970,9 g Monomerenmischung und 178,4 g Starterlösung in 3 h zugefahren. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und eine Lösung von 3,2 g tert.-Butyl-perpivalat (75%ig in Mineralöl) in 24,4 g MEK in 30 min zugegeben. Danach wird Vakuum angelegt und das Lösungsmittel bei maximal 135°C und kleiner 50 mbar abdestilliert. Anschließend wird noch
- 25 unter langsamen Rühren 1h bei 135°C und bestem Vakuum entgast. Die Schmelze wird in einen PP-Becher abgelassen.
K-Wert (1% in THF): 43
Nullviskosität bei 130°C: 89 Pa s,

30 Beispiel 2 mit PEA

- In einer Polymerisationsapparatur bestehend aus Glasreaktor, Rückflusskühler, Rührer und Stickstoffeinlass werden in leichtem Stickstoffstrom 70g MEK vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Es werden 35,5 g einer Monomerenmischung bestehend aus 521 g n-Butylacrylat, 140g PEA, 10 g Photoinitiatormonomer FI (35%ig in MEK) und 35 g Acrylsäure zugegeben. Nach Wieder-
- 35 erreichen von 80°C werden 6 g einer Starterlösung aus 7,5 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) und 112,7 g MEK zugegeben und 3 min anpolymerisiert, Dann werden die restlichen 671,2 g Monomerenmischung und 114,2 g Starterlösung in 3 h zugefahren. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und eine Lösung von 2,24 g tert.-Butyl-perpivalat (75%ig in Mineralöl) in 17 g MEK in 30 min zugegeben. Danach wird Vakuum angelegt und das Lösungsmittel bei maximal 135°C und kleiner 50 mbar abdestilliert. Anschließend wird noch unter lang-
- 40 samen Rühren 1h bei 135°C und bestem Vakuum entgast. Die Schmelze wird in einen PP-Becher abgelassen.

K-Wert (1% in THF): 41

Nullviskosität bei 130°C: 55 Pa s,

Beispiel 3 mit Heonon-Acrylat

- 5 In einer Polymerisationsapparatur bestehend aus Glasreaktor, Rückflusskühler, Rührer und Stickstoffeinlass werden in leichtem Stickstoffstrom 215 g MEK vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Es werden 50,28 g einer Monomerenmischung bestehend aus 747 g 2-Ethylhexylacrylat, 200 g Heonon-Acrylat, 8,57 g Photoinitiatormonomer FI (35%ig in MEK) und 50 g Acrylsäure zugegeben. Nach Wiedererreichen von 80°C werden 8,39 g einer Starterlösung
- 10 aus 6,67 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) und 161,1 g MEK zugegeben und 3 min anpolymerisiert. Dann werden die restlichen 955,3 g Monomerenmischung und 159,4 g Starterlösung in 3 h. zugefahren. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und eine Lösung von 3,2 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) in 24,4 g MEK in 30 min zugegeben. Danach wird Vakuum angelegt und das Lösungsmittel bei maximal 135°C und kleiner 50 mbar abdestilliert.
- 15 Anschließend wird noch unter langsamen Rühren 1h bei 135°C und bestem Vakuum entgast. Die Schmelze wird in einen PP-Becher abgelassen.

K-Wert (1% in THF): 49,1

Nullviskosität bei 130°C: 83,3 Pa s

20 Beispiel 4 mit UMA

- In einer Polymerisationsapparatur bestehend aus Glasreaktor, Rückflusskühler, Rührer und Stickstoffeinlass werden in leichtem Stickstoffstrom 371 g MEK vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Es werden 40,4 g einer Monomerenmischung bestehend aus 556 g 2-Ethylhexylacrylat, 200 g UMA (40%ig im 2-Ethylhexylacrylat), 11,43 g Photoinitiatormonomer FI (35%ig in MEK)
- 25 und 40 g Acrylsäure zugegeben. Nach Wiedererreichen von 80°C werden 7,91 g einer Starterlösung aus 18,3 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) und 140 g MEK zugegeben und 3 min anpolymerisiert. Dann werden die restlichen 767 g Monomerenmischung und 150,2 g Starterlösung in 3 h zugefahren. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und eine Lösung von 2,6 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) in 19,5 g MEK in 30 min zugegeben.
- 30 Danach wird Vakuum angelegt und das Lösungsmittel bei maximal 135°C und kleiner 50 mbar abdestilliert. Anschließend wird noch unter langsamen Rühren 1h bei 135°C und bestem Vakuum entgast. Die Schmelze wird in einen PP-Becher abgelassen.

K-Wert (1% in THF): 30,2

Nullviskosität bei 130°C: 33,4 Pa s

35

Beispiel 5: Morpholinoethylacrylat (Vergleichsbeispiel)

- In einer Polymerisationsapparatur bestehend aus Glasreaktor, Rückflusskühler, Rührer und Stickstoffeinlass werden in leichtem Stickstoffstrom 200 g MEK vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Es werden 50,5 g einer Monomerenmischung bestehend aus 745 g n-Butylacrylat, 200 g Morpholinoethylacrylat 14,3 g Photoinitiatormonomer FI 1484 (35%ig in MEK) und 50 g Acrylsäure zugegeben. Nach Wiedererreichen von 80°C werden 2,24
- 40

g einer Starterlösung aus 1,87 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) und 42,9 g MEK zugegeben und 3 min anpolymerisiert, Dann werden die restlichen 958,8 g Monomerenmischung und 42,5 g Starterlösung in 3 h zugefahren. Anschließend wird die Temperatur auf 90°C erhöht und eine Lösung von 3,2 g tert.-Butylperpivalat (75%ig in Mineralöl) in 24,4 g MEK in 30 min zugegeben. Danach wird Vakuum angelegt und das Lösungsmittel bei maximal 135°C und kleiner 50 mbar abdestilliert. Anschließend wird noch unter langsamen Rühren 1h bei 135°C und bestem Vakuum entgast. Die Schmelze wird in einen PP-Becher abgelassen.

K-Wert; 1% in THF: 39

Nullviskosität bei 130°C: 44 Pa s,

Messung der Nullviskosität

Die Nullviskosität ist der Grenzwert der Viskositätsfunktion bei unendlich niedrigen Scherraten. Sie wird gemessen mit einem Anton Paar Rheometer MCR 100 (US 200 Auswertesoftware) in Platte/Platte Geometrie. Die Proben werden in oszillatorischer Scherung bei kleiner Scheramplitude von 10% vermessen. Temperatur 130°C (oder wie angegeben), Kreisfrequenzrampe log 100-0,1 1/s, Messspalt 0,5 mm, Auswertung nach Carreau-Gahleitner I, Stempeldurchmesser 25 mm.

Anwendungstechnische Prüfungen:

Die Haftklebstoffe wurden mit einer Auftragsmenge von 60 g/m² auf silikonisierte PET-Folie aufgerakelt und mit UVC-Licht bestrahlt. Der Film wird dann auf eine PET-Folie Hostaphan® RN 36 als Träger übertragen. Der mit Haftklebstoff beschichtete Träger wurde in 25 mm breite Prüfstreifen geschnitten.

a) Schälfestigkeit (Adhäsion)

Zur Bestimmung der Schälfestigkeit wurden die 25 mm breiten Prüfstreifen auf die Prüffläche aus Stahl (AFERA-Stahl) bzw. Polyethylen geklebt und mit einer 1 kg schweren Rolle einmal angerollt. Der Prüfstreifen wurde dann mit einem Ende in die oberen Backen einer Zug-Dehnungs-Prüfapparatur eingespannt. Der Klebestreifen wurde mit 300 mm/min unter einem 180° Winkel von der Prüffläche abgezogen, d.h. der Klebestreifen wurde umgebogen und parallel zum Prüfblech abgezogen und der dazu benötigte Kraftaufwand gemessen. Das Maß für die Schälfestigkeit ist die Kraft in N/25 mm, die sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen ergibt. Die Schälfestigkeit wurde 24 Stunden nach der Verklebung bestimmt. Nach dieser Zeit hat sich die Klebekraft voll ausgebildet.

b) Scherfestigkeit (Kohäsion)

Zur Bestimmung der Scherfestigkeit wurden die Prüfstreifen mit einer verklebten Fläche von 12,5 x 12,5 mm auf Stahlblech (AFERA-Stahl) geklebt, mit einer 1 kg schweren Rolle einmal angerollt und anschließend hängend mit einem 1 kg Gewicht belastet. Die Scherfestigkeit (Kohäsion) wurde bei Normklima (23°C; 50% rel. Luftfeuchtigkeit) und bei 70°C bestimmt. Das Maß für die Scherfestigkeit ist die Zeit in Stunden bis zum Abfallen des Gewichts. Es wurde jeweils der Durchschnitt aus fünf Messungen gebildet.

c) S.A.F.T.-Test (Wärmestandfestigkeit)

Die Prüfstreifen wurden mit einer verklebten Fläche von 25 x 25 mm auf AFERA-Stahl geklebt, mit einer 2 kg schweren Rolle 4 mal angerollt und nach mindestens 16 Stunden Kontaktzeit hängend mit einem 1 kg Gewicht belastet. Während der Belastung wurde ausgehend von 23°C kontinuierlich mit einer Rate von 0,5°C / min aufgeheizt. Die beim Abfallen des Gewichtes erreichte Aufheiztemperatur ist ein Maß für die Wärmestandfestigkeit des Klebstoffs. Es wurde jeweils der Durchschnitt aus drei Messungen berechnet.

10 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen

Bsp.	Dosis ¹⁾ [mJ/cm ²]	Schälfestigkeit [N/25 mm]		Scherfestigkeit Stahl [h]	S.A.F.T.-Test [°C]
		24 h Stahl	24 h PE		
1	10	31,6	4	16	
1	25	32,2	9	443	94
1	65	20,8	9,7	512	100
3	25	26,8	5,5	255	
3	65	25,1	6,0	202	
5 Vergleich	65	22,5	7,5	41	

¹⁾ UV-C Strahlungsdosis

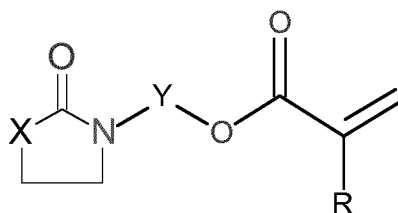
15

Die Ergebnisse zeigen, dass die Scherfestigkeit auf kleiner Fläche gemessen, einen hohen Wert zeigt und die Schälfestigkeit auf Stahl auch bei hoher Bestrahlungsdosis über 20 N/25 mm liegt.

20

Patentansprüche

1. Schmelzklebstoff, enthaltend mindestens ein Poly(meth)acrylat, welches gebildet ist aus
 (a) mindestens einem Monomer M1, ausgewählt aus C1- bis C18-Alkyl-(meth)acrylaten,
 und
 (b) mindestens einem Monomer M2 der allgemeinen Formel



wobei X für O, NH oder CH₂ steht,

Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder nicht substituierte, lineare oder verzweigte Kette mit 2 bis 12 C-Atomen steht, die durch O, N, oder S-Atome unterbrochen sein kann, und

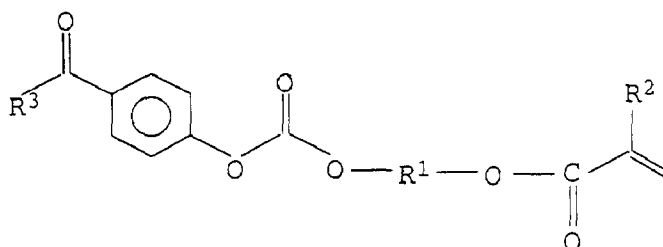
R für H oder Methyl steht,

und optional weiteren, von den Monomeren M1 und M2 verschiedenen Monomeren.

2. Schmelzklebstoff nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylat gebildet ist aus
 (a) zu mindestens 50 Gew.% bezogen auf die Summe aller Monomere, aus den Monomeren M1, und
 (b) zu mindestens 0,1 Gew.% bezogen auf die Summe aller Monomere, aus den Monomeren M2,
 und wobei das Poly(meth)acrylat eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich 10 °C, vorzugsweise von -60 bis +10 °C aufweist.
3. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Y für eine lineare Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen steht.
4. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer M2 ausgewählt ist aus 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethylacrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethylacrylat, 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylacrylat, 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethylmethacrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethylmethacrylat und 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat oder Mischungen dieser Monomere.
5. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff strahlungsvernetzbar ist, wobei der Schmelzklebstoff mindestens einen Fotoinitiator enthält und der Fotoinitiator als nicht an das Poly(meth)acrylat gebundenes Additiv vorliegt und/oder der Fotoinitiator in das Poly(meth)acrylat einpolymerisiert ist, wobei das strahlungsvernetzbare Poly(meth)acrylat vor Vernetzung eine Glas-

übergangstemperatur von kleiner oder gleich 10 °C, vorzugsweise von -60 bis +10 °C aufweist.

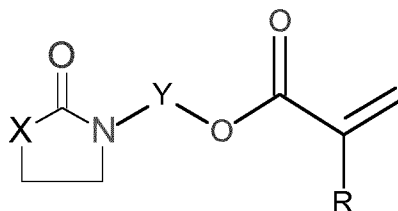
- 5 6. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylat einen K-Wert von mindestens 20, vorzugsweise von 30 bis 80 aufweist.
- 10 7. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylat zu mindestens 50 Gew.% aus C4- bis C10-Alkyl(meth)acrylaten, vorzugsweise ausgewählt aus n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat gebildet ist.
8. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das strahlungsvernetzbare Poly(meth)acrylat durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzbar ist.
- 15 9. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Fotoinitiator in Form eines ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Fotoinitiators in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.% in das Poly(meth)acrylat copolymerisiert ist.
- 20 10. Schmelzklebstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Fotoinitiator in nicht einpolymerisierter Form die allgemeine Struktur
A-X-B aufweist, wobei
A ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine Phenongruppe aufweist,
X eine Estergruppe ist, ausgewählt aus -O-C(=O)-, -(C=O)-O und -O-(C=O)-O-,
und B ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine ethylenisch ungesättigte, radika-
25 lisch polymerisierbare Gruppe enthält.
11. Schmelzklebstoff nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Fotoinitiator in nicht einpolymerisierter Form die allgemeine Struktur



- 30 aufweist, worin R1 für einen divalenten organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R2 für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R3 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder für eine C1-C4-Alkylgruppe steht.
- 35 12. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff mindestens ein Poly(meth)acrylat enthält, wobei das Poly(meth)acrylat zusätzlich zu den C1- bis C18-Alkyl(meth)acrylaten aus mindestens einem Monomeren mit polaren Gruppen gebildet ist, wobei die polaren Gruppen ausgewählt sind

aus Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Hydroxygruppen, Amidgruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Piperidinygruppen, Piperazinygruppen, Morpholinygruppen, Imidazoylgruppen und Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Gruppen.

- 5
13. Schmelzklebstoff nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylatpolymer zu 0,1 bis 30 Gew.%, bevorzugt zu 0,3 bis 25 Gew.% aus den Monomeren mit polaren Gruppen gebildet ist.
- 10 14. Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzklebstoff mindestens ein Poly(meth)acrylat enthält, wobei das Poly(meth)acrylat gebildet ist aus
- 15 (a1) mindestens 60 Gew.% mindestens eines Monomer M1, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Propylheptylacrylat und deren Mischungen und
- (a2) 0,5 bis 15 Gew.% Monomeren mit polaren Gruppen, wobei die polaren Gruppen ausgewählt sind aus Carbonsäuregruppen,
- 20 (b) 0,2 bis 25 Gew.% Monomeren M2, ausgewählt aus 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethyl(meth)acrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethyl(meth)acrylat und 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat und Mischungen dieser Monomere und
- (c) 0,05 bis 5 Gew.% mindestens eines ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Fotoinitiators.
- 25 15. Poly(meth)acrylat, geeignet für einen Schmelzklebstoff gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14, wobei das Poly(meth)acrylat, gebildet ist aus
- (a) mindestens einem Monomer M1, ausgewählt aus C1- bis C18-Alkyl(meth)acrylaten, und
- (b) mindestens einem Monomer M2 der allgemeinen Formel



- 30 wobei X für O, NH oder CH₂ steht,
Y für eine divalente organische Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder nicht substituierte, lineare oder verzweigte Kette mit 2 bis 12 C-Atomen steht, die durch O, N, oder S-Atome unterbrochen sein kann, und
R für H oder Methyl steht,
- 35 und mindestens einem in das Poly(meth)acrylat einpolymerisierten Fotoinitiator.
16. Poly(meth)acrylat nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylat gebildet ist aus

- 5 (a1) mindestens 60 Gew.% mindestens eines Monomer M1, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, Propylheptylacrylat und deren Mischungen und
- (a2) 0,5 bis 15 Gew.% Monomeren mit polaren Gruppen, wobei die polaren Gruppen ausgewählt sind aus Carbonsäuregruppen,
- (b) 0,2 bis 25 Gew.% Monomeren M2, ausgewählt aus 2-(2-Oxooxazolidin-3-yl)ethyl(meth)acrylat, 2-(2-Oxopyrrolidin-1-yl)ethyl(meth)acrylat und 2-(2-Oxoimidazolidin-1-yl)ethylmethacrylat und Mischungen dieser Monomere und
- 10 (c) 0,05 bis 5 Gew.% mindestens eines ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Fotoinitiators.
17. Verwendung des Poly(meth)acrylats nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Klebstoffen, vorzugsweise als Haftklebstoff zur Herstellung von Klebeetiketten, Klebebändern, Pflastern, Bandagen und selbstklebenden Folien.
- 15 18. Haftklebstoffartikel, wobei mindestens ein Teil einer Substratoberfläche beschichtet ist mit mindestens einem Schmelzklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/066707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J133/14 C08F220/18
ADD.

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)

C08F 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 132 444 A2 (BASF AG [DE]) 12 September 2001 (2001-09-12)	1-8,12, 13,17,18
Y	paragraphs [0001], [0004], [0030], [0056], [0057], [0062], [0079] paragraphs [0086] - [0092] claims 8-10	9-11,14, 16
X	DE 103 39 137 A1 (BASF AG [DE]) 10 March 2005 (2005-03-10) examples 1.1, 5.1,10.1,11.1	15
Y	US 2003/153642 A1 (DIEHL HEIKO [DE] ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14) paragraphs [0076], [0077], [0080], [0082], [0094], [0107] claim 12	9-11,14, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

26 August 2016

Date of mailing of the international search report

02/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Fernandez Recio, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1132444	A2	12-09-2001	AT 286099 T 15-01-2005
		DE 10010983 A1	13-09-2001
		EP 1132444 A2	12-09-2001
		ES 2234718 T3	01-07-2005
		US 2001041238 A1	15-11-2001

DE 10339137	A1	10-03-2005	NONE

US 2003153642	A1	14-08-2003	EP 1329492 A2 23-07-2003
		US 2003153642 A1	14-08-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J133/14 C08F220/18
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 132 444 A2 (BASF AG [DE]) 12. September 2001 (2001-09-12)	1-8,12, 13,17,18
Y	Absätze [0001], [0004], [0030], [0056], [0057], [0062], [0079] Absätze [0086] - [0092] Ansprüche 8-10	9-11,14, 16
X	DE 103 39 137 A1 (BASF AG [DE]) 10. März 2005 (2005-03-10) Beispiele 1.1, 5.1,10.1,11.1	15
Y	US 2003/153642 A1 (DIEHL HEIKO [DE] ET AL) 14. August 2003 (2003-08-14) Absätze [0076], [0077], [0080], [0082], [0094], [0107] Anspruch 12	9-11,14, 16



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fernandez Recio, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066707

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1132444	A2	12-09-2001	AT 286099 T 15-01-2005
			DE 10010983 A1 13-09-2001
			EP 1132444 A2 12-09-2001
			ES 2234718 T3 01-07-2005
			US 2001041238 A1 15-11-2001

DE 10339137	A1	10-03-2005	KEINE

US 2003153642	A1	14-08-2003	EP 1329492 A2 23-07-2003
			US 2003153642 A1 14-08-2003
