



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 248 T2 2005.01.27**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 123 362 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09J 153/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 248.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/07759**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 952 572.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/22062**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.01.2005**

(30) Unionspriorität:

98308255 09.10.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL

(72) Erfinder:

**DUPONT, Jeanne, Martine, B-1348 Ottignies, BE;
MAYENEZ, Catherine, B-1348 Ottignies, BE**

(74) Vertreter:

**Stolmár, Hinkelmann & Partner GbR, 80331
München**

(54) Bezeichnung: **STRALENHÄRTBARES KLEBMITTEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Klebstoffe, insbesondere strahlungshärtbare Klebstoffe, die eine hohe Abschälhaftung und hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Formteile, die den Klebstoff enthalten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Strahlungshärtbare Klebstoffe sind aus dem Stand der Technik gut bekannt. Kürzlich entwickelte Shell Chemicals Blockcopolymere, die Styrolblöcke und Butadienblöcke enthalten, wobei die Butadienblöcke einen 1,2-Vinylgehalt von mehr als 25 Gewichts-% aufwiesen. Eines dieser Blockcopolymere wird unter dem Markennamen KRATON D-KX-222 vertrieben und wurde speziell so entwickelt, dass er durch Strahlung härtbar ist (KRATON ist ein Warenzeichen).

[0003] Der hohe Vinylgehalt von KRATON D-KX222, der für schnelles Härten durch Strahlung, insbesondere für schnelles UV-Härten notwendig ist, führt in einem Heißschmelzbehälter zu einer größeren Neigung zur Gelbildung als Standardstyrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere, die Butadien mit einem 1,2-Vinylgehalt von bis zu 25 Gewichts-% enthalten. Es wurde beobachtet, dass in Klebstoffen, die während 16 Stunden bei 160°C gealtert wurden, Gel gebildet wurde. Viele Anwendungen erfordern jedoch eine Gel-freie Zeit von 14 Stunden bei 160 °C.

[0004] Wie in der „Communication from SRTCL 1-98“, veröffentlicht vom Shell Forschungs- und Technologiezentrum Louvain-la-Neuve im Januar 1998, berichtet wurde, wurde dieses Problem durch Verwenden einer Kombination verschiedener Stabilisatoren gelöst. Spezielle Beispiele, die erwähnt wurden, sind eine Kombination aus IRGANOX 1010 und IRGAFOS 168, wahlweise in Kombination mit IRGANOX 3052, und eine Kombination aus SUMILIZER GS und SUMILIZER TP-D. IRGANOX und IRGAFOS sind Warenzeichen und IRGANOX- und IRGAFOS-Stabilisatoren sind von Ciba-Geigy kommerziell erhältlich. SUMILIZER ist ein Warenzeichen und SUMILIZER-Stabilisatoren sind von Sumitomo kommerziell erhältlich.

[0005] Diese wirksamen Stabilisatorsysteme zum Verzögerung der Gelbildung in Klebstoffen, die in einem Heißschmelzbehälter gelagert werden, sind nur dann im praktischen Sinne verwendbar, wenn sie nicht die durch die Strahlungshärtung induzierte Gelbildung verzögern. Wie in der vorstehend erwähnten Communication berichtet wird, stellte dies trotz der Tatsache, dass zum Beispiel SUMILIZER GS und IRGANOX 3052 Antigelbildungsmittel sind, keinerlei Problem dar.

[0006] Die Leistungsfähigkeit dieser und anderer Stabilisatorkombinationen in Klebstoffzusammensetzungen, die Blockcopolymere mit hohem Vinylgehalt enthalten, wurde ebenfalls in der EP-B-0243956 berichtet.

[0007] Strahlungshärtbare Heißschmelzklebstoffe, die Blockcopolymere enthalten, die Butadienblöcke mit einem hohen 1,2-Vinylgehalt aufweisen, wurden in der WO 93/24547 und WO 97/29140 beschrieben.

[0008] Die WO 97/29140 offenbart eine Klebstoffzusammensetzung, die 100 Teile eines Blockcopolymers, 75 Teile eines vollständig gesättigten Öls und 225 Teile eines teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffharzes (HERCULES MBG 264) enthält. Die Tg betrug -16°C (HERCULES MBG ist ein Warenzeichen).

[0009] Die WO 97/29140 offenbart weiterhin Klebstoffzusammensetzungen, die eher flüssige Harze zur Erhöhung der Klebrigkeit als ein teilweises oder vollständig gesättigtes Öl enthalten. Insbesondere ist jedoch für Heißschmelzklebstoffzusammensetzungen die Scherhaftungsversagenstemperatur für Hochtemperaturanwendungen zu niedrig. Überdies erhöht die Verwendung von flüssigen Harzen zur Erhöhung der Klebrigkeit den Preis der gesamten Klebstoffformulierung und die maximale Härtungsgeschwindigkeit ist nicht genügend groß. Die WO 93/24547 offenbart eine Klebstoffzusammensetzung, die 100 Teile eines Blockcopolymers, 15 Teile eines vollständig gesättigten Öls und 90 Teile eines teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffharzes (FORAL 85) enthält. Die Tg betrug -18 °C (FORAL ist ein Warenzeichen).

[0010] Es ist immer noch ein Bedarf an verbesserten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzungen vorhanden. Insbesondere wäre es wünschenswert, wenn ein strahlungshärtbarer Klebstoff, vorzugsweise ein strahlungshärtbarer Heißschmelzklebstoff gefunden werden könnte, der den Anforderungen für die meistgefragten Klebebandanwendungen, wie zum Beispiel einer hohen Abschälhaftung, entsprechend dem Abschäl-

haftungs-180°-Test (ASTM-D330M-83), vorzugsweise in Kombination mit einer hohen Scherhaftungsversagenstemperatur (SAFT), genügt.

[0011] Derartige Klebstoffe sind nun gefunden worden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher einen strahlungshärtbaren Klebstoff, umfassend

- (a) ein Blockcopolymer, umfassend wenigstens zwei monoalkenylaromatische Kohlenwasserstoffblöcke und wenigstens einen Butadienblock, wobei der 1,2-Vinylgehalt im Butadienblock wenigstens 25 Gewichts-% beträgt;
- (b) von 100 bis 300 Gewichtsteile eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit auf 100 Gewichtsteile eines Blockcopolymeren, wobei das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ein teilweise hydriertes Harz ist, das einen Ungesättigtheitsindex (Ui) im Bereich von 3 bis 25% aufweist;
- (c) 5 bis 100 Gewichtsteile eines teilweise oder vollständig gesättigten Öls;
- (d) wahlweise einen Photoinitiator; und
- (e) einen oder mehrere Stabilisatoren;

wobei die Glasübergangstemperatur (T_g), die gemäß der Fox-Gleichung basierend auf Differentialscanningkalorimetrie berechnet wird, im Bereich von -15°C bis -5°C liegt.

[0013] Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung, die durch Strahlungshärten einer durch Strahlung härtbaren Heißschmelzklebstoffzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, erhältlich ist.

[0014] Gemäß einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Formteile, die eine durch Strahlung härtbare Heißschmelzklebstoffzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, oder eine durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, enthalten.

[0015] Gemäß einem vierten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Band, das eine Lage einer durch Strahlung härtbaren Heißschmelzklebstoffzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, oder eine durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist, die auf eine Folie als Schicht aufgebracht wurde, umfasst.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0016] Blockcopolymeren sind dem Fachmann gut bekannt. Blockcopolymeren werden typischerweise durch anionische Polymerisation hergestellt. Die Herstellung von Blockcopolymeren ist dem Fachmann gut bekannt und wurde zum Beispiel in den US Patenten 3.265,765; 3,231,635; 3,149,182; 3,238,173; 3,239,478; 3,431,323; Re. 27,145 und in vielen Handbüchern, einschließlich „Thermoplastic Elastomers, a comprehensive review“ (1987), herausgegeben von N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Verlag, beschrieben.

[0017] Der 1,2-Vinylgehalt im Butadienblock kann durch Polymerisieren von Butadien in Gegenwart eines Modifikators auf über 25% erhöht werden.

[0018] Modifikatoren, die geeigneterweise für diesen Zweck verwendet werden, können aus der Gruppe, bestehend aus Ethern, Aminen und anderen Lewisbasen und insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Dialkylethern von Glycolen ausgewählt werden. Besonders bevorzugte Modifikatoren werden aus Dialkylethern von Ethylenglycol, der dieselben oder unterschiedliche endständige Alkoxygruppen enthält und gegebenenfalls einen Alkylsubstituenten auf dem mittleren Ethylenradikal trägt, wie zum Beispiel Monoglycolether, Diglycolether, Diethoxyethan, 1,2-Diethoxypropan, 1-Ethoxy-, 2-tert-Butoxyethan, wovon 1,2-Diethoxypropan besonders bevorzugt ist, ausgewählt.

[0019] Der 1,2-Vinylgehalt im Butadienblock liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Gewichts-%, bevorzugter im Bereich von 35 bis 65 Gewichts-%.

[0020] Das monoalkenylaromatische Monomer wird typischerweise aus Styrol, C₁-C₄-Alkylstyrol und C₁-C₄-Dialkylstyrol, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol oder p-Methylstyrol, 1,3-Dimethylstyrol, p-tert-Butylstyrol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Styrol, ausgewählt.

[0021] Das Blockcopolymer weist vorzugsweise einen monoalkenylaromatischen Kohlenwasserstoffgehalt im Bereich von 10 bis 50 Gewichts-%, bevorzugter im Bereich von 12 bis 35 Gewichts-% auf.

[0022] Das Blockcopolymer kann linear oder radial sein und weist typischerweise die Struktur A-B-A oder (A-B)_nY auf, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 besonders bevorzugt 2 bis 6 ist und Y der Rest eines Kopplungsmittels ist, wobei A ein Poly(monoalkenylaromatischer Kohlenwasserstoff)block und B ein Poly(butadien)block ist.

[0023] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Blockcopolymer die allgemeine Struktur (AB)_pX(B¹)_q auf, wobei A ein Poly(monoalkenylaromatischer Kohlenwasserstoff block und B und B₁ gleiche oder verschiedene Poly(butadien)blöcke sind, wobei X der Rest eines mehrwertigen Kopplungsmittels ist, das ein Maximum an aktiven Stellen (m) im Bereich von 3 bis 6 aufweist, wobei der Zahlenmittelwert von p im Bereich von 1,5 bis (m - 0,5) liegt und der Zahlenmittelwert von q im Bereich von 0,5 bis (m - 1,5) liegt. Es ist klar, dass wenn p im Mittel 1,5 ist, das Blockcopolymer eine Mischung von Blockcopolymeren ist, wobei eine Komponente die Struktur (AB)₁X(B)_q' und eine weitere Komponente die Struktur (AB)₂X(B)_q" aufweist. Dementsprechend umfasst diese Mischung ein Blockcopolymer, das wenigstens zwei monoalkenylaromatische Kohlenwasserstoffblöcke umfasst.

[0024] Die mittlere Summe von p und q beträgt vorzugsweise weniger als m und die Kopplungsleistungsfähigkeit beträgt weniger als 95% und bevorzugter mehr als 55%. Die Summe der p- und q-Werte beträgt vorzugsweise mehr als 2.

[0025] Die Kopplungsleistungsfähigkeit, so wie sie hier verwendet wird, ist die Kopplungsleistungsfähigkeit (in Gewichts-%) entsprechend der Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) des gesamten Kopplungsprozesses.

[0026] Einem Fachmann ist klar, dass die Summe der p- und q-Werte durch die Kopplungsleistungsfähigkeit (CE) bestimmt ist.

[0027] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die Kopplungsleistungsfähigkeit im Bereich von 60 bis 95%, bevorzugter im Bereich von 75 bis 92% und besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 91%.

[0028] Die vorstehenden Blockcopolymere können geeigneterweise Klebstoffdichtungsmassen und Beschichtungszusammensetzungen, die in ihrer Endform durch Strahlung gehärtet werden, sowie Zusammensetzungen, die in ihrer Endform nicht gehärtet werden, beigemischt werden.

[0029] Diese Blockcopolymere zeigen eine Kombination aus:

- einer optimalen Ausgewogenheit von W-Reaktivität/Schmelzviskosität, aufgrund ihres hohen Poly(konjugiertes Dien)-Molekulargewichts und dem in einer radialen Struktur enthaltenem Vinylgehalt.
- einer Verteilung der einzelnen Moleküle der Zusammensetzung, wobei einige davon besonders im Hinblick auf die UV-Sensibilität (hohes Molekulargewicht) geeignet sind, während es bei kleineren Molekülen scheint, dass sie vor und nach dem UV-Härten eine hohe Klebrigkeitseigenschaft verleihen.
- die Mischungen der erhaltenen Blockcopolymere zeigen in der vollständigen Klebstoffzusammensetzung unter üblichen Verarbeitungstemperaturen eine signifikant verringerte Heißschmelzviskosität.

[0030] Die entsprechenden Zahlenmittelwerte von p und q in den radialen mehrarmigen Blockcopolymeren liegen im Bereich von 1,5 bis m - 1,5, wobei m die maximale Funktionalität des Kopplungsmittels darstellt.

[0031] Bevorzugter sind die radialen mehrarmigen Blockcopolymere von dreiwertigen oder vierwertigen Kopplungsmitteln abgeleitet.

[0032] Gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen wird ein dreiwertiges oder ein vierwertiges Kopplungsmittel, wie zum Beispiel Trinonylphenylphosphit, Tetrachlorsilan (SiCl₄), Tetramethoxysilan (Si(OMe)₄), Diethyladipat, Dimethyladipat und gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (gamma-GPTS), bevorzugter gamma-GPTS oder Trinonylphenylphosphit verwendet.

[0033] Die A Blöcke in den Blockcopolymeren weisen im allgemeinen ein massegemittelttes Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 50000, vorzugsweise von 7000 bis 25000 und besonders bevorzugt von 9000 bis 17000 auf. In den Blockcopolymeren können die B und B₁ Blöcke dasselbe oder ein unterschiedliches schein-

bares Molekulargewicht im Bereich von 15000 bis 250000 und vorzugsweise von 20000 bis 100000 aufweisen.

[0034] Die Blockcopolymere der vorliegenden Erfindung weisen vorzugsweise ein gesamtes scheinbares Molekulargewicht im Bereich von 50000 bis 500000, bevorzugter von 150000 bis 350000 auf.

[0035] Der Ausdruck „scheinbares Molekulargewicht“, wie er in der Beschreibung durchwegs verwendet wird, bedeutet das Molekulargewicht eines Polymers, entsprechend der Messung mit Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrolkalibrierungsstandards (entsprechend ASTM 3536).

[0036] Harze zur Erhöhung der Klebrigkeit sind dem Fachmann gut bekannt und eine große Vielzahl verschiedener Harze zur Erhöhung der Klebrigkeit ist handelsüblich. Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ist vorzugsweise ein teilweise hydriertes Kohlenwasserstoffharz oder ein Harzester.

[0037] Das teilweise hydrierte Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit weist vorzugsweise einen Ungesättigtheitsindex (Ui) im Bereich von 5 bis 22%, bevorzugter von 7 bis 20%, insbesondere von 7 bis 17% auf. Wird eine Mischung aus Harzen zur Erhöhung der Klebrigkeit verwendet, sollte die Mischung vorzugsweise einen Ungesättigtheitsindex in einem der vorstehenden Bereiche aufweisen.

[0038] Der Ungesättigtheitsindex wird durch ^{13}C NMR, entsprechend dem in der kanadischen Patentbeschreibung CA 1337218, auf deren Offenbarungsgehalt hier vollumfänglich Bezug genommen wird, ausgeführten Verfahren bestimmt.

[0039] Das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit weist typischerweise einen Erweichungspunkt von mindestens 70°C , vorzugsweise im Bereich von 75 bis 125°C und besonders bevorzugt von 80 bis 105°C auf, entsprechend der Bestimmung durch das Ring- und Kugelverfahren (ASTM E28).

[0040] Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ein teilweise hydriertes Kohlenwasserstoffharz.

[0041] Das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ist vorzugsweise in einer Menge von 100 bis 220 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymer, bevorzugter von 150 bis 200 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymer vorhanden.

[0042] Die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst weiterhin ein teilweise oder vollständig gesättigtes Öl. Das teilweise oder vollständig gesättigte Öl ist vorzugsweise ein naphthenisches Öl.

[0043] Das teilweise oder vollständig gesättigte Öl ist vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 75, bevorzugter von 15 bis 70 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymer vorhanden.

[0044] Das Blockcopolymer, das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit und das Öl werden derart zugemischt, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) wenigstens -15°C , vorzugsweise wenigstens -13°C und besonders bevorzugt wenigstens -12°C beträgt. Die Glasübergangstemperatur beträgt nicht mehr als -5°C , vorzugsweise nicht mehr als -7°C und besonders bevorzugt nicht mehr als -8°C , entsprechend der Berechnung durch die gut bekannte Fox-Gleichung, basierend auf Differentialscanningkalorimetrie (DSC).

$$\frac{1}{\text{Klebstoff } T_g} = \frac{W \text{ TPE}}{T_g \text{ TPE}} + \frac{W \text{ Harz}}{T_g \text{ Harz}} + \frac{W \text{ Öl}}{T_g \text{ Öl}}$$

[0045] WTPE, W Harz und W Öl sind Gewichtsbruchteile des (der) Polybutadienblocks (-blöcke) der Blockcopolymere des Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit beziehungsweise des Öls. Der Gewichtsbruchteil von WTPE ist als das Gewicht des (der) Polybutadienblocks (-blöcke) (wTB) geteilt durch [wTB + Gewicht des Harzes + Gewicht des Öls] definiert.

[0046] T_g TPE, T_g Harz und T_g Öl sind die Glasübergangstemperaturen des (der) Butadienblocks (-blöcke) des Blockcopolymers, des Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit beziehungsweise des Öls.

[0047] Die Gesamtmenge an Blockcopolymer in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von 20 bis 50 Gewichts-%, bevorzugter von 25 bis 45 Gewichts-% und besonders bevorzugt von 27 bis weniger als 35 Ge-

wichts-%.

[0048] Wie vorstehend aufgezeigt wurde, können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Abhängigkeit von der endgültigen Verwendung der Zusammensetzungen gehärtet werden. Ein derartiges Härten wird durch Bestrahlung mit ionisierender Hochenergiestrahlung, wie zum Beispiel Bestrahlung durch Elektronenstrahlen oder durch UV-Strahlung durchgeführt.

[0049] Die Elektronenstrahlung oder ionisierende Hochenergiestrahlung, die zum Ausführen der Vernetzungsreaktion verwendet wird, kann von jeder geeigneten Quelle, wie zum Beispiel von einem Kernreaktor, einem Elektronenstrahl-Erzeuger, einem Resonanzübertragungsbeschleuniger, einem Van de Graaf Elektronenbeschleuniger, einem Lineac Elektronenbeschleuniger, einem Betatron, einem Synchrotron und einem Zyklotron erhalten werden. Die Strahlung aus diesen Quellen wird ionisierende Strahlung, wie zum Beispiel Elektronen, Protonen, Neutronen, Deuteronen, gamma-Strahlung, Röntgenstrahlung, alpha-Teilchen und beta-Teilchen erzeugen.

[0050] Die Vernetzungsreaktion wird praktischerweise bei Raumtemperatur ausgeführt, jedoch kann sie auf Wunsch bei tieferen oder erhöhten Temperaturen durchgeführt werden.

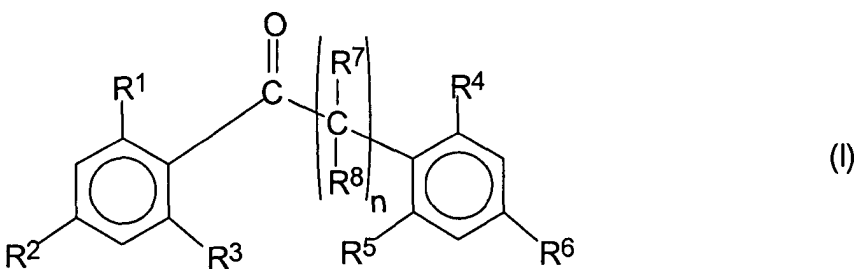
[0051] Es gibt keine Notwendigkeit für einen strengen Luftausschluß während der UV-Bestrahlung. Daher ist es nicht notwendig, die Vernetzung durch UV-Bestrahlung der Zusammensetzung, wobei diese zwischen zwei Substraten schichtweise angeordnet ist, wie beispielsweise bei der Verwendung der Zusammensetzung als Verbindungsschicht zwischen diesen Substraten, oder in einer nach Evakuierung mit einer sauerstofffreien inerten Atmosphäre gefüllten gesonderten Apparatur durchzuführen.

[0052] Dem Fachmann ist klar, dass die Härtung durch Bestrahlung in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre, wie zum Beispiel Luft, für signifikante Kostenersparnisse sorgt.

[0053] Die zur Erzeugung einer ausreichenden Härtung erforderliche Strahlungsmenge hängt vor allem von der Art und Konzentration des verwendeten Blockcopolymers und dem Ungesättigtheitsgehalt in der Zusammensetzung ab. Geeignete Strahlungsdosen von Elektronenstrahlung liegen typischerweise im Bereich von 0,5 bis 8 Mrad, vorzugsweise von 4 Mrad bis 8 Mrad und besonders bevorzugt von 5 Mrad bis 7 Mrad.

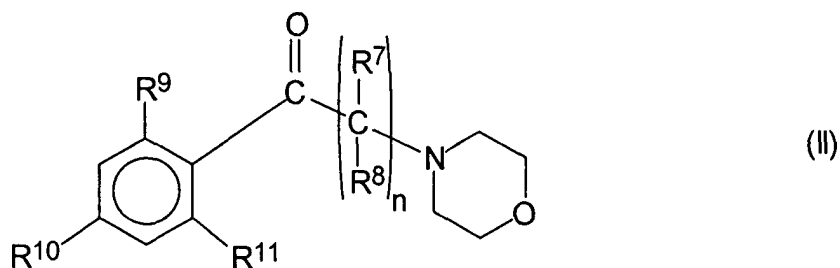
[0054] Die Klebstoffzusammensetzungen können vorzugsweise durch Aussetzen gegenüber ultravioletter Strahlung über eine Zeitdauer, die zur Ausführung der gewünschten Menge an Vernetzung ausreicht, gehärtet werden. Wird die Verwendung von ultraviolettem Licht beabsichtigt, so wird die Klebstoffzusammensetzung üblicherweise mit von 0,2 bis 30 Gewichtsteilen Photoinitiator auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymer formuliert. Jeder der bekannten Photoinitiatoren kann verwendet werden.

[0055] Der Photoinitiator wird, sofern vorhanden, vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus:



(1) Benzophenon mit der allgemeinen Formel (I), wobei R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, darstellen und wobei R^7 und/oder R^8 dasselbe wie R^1 bis R^6 bedeuten oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, und wobei n einen Wert von 0, 1 oder 2 aufweist, wahlweise in Kombination mit wenigstens einem tertiären Amin,
 (2) eine Schwefel-enthaltende Carbonylverbindung, wobei die Carbonylgruppe an wenigstens einen aromatischen Ring direkt gebunden ist und vorzugsweise die allgemeine

Formel II



aufweist, wobei R^9 , R^{10} und R^{11} jeweils Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen können, und (3) und Mischungen von (1) und (2).

[0056] Beispiele für geeignete Verbindungen der Kategorie (1) sind Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon und eine eutaktische Mischung aus 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon (ESACURE TZT) und 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE 651) (ESACURE und IRGACURE sind Warenzeichen). Diese Verbindungen können in Kombination mit tertiären Aminen, wie zum Beispiel UVECRYL 7100 (UVECRYL ist ein Warenzeichen) verwendet werden.

[0057] Kategorie (2) umfasst Verbindungen, wie zum Beispiel 2-Methyl-1-[4-methylthio]phenyl]-2-morpholinpropan-1-on, das als IRGACURE 907 kommerziell erhältlich ist.

[0058] Ein Beispiel geeigneter Mischungen (Kategorie (3)) ist eine Mischung aus 15 Gewichts-% einer Mischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon, und 85 Gewichts-% einer Mischung aus 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon. Diese Mischung ist unter dem Markennamen ESACURE X15 handelsüblich.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Photoinitiator aus der Gruppe, bestehend aus (i) Benzophenon, (ii) einer Mischung aus Benzophenon und einem tertiärem Amin, das eine Carbonylgruppe enthält, die direkt an wenigstens einen aromatischen Ring gebunden ist, (iii) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinpropan-1-on (IRGACURE 907), (iv) 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE 651), wovon (iii) und (iv) besonders bevorzugt sind, ausgewählt.

[0060] Es ist klar, dass die Bestrahlungsdauer von der Strahlungsintensität, der Menge und speziellen Art der verwendeten ultravioletten Sensibilisierungsverbindung, der Dicke der zu härtenden (Klebstoff-) Schicht, u. s. w. abhängen wird. Der Photoinitiator kann vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymer und bevorzugter in einer Menge im Bereich von 1 bis 5 Gewichtsteilen enthalten sein.

[0061] Die zum Vernetzen der Blockcopolymerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendete UV-Strahlung kann im Prinzip jede UV-Quelle sein, die ein Ausgabespektrum aufweist, das ein oder mehrere Peaks bei Wellenlängen zwischen 200 und 500 Nanometern (nm) zeigt. Besonders geeignete UV-Quellen sind Fusion-Glühlampen. H- und D-Glühlampen (lineare Leistung 118 W/cm (300 W/Inch) und 236 W/cm (600 W/Inch)) sind besonders verwendbar, obwohl auch eine Kombination von D- und H-Glühlampen in geeigneter Weise angewandt werden können.

[0062] Es ist klar, dass das Ausgabespektrum jeder UV-Quelle im Wesentlichen mit dem Absorptionsspektrum des Photoinitiators übereinstimmen muss.

[0063] Die Belichtung mit UV-Strahlung kann durch jedes bekannte Verfahren durchgeführt werden. Ein geeignetes Verfahren ist zum Beispiel das Belichten einer Probe, entweder in einer von einer heißen Schmelze erhaltenen Schicht oder in einer durch Lösungsmittelbeschichten erhaltenen Schicht, mit UV-Strahlung, indem die Probe mit einer bestimmten Geschwindigkeit (ausgedrückt in Metern pro Minute, m/min) unter der UV-Quelle vorbeigeführt wird. Bei Bedarf kann die Strahlenexposition ein oder mehrere Male wiederholt werden, indem zum Beispiel die Probe wiederholt unter der UV-Quelle vorbeigeführt wird oder indem die Probe unter zwei oder mehreren in einer Reihe angeordneten Lampen vorbeigeführt wird, um eine ausreichende Härtung zu erreichen. Je geringer die Gesamtstrahlungsdosis und je höher die Geschwindigkeit ist, mit der die Probe unter der UV-Quelle vorbeigeführt werden kann, um eine ausreichende und zufriedenstellende Härtung zu erhalten,

umso besser ist die Härtungsfähigkeit der Probe.

[0064] Stabilisatoren werden typischerweise den handelsüblichen Verbindungen zugesetzt, um die Bestandteile während der Herstellung und Verwendung der Klebstoffzusammensetzungen gegen Abbau zu schützen, ohne jedoch die Strahlungshärtung des Polymers zu stören.

[0065] Häufig sind Kombinationen von Stabilisatoren wirksamer aufgrund der verschiedenen Abbaumechanismen, denen die verschiedenen Polymere ausgesetzt sind.

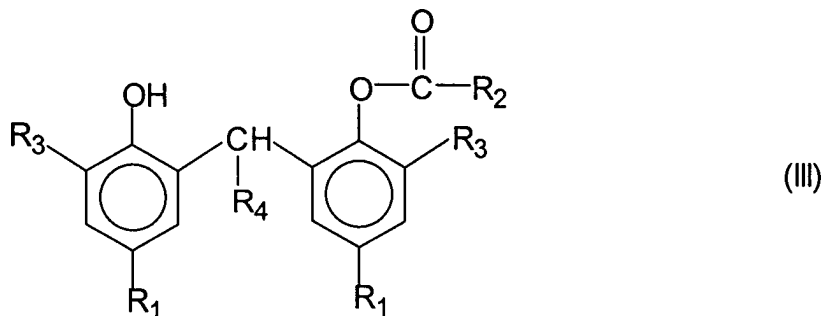
[0066] Für diesen Zweck sind bestimmte sterisch gehinderte Phenole, Organometallverbindungen, aromatische Amine, aromatische Phosphite und Schwefelverbindungen verwendbar.

[0067] Beispiele wirksamer Arten dieser Materialien umfassen phenolische Antioxidationsmittel, Thioverbindungen und Tris(nonylierte Phenyl)phosphite.

[0068] Im Allgemeinen sind in der Klebstoffzusammensetzung einer oder mehrere Stabilisatoren von 0,01 Gewichts-% bis 5,0 Gewichts-% enthalten.

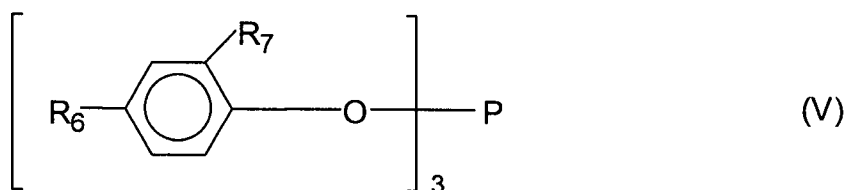
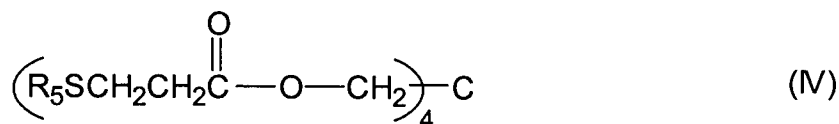
[0069] Die strahlungshärtbare Heißschmelzklebstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise zwei oder mehrere Stabilisatoren, die aus wenigstens zwei der Stabilisatorenkategorien der Antigelbildungsmittel, primären Antioxidationsmittel und sekundären Antioxidationsmittel ausgewählt sind. Bevorzugter sind zwei oder mehrere Stabilisatoren aus einer Kombination der folgenden Stabilisatorenkategorien der Antigelbildungsmittel und sekundären Antioxidationsmittel; oder primären Antioxidationsmittel und sekundären Antioxidationsmittel; oder aus einer Kombination von allen drei Stabilisatorenkategorien ausgewählt. Diese Stabilisatorenkategorien sind dem Fachmann gut bekannt und in jeder dieser Kategorien ist eine große Vielzahl an Stabilisatoren handelsüblich.

[0070] Das Antigelbildungsmittel wird vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus phenolischen Acrylaten oder Methacrylaten, bevorzugter aus phenolischen Acrylaten oder Methacrylaten ausgewählt, die durch die allgemeine Formel (III) dargestellt sind:



wobei R_1 eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, R_2 eine Alkenylgruppe ist, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, R_3 eine tert-Butyl, eine tert-Pentyl, eine Cyclopentyl oder eine Cyclohexylgruppe ist, und R_4 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist.

[0071] Das sekundäre Antioxidationsmittel ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (IV) oder (V) dargestellt sind:



wobei R_5 eine Alkylgruppe ist, die 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, R_6 eine Alkylgruppe, die 3 bis 20 Koh-

lenstoffatome aufweist, oder eine Cycloalkylgruppe ist, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, und R₇ Wasserstoff, eine tert-Butyl-, eine tert-Pentyl-, eine Cyclopentyl- oder eine Cyclohexylgruppe ist, R₆ und R₇ sind bevorzugter unabhängig voneinander aus einer tert-Butyl-, einer tert-Pentyl-, einer Cyclopentyl- oder einer Cyclohexylgruppe ausgewählt.

[0072] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei sekundären Antioxidationsmitteln, die aus der Gruppe (V) ausgewählt sind, verwendet, wobei das erste sekundäre Antioxidationsmittel aus denjenigen Verbindungen ausgewählt ist, worin R₆ und R₇ unabhängig voneinander aus einer tert-Butyl-, einer tert-Pentyl-, einer Cyclopentyl- oder einer Cyclohexylgruppe ausgewählt sind, wie zum Beispiel IRGAFOS 168, und wobei das zweite sekundäre Antioxidationsmittel aus denjenigen Verbindungen ausgewählt ist, worin R₆ eine Alkylgruppe ist, die 5 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist und R₇ Wasserstoff ist, wie zum Beispiel TNPP (Trisnonylphenylphosphit). IRGAFOS 168 ist ein Markenname für Tris(2,4-ditertiär-butylphenyl)phosphit.

[0073] Das primäre Antioxidationsmittel wird vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten phenolischen Verbindungen, ausgewählt.

[0074] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind drei Stabilisatoren vorhanden, wobei jeder aus einer verschiedenen Stabilisatorenkategorie ausgewählt ist.

[0075] Besonders bevorzugt sind wenigstens zwei Stabilisatoren vorhanden, wobei einer aus Antigelbildungsmitteln und ein anderer Stabilisator aus sekundären Antioxidationsmitteln ausgewählt ist. Die Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele 1–8

[0076] Acht strahlungshärtbare Heißschmelzklebstoffe wurden durch Mischen und Kombinieren der in Tabelle 1 gezeigten der Klebstoffformulierungen 1 bis 8 hergestellt. Das Mischen und Kombinieren wurde in einem 300 g Z-Blatt-Mischer unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt.

[0077] Dann wurden die strahlungshärtbaren Heißschmelzklebstoffe mit einem Chemsultant HM100 Laborbeschichtungsgerät auf einer 36 µm Polyester- (PET) Folie aufgetragen. Die Klebstoffbeschichtungen wiesen eine Dicke von 40 ± 2 µm oder 60 ± 2 µm auf.

[0078] Die Klebstoffbeschichtungen wurden durch UV-Strahlung gehärtet, indem die Klebstoffbeschichtungen mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min unter einer Kombination von zwei F-300 Birnen D und H von Fusion (120 W/cm) vorbeigeführt wurden. Die UV-Strahlen wurden gerade auf die Klebstoffoberfläche in Gegenwart von Luft fokussiert. Die Abschälhaftung bei 180° und die Scherhaftungsversagenstemperatur (SAFT) wurden vor und nach dem Härten bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 berichtet.

[0079] Die Abschälhaftung bei 180° wurde entsprechend der ASTM-D330M-83 gemessen. Die SAFT wurde folgendermaßen bestimmt:

Der SAFT-Test wird in einem Umluftofen, der mit einer elektromechanischen Vorrichtung ausgestattet ist, die die schrittweise Erhöhung der Temperatur überwacht, ausgeführt. Innerhalb des Ofens sind Halterungen an den Seitenwänden angebracht, auf die sechs Aluminiumgestelle in einem Winkel von 2° gesetzt werden können. Diese Gestelle tragen 6 Metall(Edelstahl) Platten, auf die die Bandproben aufgebracht werden. Diese Platten ruhen gegen eine schmale Rippe, in die 6 Schlitze geschnitten sind; Der freie Teil der beschichteten Folie, an dem die Gewichte aufgehängt sind, geht an diesen Schlitzen entlang.

[0080] Ein Ende des Streifens wird zentriert und teilweise auf eine Edelstahlplatte geklemmt; das andere Ende des Streifens wird so gehalten, dass es die Platte nicht berührt, aber unterhalb davon positioniert ist. Der Streifen wird fest gegen die Edelstahlplatte gepresst, wobei ein Einschluß von Luftblasen vermieden wird. Der anhaftende Teil des Streifens wird in einem Abstand von einem Inch (2,5 cm) von der Edlestahlkante aus geschnitten. Die Oberfläche beträgt dann 2,5 cm × 2,5 cm (1 Inch²). Schließlich werden die Testproben während 24 Stunden gelagert.

[0081] Die Gestelle mit den Proben werden in dem Ofen angebracht und Gewichte von 500 Gramm werden an das freie Ende des Streifens gehängt und mit „Hofmann“ Schlauchklemmen festgeklemmt.

[0082] Diese Gewichte werden anfangs von einer Grundplatte getragen, die mittels eines „Laborboys“ nach

oben und nach unten bewegt werden kann. Genau vor dem Beginn des Tests wird die Grundplatte so nach unten bewegt, dass die Gewichte nun frei über den mikro- oder photoelektrischen Schaltern hängen. Diese Schalter sind mit einem Zähler verbunden. Die Temperatur in dem Ofen wird auf einem digitalen Thermometer angezeigt.

[0083] Wenn ein Streifen fällt, fällt das Gewicht auf den Mikroschalter und der Zeitnehmer wird angehalten. Ist die Zeit bis zum Versagen bekannt, kann die Temperatur, bei der das Versagen auftrat, aus dem Diagramm von berechneter Zeit/Temperatur abgelesen werden. Der SAFT-Wert ist der Durchschnitt aus zwei Temperaturen, die mit zwei Proben aufgezeichnet wurden.

Vergleichsbeispiel A

[0084] Ein weiterer strahlungshärtbarer Heißschmelzklebstoff wurde durch Mischen und Kombinieren der Klebstoffformulierung A auf dieselbe Weise wie in den Beispielen 1–8 hergestellt. Die Zusammensetzung der Klebstoffformulierung A ist ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt. Die Klebstoffformulierung A enthielt ein vollständig hydriertes Kohlenwasserstoffharz zur Erhöhung der Klebrigkeit (RAGALITE R91), das einen Ungesättigtheitsindex (Ui) von 0,9% aufwies) (REGALITE ist ein Warenzeichen).

[0085] Die Klebstoffbeschichtungen wurden hergestellt und die Beschichtungen wurden wie in den Beispielen 1–8 gehärtet. Die Abschälhaftung bei 180° und die Scherhaftungsversagenstemperatur (SAFT) wurden vor und nach dem Härten bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 berichtet.

Tabelle 1

Formulierung	1	2	3	4	5	6	7	8	A
KX222	100	100	100	100	100	100	100	100	100
REGALITE S101	183		170		130		120		
MBG 264		198		183		140		130	
REGALITE R91									150
ONDINA 68	50	35	63	50	20	10	30	20	60
IRGACURE 651	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SUMILIZER GS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SUMILIZER TPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Tg (in °C) der Formulierung	-10	-10	-15	-15	-10	-10	-15	-15	-15

KX222	KRATON D KX222, ein Styrol-Blockcopolymer mit idealisierter Struktur (AB)2X(B)2, wobei A ein Polystyrolblock und B ein Butadienblock mit einem 1,2-Vinylgehalt von 57 Gewichts-% ist. X ist gamma-GPTS. Die Kopplungsleistungsfähigkeit beträgt 89%.
REGALITE S101	ist ein teilweise hydriertes Kohlenwasserstoffharz zur Erhöhung der Klebrigkeit. (Ui beträgt 8%).
MBG 264	Hercules MBG 264, ein teilweise hydriertes Kohlenwasserstoffharz zur Erhöhung der Klebrigkeit mit einem Ungesättigtheitsindex von 19,7%.
REGALITE R91	ist ein vollständig hydriertes Kohlenwasserstoffharz zur Erhöhung der Klebrigkeit mit einem Ungesättigtheitsindex von 0,9%.
ONDINA 68	ist ein gesättigtes naphthenisches Öl mit einem Ungesättigtheitsindex von 2,1% (ONDINA ist ein Warenzeichen).
IRGACURE 651	Photoinitiator (2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on).
SUMILIZER GS	2-[1-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-tert-pentylphenylacrylat.
SUMILIZER TP-D	(RSC ₂ H ₄ COOCH ₂) ₄ -C, worin R eine Dodecylgruppe ist.

Tabelle 2

	Nicht gehärtet		Gehärtet			
	PA 180°, N/25 mm		PA 180°, N/25 mm		SAFT, °C	
	40 µm	60 µm	40 µm	60 µm	40 µm	60 µm
1	28	33	20	29	>160	>160
2	28	33	23	28	>160	>160
3	22	31	-	26	-	>160
4	25	27	19	22	>160	>160
5	20	28	-	21	-	>160
6	20	29	-	21	-	>160
7	20	24	-	16	-	>160
8	20	22	-	-	-	-
A	14	18	13	16	-	-

Beispiele 9–16

[0086] Acht strahlungshärtbare Heißschmelzklebstoffe wurden durch Mischen und Kombinieren der in Tabelle 3 gezeigten Klebstoffformulierungen 9 bis 16 hergestellt.

[0087] Dann wurden die durch Strahlung härtbaren Heißschmelzklebstoffe auf eine Polyester- (PET) Folie aufgetragen. Die Klebstoffbeschichtungen wiesen eine Dicke von ungefähr 40 µm auf.

[0088] Die Klebstoffbeschichtungen wurden durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen gehärtet. Die Elektronenstrahlhärtungsdosis betrug 6 Mrad.

[0089] Die SAFT und Abschälhaftung bei 180° wurden vor und nach dem Härten bestimmt und entsprechend der Beschreibung in den Beispielen 1–8 gemessen.

[0090] Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 berichtet.

Vergleichsbeispiel B

[0091] Ein weiterer durch Strahlung härtbarer Heißschmelzklebstoff wurde durch Mischen und Kombinieren der Klebstoffformulierung B, Auftragen und Härten durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen wie in den Beispielen 9–16 hergestellt. Die Zusammensetzung der Klebstoffformulierung B und die Ergebnisse von SAFT-

und Abschälhaftungsmessungen werden ebenfalls in Tabelle 3 berichtet. Die Klebstoffformulierung B wies ein Tg von -16°C auf.

Tabelle 3

Formulierungen	9	10	11	12	B	13	14	15	16
KRATON D-KX222C	100	100	100	100	100	100	100	100	100
REGALITE S 101	87,5	50	34,5	50	87,5	125	140,5	125	87,5
FORAL 85-E	62,5	100	115,5	100	62,5	25	9,5	25	62,5
ONDINA 68	25,5	23	28,5	40	50	52	34	34,5	37
IRGANOX 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IRGAFOS 168	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Polymergehalt (Gewichts-%)	36	36,5	36	34,5	33	33	35	35	35
Tg [$^{\circ}\text{C}$]	-9	-10	-12,5	-15	-16	-15	-9	-10	-12,5
SAFT [$^{\circ}\text{C}$]									
Gehärtet	137	146	>150	126	123	133	>150	>150	>150
Nicht gehärtet	87	87	86	81	85	86	94	93	90
Abschälhaftung [N/25 mm] 20 min									
Gehärtet	24	21	18	18	16	23	21	24	19
Nicht-gehärtet	28	25	21	23	19	27	24	28	22
Abschälhaftung [N/25 mm] 24 h									
Gehärtet	24	22	20	19	17	24	26	25	20
Nicht gehärtet	29	27	23	23	19	27	29	28	22

FORAL 85-E	ist ein teilweise hydrierter Harzester zur Erhöhung der Klebrigkeit, der einen Ui von 19,5% aufweist.
IRGANOX 1010	ist Tetrakis-ethylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)methan (primäres Antioxidationsmittel).

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbarer Klebstoff umfassend

- a) ein Blockcopolymer umfassend wenigstens zwei monoalkenylaromatische Kohlenwasserstoffblöcke und wenigstens einen Butadienblock, wobei der 1,2-Vinylgehalt im Butadienblock wenigstens 25 Gewichts-% beträgt;
- b) von 100 bis 300 Gewichtsteile eines Harzes zur Erhöhung der Klebrigkeit auf 100 Gewichtsteile des Blockcopolymer, wobei das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ein teilweise hydriertes Harz ist, das einen Ungesättigtheitsindex (Ui) im Bereich von 3 bis 25 aufweist;
- c) 5 bis 100 Gewichtsteile eines teilweise oder vollständig gesättigten Öls;
- d) wahlweise einen Photoinitiator; und
- e) einen oder mehr Stabilisatoren;
- wobei die Glasübergangstemperatur (Tg) berechnet gemäß der Fox-Gleichung basierend auf Differentialscanningkalorimetrie, im Bereich von -5°C bis -5°C liegt.

2. Strahlungshärtbarer Klebstoff nach Anspruch 1, wobei im Blockcopolymer der 1,2 Vinylgehalt im Butadienblock im Bereich von 30 bis 70 Gewichts-% liegt.

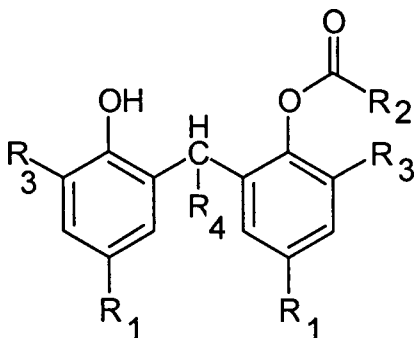
3. Strahlungshärtbarer Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Blockcopolymer die allgemeine Struktur $(AB)_pX(B1)_q$ aufweist, wobei A ein poly(monoalkenylaromatischer Kohlenwasserstoff)Block ist und B und B1 gleiche oder verschiedene Poly(butadien)blöcke sind, wobei X der Rest eines mehrwertigen Kopplungsmittels ist, das ein Maximum an aktiven Stellen (m) im Bereich von 3 bis 6 aufweist, wobei der Zahlenmittelwert von p und q im Bereich von 1,5 bis m beträgt.

4. Strahlungshärtbarer Klebstoff nach Anspruch 3, wobei die Durchschnittssumme der p und q Werte weniger als m beträgt und die Kopplungseffizienz weniger als 95%.

5. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Harz zur Erhöhung der Klebrigkeit ein teilweise hydriertes Harz ist, das einen Ungesättigtheitsindex (Ui) im Bereich von 5 bis 23 aufweist.

6. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei oder mehr Stabilisatoren vorhanden sind, ausgewählt aus wenigstens zwei der Stabilisatorenkategorien Gelverhinderungsmittel, primäre Antioxidationsmittel und sekundäre Antioxidationsmittel.

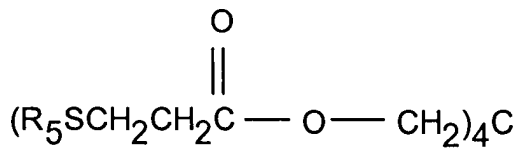
7. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Gelverhinderungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus phenolischen Acrylaten oder Methacrylaten die durch die allgemeine Formel (III) dargestellt werden



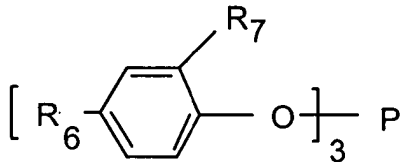
(III)

wobei R1 eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, R2 eine Alkenylgruppe ist, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, R3 eine tert-butyl, eine tert-pentyl, eine Cyclopentyl oder eine Cyclohexylgruppe ist, und R4 Wasserstoff ist oder eine Alkylgruppe, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist.

8. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, wobei das sekundäre Antioxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen dargestellt durch die allgemeine Formel (IV) oder (V):



(IV)



wobei R5 eine Alkylgruppe ist, die 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, R6 eine Alkylgruppe ist, die 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist oder eine Cycloalkylgruppe, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und R7 ist Wasserstoff, eine tert-butyl, eine tert-pentyl, eine Cyclopentyl oder eine Cyclohexylgruppe.

9. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einen der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, wobei das primäre Antioxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus sterisch gehinderten phenolischen Verbindungen.

10. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 9, wobei wenigstens zwei Stabilisatoren vorhanden sind und der eine ausgewählt ist aus Gelverhinderungsmitteln und ein anderer Stabilisator ausgewählt ist aus sekundären Antioxidationsmitteln.

11. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Heißschmelzzusammensetzung ist.

12. Durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung erhältlich durch Strahlungshärten einer durch Strahlung härtbaren Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

13. Formteile enthaltend eine durch Strahlung härtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, oder eine durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 12.

14. Band umfassend eine Lage einer durch Strahlung härtbaren Klebstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, oder eine durch Strahlung gehärtete Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 12, die auf eine Folie als Schicht aufgebracht wurde.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen