



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 001 556 T2** 2008.03.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 725 626 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 001 556.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2005/004519**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 723 006.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/080518**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.02.2005**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **01.09.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 4/00** (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

780996 18.02.2004 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

Wallinger & Partner, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**BAMBOROUGH, Derek William, Nieuw en Sint
Joosland, 4339 AP, NL; GIELENS, Elisabeth
Euarda, Kwadendamme, 4434 AD, NL;
ADRIAANSE, Clazina Cornelia, Heinkenszand,
4451 ES, NL; VERSLUIJS, Peter, Middelburg, 4334
AB, NL; THEELEN, Michel Hendrikus,
Westkapelle, 4361 AC, NL**

(54) Bezeichnung: **STRAHLUNGSHÄRTBARE KLEBSTOFFZUSAMMENSETZUNG**

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] Diese Erfindung betrifft das Gebiet strahlungshärtbarer Klebstoffzusammensetzungen. Insbesondere betrifft die Erfindung das Gebiet strahlungshärtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche mindestens ein Klebrigmacherharz und mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung umfassen, wobei das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung und Gegenstände, welche die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung umfassen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Acrylpolymeren werden weithin als Grundlage für Klebstoffmaterialien verwendet. Sie werden hergestellt und eingesetzt als lösungsmittelbasierende, wasserbasierende oder schmelzkleberbasierende Klebstoffmaterialien. Um niedrige Viskositäten zur Erleichterung bei der Anwendung einzuhalten, werden Acrylpolymeren mit niedrigerem Molekulargewicht oder Acrylmonomere gewöhnlich als ungehärtete Klebstoffmaterialien nach der Anwendung verwendet und vernetzt, wodurch das Molekulargewicht und die Kohäsionsstärke der resultierenden Klebstoffzusammensetzung erhöht werden. Diese Nachbehandlungen werden verwendet, um die finalen Leistungsmerkmale des Klebstoffes einzustellen.

[0003] Die meisten vernetzbaren Acrylklebstoffe werden ohne weitere Additive verwendet, aber in einigen Fällen werden Klebrigmacherharze verwendet, um die Leistung des Klebstoffes zu verbessern. Insbesondere wird eine Form des Vernetzungsmechanismus verwendet, nämlich Bestrahlung mit sehr energiereicher Strahlung im Ultraviolett-Bereich (UV) und mit Strahlen im Bereich der Elektronenstrahlen (EB), wo die Verwendung von Klebrigmacherharzen günstig ist, um die Adhäsion zu verbessern. Kommerziell erhältliche Klebrigmacherharze erfordern spezifische Eigenschaften, beispielsweise Polarität oder Aromatizität, um für eine Modifikation der Acrylpolymeren geeignet zu sein. Einige Beispiele dieser kommerziell erhältlichen Klebrigmacherharze sind Kolophoniumarten, Kolophoniumester, hydrierte Kolophoniumester, reine Monomerharze, auf Styrol basierende Harze und hydrierte Kohlenwasserstoffharze. Der kommerzielle Bereich an geeigneten Klebrigmacherharzen ist jedoch begrenzt. Dieses Fehlen geeigneter Klebrigmacherharze, welche optimierte Klebstoffleistungsmerkmale ermöglichen, die durch Tack, Peel und Kohäsion gemessen werden, haben ernsthaft das kommerzielle Wachstum von UV-härtenden Schmelzklebstoffsystemen auf Acrylbasis erschwert.

[0004] Beispielsweise ist die Klebstoffindustrie der Auffassung, dass Materialien, welche auf Kolophonium basieren, eine Hautsensibilisierung hervorrufen können. Insbesondere besteht für die Märkte für Klebstoffe, die auf Druck der Medizin sensibel sind, ein noch nicht erfülltes Bedürfnis nach Klebrigmacherharzen, die die Haut nicht sensibilisieren, keine Cytotoxizität aufweisen und keine Allergien hervorrufen.

[0005] Insbesondere werden neue Klebrigmacherharze auch benötigt, um die Leistungsmerkmale von UV-härtbaren Hotmelt-Acrylcopolymeren zu verbessern, welche unter der Handelsbezeichnung acResin® von BASF hergestellt werden. acResin®-Acrylcopolymere sind für die Umwelt verträglich und stellen eine lösungsmittelfreie Alternative für lösungsmittelbasierende druckempfindliche acrylische Klebstoffe dar. Zwei von drei kommerziell erhältlichen acResin®-Acrylcopolymeren wurden für die Formulierung mit geeigneten Klebrigmacherharzen entwickelt, um die geeigneten Klebstoffeigenschaften für verschiedene Endanwendungen druckempfindlicher Klebstoffe zu erhalten. Gegenwärtig fehlt es der acResin®-UV-Technologieplattform an Freiheitsgraden, die es den vielen Klebstoffformulierern ermöglichen, maßgeschneiderte Lösungen für spezielle Endanwendungen zu entwerfen. Mit drei UV-härtbaren acResin®-Acrylcopolymeren, die auch auf Metall haften, und einer begrenzten Wahl geeigneter, kommerziell erhältlicher Klebrigmacherharze, besteht in der Klebstoffindustrie das Bedürfnis, neue Klebrigmacherharze mit optimaler Verträglichkeit mit der UV-Technologie der acResin®-Typen zu entwickeln.

[0006] Deshalb besteht ein kommerzielles Bedürfnis nach verträglichen Klebrigmacherharzen, nach strahlungshärtbaren Zusammensetzungen in der Klebstoffindustrie für die Herstellung strahlungshärtbarer Klebstoffe.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die Anmelder haben Klebrigmacherharze zum Klebrigmachen von strahlungshärtbaren Zusammen-

setzungen entwickelt, insbesondere um mit UV-härtbaren Acrylcopolymeren vom Typ acResin® strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzungen herzustellen. Diese Klebrigmacherharze haben mindestens eine der nachstehend aufgelisteten Eigenschaften:

- 1) gute Verträglichkeit mit strahlungshärtbaren Zusammensetzungen wie beispielsweise UV-härtbaren Acrylcopolymeren vom Typ acResin®, wie durch einen Verträglichkeitstest unter Verwendung einer Thermobank gezeigt wird (siehe Einzelheiten bei den Beispielen für die Testmethode);
- 2) niedrige Absorption von UV-Strahlen bei der härtenden Wellenlänge;
- 3) helle Farbe (wasserhell), was zu hellen Heißschmelzen führt;
- 4) keine Gelbildung bei Erhitzen;
- 5) Stabilität bei höheren Temperaturen;
- 6) sehr niedrige Gehalte an Restmonomeren, was zu einem wünschenswerten Fogging-Verhalten führt;
- 7) ausreichende Moisture-Vapor-Transfer-Rate (Atembarkeit) in der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung, so dass sie als einatembar klassifiziert werden kann; und
- 8) keine signifikanten Hautsensibilisierungseigenschaften.

[0008] In einigen Ausführungsformen dieser Erfindung kann das Klebrigmacherharz alle dieser Eigenschaften aufweisen.

[0009] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung gestellt, welche mindestens ein Klebrigmacherharz und mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung umfasst, wobei das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst, und wobei besagte strahlungshärtbare Zusammensetzung durch Einwirkung von Strahlung gehärtet werden kann.

[0010] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung gestellt, welche mindestens ein Klebrigmacherharz, mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung und mindestens ein Substrat umfasst, wobei das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst, und wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung Strahlung ausgesetzt wird.

[0011] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, um die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Das Verfahren umfasst das Zurverfügungstellen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung, wobei das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung durch Einwirkung von Strahlung gehärtet werden kann.

[0012] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, um die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Das Verfahren umfasst: 1) das Zurverfügungstellen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung, um eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen, 2) das Inkontaktbringen der strahlungshärtbaren Zusammensetzung mit mindestens einem Substrat, und 3) Einwirken von Strahlung auf die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung, wobei eine strahlungsgehärtete Klebstoffzusammensetzung erzeugt wird, wobei das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst.

[0013] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Gegenstand zur Verfügung gestellt, der die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung umfasst.

[0014] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Gegenstand zur Verfügung gestellt, der die strahlungsgehärtete Klebstoffzusammensetzung umfasst.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] [Fig. 1](#) zeigt die Beziehung zwischen Gesamt-UV und der UV-C-Dosis.

[0016] [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) zeigen den Scan der UV-Absorption für Foral®-Kolophoniumester jeweils in THF und Cyclohexan.

[0017] [Fig. 4](#) zeigt den Scan der UV-Absorption für das aromatische Klebrigmacherharz Kristalex® in Cyclo-

hexan.

[0018] [Fig. 5](#) zeigt den Scan der UV-Absorption für das C₉-Klebrigmacherharz Regalite® in Cyclohexan.

[0019] [Fig. 6](#) zeigt den Scan der UV-Absorption für Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze in THF.

[0020] [Fig. 7](#) ist eine Auftragung der Peel-Adhäsion gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 203 enthalten, mit verschiedenen Klebrigmacherharzen.

[0021] [Fig. 8](#) ist eine Auftragung des Loop-Tacks gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 203 enthalten, mit verschiedenen Klebrigmacherharzen.

[0022] [Fig. 9](#) ist eine Auftragung des SAFT gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 203 enthalten, mit unterschiedlichen Klebrigmacherharzen.

[0023] [Fig. 10](#) ist eine Auftragung, welche den SAFT als Ergebnis der Menge an Klebrigmacherharz, welche in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung enthalten ist, zeigt.

[0024] [Fig. 11](#) ist eine Auftragung, die den Shear als Ergebnis der Menge des Klebrigmacherharzes zeigt, welche in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung enthalten ist.

[0025] [Fig. 12](#) ist eine Auftragung, die den Loop-Tack als Ergebnis der Menge des Klebrigmacherharzes zeigt, welche in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung enthalten ist.

[0026] [Fig. 13](#) ist eine Auftragung, die die Peel-Adhäsion als Ergebnis der Menge an Klebrigmacherharzes zeigt, welche in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung enthalten ist.

[0027] [Fig. 14](#) ist eine Auftragung der Peel-Adhäsion an Polyethylen gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 258 enthalten, mit unterschiedlichen Klebrigmacherharzen.

[0028] [Fig. 15](#) ist eine Auftragung der Peel-Adhäsion an Stahl gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 258 enthalten, mit unterschiedlichen Klebrigmacherharzen.

[0029] [Fig. 16](#) ist eine Auftragung des Loop-Tacks an Stahl gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 258 enthalten, mit unterschiedlichen Klebrigmacherharzen.

[0030] [Fig. 17](#) ist eine Auftragung des SAFT gegen die UV-Dosis einiger UV-härtbarer Klebstoffzusammensetzungen, welche das acrylische Copolymer acResin® 258 enthalten, mit unterschiedlichen Klebrigmacherharzen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0031] Es wird eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die mindestens ein Klebrigmacherharz und mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung umfasst. Das Klebrigmacherharz umfasst sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer. Die strahlungshärtbare Zusammensetzung kann durch Einwirkung von Strahlung gehärtet werden.

[0032] Das aromatische Monomer kann jedes bekannte aromatische Monomer sein, das in der Lage ist, mit mindestens einem Acrylatmonomer zu polymerisieren. Der Begriff "aromatisches Monomer" bedeutet ein Monomer, das mindestens eine Gruppe ungesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe enthält, die einen oder mehrere Ringe enthalten. Beispiele aromatischer Monomere beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, olefinisch substituierte Aromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Inden, Methy lindene, Divinylbenzol, Dicyclopentadien und Methyl dicyclopentadien. Am meisten bevorzugt ist, dass das aromatische

Monomer Styrol ist. Das aromatische Monomer kann einer Reaktorzone im Polymerisationsprozess als ein einziger Monomertyp oder einer Monomermischung zugesetzt werden, und kann in verschiedenen Mengen und zu verschiedenen Zeiten während der Polymerisation zugesetzt werden.

[0033] Das Acrylatmonomer kann jedes aus dem Stand der Technik bekannte Acrylatmonomer sein, das in der Lage ist, mit dem aromatischen Monomer zu polymerisieren. Das Acrylatmonomer kann einer Reaktorzone im Polymerisationsverfahren als ein einziger Monomertyp oder als Monomermischung zugesetzt werden, und kann in verschiedenen Mengen und zu verschiedenen Zeiten während der Polymerisation zugesetzt werden.

[0034] In einer Ausführungsform hat das Acrylatmonomer die allgemeine Formel: $R_1-CH=CR_2-COOR_3$ wobei R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen und aromatischen Gruppen, wobei R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen und aromatischen Gruppen, und wobei R_3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen, aromatischen Gruppen. Der Begriff "aliphatisch" wird als eine unverzweigte oder verzweigte Kettenanordnung der die Kette konstituierenden Kohlenstoffatome definiert und beinhaltet, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Alkane, Alkene, Alkadiene und Alkyne. Die aliphatischen Gruppen können funktionelle Gruppen enthalten, beispielsweise wie, ohne aber darauf begrenzt zu sein, hydroxyliche, cycloaliphatische, Säure-, epoxidische, amidische, Acrylnitril- und Acrylat-Gruppen. Vorzugsweise hat die aliphatische Gruppe 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome, mehr bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Der Begriff "aromatische Gruppe" bedeutet mindestens eine Gruppe eines ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffs, der einen oder mehrere Ringe enthält. Aromatische Gruppen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend sowohl aus unsubstituierten wie auch substituierten aromatischen Gruppen, welche bis zu ungefähr sechs Kohlenstoffatome als konstituierende Kohlenstoffatome aufweisen. Vorzugsweise hat die aromatische Gruppe ungefähr 6 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome.

[0035] Die aromatischen Gruppen können funktionelle Gruppen enthalten, beispielsweise wie, ohne aber darauf begrenzt zu sein, hydroxyliche, cycloaliphatische, Säure-, Epoxid-, amidische, Acrylnitril- und Acrylat-Gruppen. In einigen Fällen können diese funktionelle Gruppen zu einem Acrylatmonomer führen, das mehr als einen Reaktionsort für die Polymerisation oder für andere Reaktionen aufweist.

[0036] In einer Ausführungsform sind sowohl R_1 und R_2 des Acrylatmonomeren Wasserstoff. Wenn das Acrylatmonomer eine methacryliche Verminderung ist, ist R_2 eine CH_3 -Gruppe.

[0037] Bei Monomeren mit einer Säurefunktionalität ist R_3 häufig Wasserstoff, beispielsweise bei Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Monomere mit einer Säurefunktionalität können auch difunktionelle Komponenten sein, wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, oder können die Anhydridformen dieser Komponenten sein.

[0038] In einer weiteren Ausführungsform wird die funktionelle Gruppe häufig in der R_3 -Gruppe gefunden. Geeignete Beispiele sind Hydroxyethylacrylat, Glycidylmethacrylat und 1,3-Butandiol-dimethylacrylat.

[0039] Beispiele von Acrylatmonomeren beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethyl-methacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Laurylmethacrylat, Laurylacrylat, Tridecylacrylat, Tridecyl-methacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Alkylcrotonate, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Dioctylmaleat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acetoacetoxyethylacrylat, Acetoacetoxypropylmethacrylat, Acetoacetoxypropylacrylat, Diacetonacrylamid, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Allylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, 2-Methoxyacrylat, 2-Methoxymethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, 2-Phenoxy-ethylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Caprolactonacrylat, Caprolactonmethacrylat, Polypropylen glycol monoacrylat, Polypropylen glycol monomethacrylat, Polyethylenglycol(400)acrylat, Polypropylen-glycol(400)methacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Natrium-1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonat, Acrylnitril und Ähnliches.

[0040] Acrylatmonomere werden in "The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook", zweite Auflage, 1992, Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire, beschrieben und in "Polymers and

Monomers", dem Katalog aus 1996–1997 von Polyscience Inc., Warrington, PA.

[0041] Es können zwei oder mehrere der Acrylatmonomere in Kombination verwendet werden. Vorzugsweise hat das Acrylatmonomer bis zu ungefähr 20 Kohlenstoffatome, beispielsweise wie, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexyl-methacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethyl-acrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und Ähnliches. Am meisten bevorzugt werden als Acrylatmonomere Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat.

[0042] In das Klebrigmacherharz kann Funktionalität durch Auswählen eines Acrylatmonomers eingebaut werden, welches wenigstens eine funktionelle Gruppe enthält. Die funktionelle Gruppe kann ausgewählt werden aus Hydroxyl-, cycloaliphatischen, Säure-, Epoxid-, amidischen, Acrylnitril- und Acrylat-Gruppen. Am meisten bevorzugt ist, dass das Acrylatmonomer Säure- oder Hydroxylgruppen enthält. Diese Funktionalität kann sogar zu einer besseren Kohäsion in der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung führen als in der strahlungshärtbaren Zusammensetzung alleine, wie es durch den Shear Adhesion Failure Test (SAFT) bestimmt wurde, jedoch kann das Klebrigmacherharz aufgrund von Umesterungsreaktionen weniger hitzestabil sein. Andere spezifische funktionelle Gruppen können ausgewählt werden, um MVTR, Fogging und Adhäsion zu verbessern.

[0043] Das Klebrigmacherharz kann nach jedem Prozess hergestellt werden, der im Stand der Technik bekannt ist. In einer Ausführungsform kann das Klebrigmacherharz durch einen radikalisch katalysierten Polymerisationsmechanismus hergestellt werden:

Zersetzung: $I \rightarrow 2 \cdot R\cdot$

Initiierung: $R\cdot + M \rightarrow M_1\cdot$

Kettenreaktion: $M_i\cdot + M \rightarrow M_{i+1}\cdot$

Kettenabbruch: $M_i\cdot + M_j\cdot \rightarrow M_i + M$

wobei I den Initiator, $R\cdot$ ein Radikal und M ein Monomer darstellen.

[0044] Es kann jeder Polymerisationsinitiator verwendet werden, der aus dem Stand der Technik für radikalisch katalysierte Polymerisationen bekannt ist. Initiatoren werden typischerweise auf der Basis des gewünschten Molekulargewichts des Klebrigmacherharzes und der Polymerisationstemperatur ausgewählt. Die Wirkung von Zersetzungsprodukten des Initiators auf den Geruch des Klebrigmacherharzes kann auch ein Faktor sein. Geeignete Initiatoren können aus allen Arten kommerziell erhältlicher organischer Peroxide ausgewählt werden, beispielsweise wie, aber nicht beschränkt auf, Diacylperoxide, Dialkylperoxidcarbonate, tert.-Alkylperoxyester, Di-tert.-Alkylperoxide, tert.-Alkylhydroperoxide, Ketonperoxide und Mischungen davon. Vorzugsweise wird der Initiator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid und Diamylperoxid.

[0045] Die radikalisch katalysierte Polymerisation kann in einer Reaktorzone in Gegenwart mindestens eines Lösungsmittels stattfinden. Verfahren ohne Lösungsmittel können gleichfalls verwendet werden. Im Allgemeinen umfasst die Reaktorzone mindestens einen Reaktor. Das Lösungsmittel kann jedes Lösungsmittel sein, das aus dem Stand der Technik bekannt ist und für radikalisch katalysierte Polymerisationen verwendet wird. Beispiele an Lösungsmitteln beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Xylol, Toluol, Ethylbenzol, Trimethylbenzol und Mischungen davon. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel Xylol oder eine Mischung der Isomeren des Methyl-ethylbenzols, Trimethylbenzols, Ethyldimethylbenzols, Propylmethylbenzols, und Tetramethylbenzols. Am meisten bevorzugt ist das Lösungsmittel Xylol.

[0046] Radikalisch katalysierte Polymerisationen zur Herstellung von Klebrigmacherharzen können Batch-Verfahren, Fed-Batch-Verfahren oder kontinuierliche Verfahren sein. Die Reaktionstemperaturen für die radikalisch katalysierte Polymerisation können von 0 °C bis ungefähr 250 °C reichen, vorzugsweise von ungefähr 100 °C bis ungefähr 200 °C und am meisten bevorzugt von 150 °C bis 160 °C. Initiatormengen können ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 6 Gew.-% betragen bezogen auf das Gewicht des Monomer-Feeds, wobei vorzugsweise die Menge an Initiator zwischen 0,1 % bis 3 % liegt.

[0047] In einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur Herstellung eines Klebrigmacherharzes zur Verfügung gestellt, worin das Klebrigmacherharz einen niedrigen Restmonomergehalt aufweist. Restmonomere werden definiert als nicht umgesetztes Monomer oder nicht umgesetzte Monomere, die im Klebrigmacherharz enthalten sind. Das Verfahren umfasst das Inkontaktbringen eines Produktstroms eines Klebrigmacherharzes mit mindestens einem Träger bei einer Temperatur, die ausreicht, einen Anteil des mindestens einen Restmonomers zu entfernen, wobei ein Klebrigmacherharz hergestellt wird, das einen niedrigen Restmonomergehalt aufweist. Der Produktstrom des Klebrigmacherharzes umfasst das Klebrigmacherharz und ein Lösungsmittel. Ein Teil des Restlösungsmittels kann gleichfalls aus dem Produktstrom mit dem Klebrigmacherharz entfernt werden. Das Klebrigmacherharz und das Lösungsmittel wurden vorstehend in dieser Beschreibung diskutiert.

[0048] Das Klebrigmacherharz mit einem niedrigen Restmonomergehalt ist insbesondere verwendbar in Klebstoffen für medizinische Anwendungen, da es eine helle Farbe aufweisen kann. Eine niedrige Restmonomerkonzentration im Klebrigmacherharz kann gleichfalls die Hautsensibilisierung des Klebrigmacherharzes reduzieren. Es kann gleichfalls ein viel besseres Fogging-Verhalten der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung im Vergleich zu strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzungen hervorrufen, die Klebrigmacherharze ohne einen niedrigen Restmonomergehalt aufweisen.

[0049] Die Menge an Restmonomer im Klebrigmacherharz hängt von der Verwendung der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzungen ab. In einer Ausführungsform wird ein Klebrigmacherharz mit einem niedrigen Restmonomergehalt als ein Klebrigmacherharz definiert, welches nicht signifikant den MVTR der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung erniedrigt. Ein Klebrigmacherharz erniedrigt den MVTR der strahlungshärtbaren Zusammensetzung nicht in signifikanter Weise, wenn der MVTR nicht um mehr als 25 %, vorzugsweise 10 % bezüglich der strahlungshärtbaren Zusammensetzung ohne das Klebrigmacherharz erniedrigt wird. Vorzugsweise ist der MVTR der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung der gleiche oder ist erniedrigt bezüglich der strahlungshärtbaren Zusammensetzung alleine. Beispielsweise kann der MVTR der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung ungefähr 200 bis ungefähr 3000 sein, vorzugsweise 500 bis 1500.

[0050] Das Inkontaktbringen des Produktstroms des Klebrigmacherharzes mit dem Träger zur Entfernung eines Teiles des Restmonomeren kann durch alle Mittel durchgeführt werden, die im Stand der Technik bekannt sind. Beispiele von Trägern beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Wasserdampf, Stickstoff und Ethan. Vorzugsweise ist der Träger Wasserdampf. Die Temperatur und der Druck des Dampfes sind so, dass sie ausreichen, einen Anteil des Restmonomeres zu entfernen, um die gewünschte Restmonomerkonzentration des Klebrigmacherharzes oder den gewünschten MVTR der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung zu erreichen. Abhängig von der Anwendung kann es auch wünschenswert sein, dass der Restmonomergehalt des Klebrigmacherharzes so ist, dass er nicht das Fogging der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung erhöht oder ein signifikantes Maß an Hautsensibilisierung verursacht. Vorzugsweise ist die Restmonomerkonzentration des Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 600 Gewichts-ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes, mehr bevorzugt weniger als ungefähr 300 Gewichts-ppm und am meisten bevorzugt weniger als 250 Gewichts-ppm.

[0051] In einer weiteren Ausführungsform ist die Restmonomerkonzentration des Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 200 Gewichts-ppm an aromatischem Monomer basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes, und weniger als ungefähr 400 Gewichts-ppm an Acrylmonomer, vorzugsweise weniger als 100 Gewichts-ppm an aromatischem Monomer und weniger als ungefähr 200 Gewichts-ppm an Acrylmonomer, und am meisten bevorzugt weniger als 100 Gewichts-ppm an aromatischem Monomer und weniger als 150 Gewichts-ppm an Acrylmonomer.

[0052] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Lösungsmittelrestgehalt im Klebrigmacherharz weniger als ungefähr 500 Gewichts-ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes, vorzugsweise weniger als ungefähr 200 Gewichts-ppm, und am meisten bevorzugt weniger als 50 Gewichts-ppm.

[0053] Das Inkontaktbringen des Produktstroms des Klebrigmacherharzes mit dem Träger kann bei jeder Temperatur und jedem Druck durchgeführt werden, welche ausreichen, dass die gewünschte Restmonomerkonzentration im Klebrigmacherharz erhalten wird. Vorzugsweise kann das Inkontaktbringen bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 150 °C bis ungefähr 250 °C durchgeführt werden, mehr bevorzugt im Bereich von 160 °C bis 220 °C. Vorzugsweise tritt das Inkontaktbringen des Produktstroms des Klebrigmacherharz mit dem Träger bei einem Druck im Bereich von ungefähr 10 mbar bis ungefähr 1000 mbar ein, vorzugsweise im Bereich von 20 mbar bis 200 mbar.

[0054] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung des Klebrigmacherharzes zur Verfügung gestellt. Das Verfahren umfasst:

- a) das Zurverfügungstellen mindestens eines aromatischen Monomers, mindestens eines Acrylatmonomers und gegebenenfalls mindestens eines Lösungsmittels an eine Reaktorzone, um eine Reaktionsmischung zu erzeugen;
- b) das Polymerisieren der Reaktionsmischung in Gegenwart mindestens eines Initiators, wobei ein Produktstrom des Klebrigmacherharzes erzeugt wird; und
- c) das Inkontaktbringen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz mit einem Träger, um einen Teil des mindestens einen Restmonomers aus dem Produktstrom des Klebrigmacherharzes zu entfernen, wobei das Klebrigmacherharz erhalten wird.

[0055] Das Verfahren des Inkontaktbringens des Produktstroms des Klebrigmacherharzes mit dem Träger ist bereits vorstehend in dieser Offenbarung diskutiert worden.

[0056] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Klebrigmacherharzes mit einem niedrigen Restmonomergehalt zur Verfügung gestellt. Das Verfahren umfasst:

- a) das Zurverfügungstellen mindestens eines aromatischen Monomers, mindestens eines Acrylatmonomers und gegebenenfalls mindestens eines Lösungsmittels an eine Reaktionszone, um eine Reaktionsmischung herzustellen;
- b) das Polymerisieren der Reaktionsmischung in Gegenwart mindestens eines Initiators, wobei ein Produktstrom des Klebrigmacherharzes erzeugt wird;
- c) das Erhitzen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz auf eine Temperatur, welche ausreicht, um einen Anteil mindestens eines Restmonomers aus dem Klebrigmacherharz zu entfernen, und
- d) das Inkontaktbringen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz mit mindestens einem Träger, um weiter einen Anteil des Restmonomeren zu entfernen, um das Klebrigmacherharz herzustellen.

[0057] Vorzugsweise ist der Restmonomergehalt des Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 600 Gewichts-ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes. Die Restmonomerkonzentration und die Restlösungsmittelkonzentration können variieren und wurden bereits vorstehend in dieser Offenbarung diskutiert.

[0058] Das Erhitzen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz kann durch jede aus dem Stand der Technik bekannte Methode ausgeführt werden. Beispielsweise kann der Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz erhitzt werden, während er in einem Reaktionskessel ist, oder er kann entfernt und einer weiteren Verarbeitungseinrichtung zugeführt werden. Das Erhitzen wird bei einer Temperatur und einem Druck durchgeführt, die ausreichen, einen Anteil des mindestens einen Restmonomers zu entfernen. Die Temperatur sollte jedoch nicht zu hoch liegen, damit keine Farbschädigung des Klebrigmacherharzes verursacht wird. Das Restmonomer kann durch Erhitzen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz auf eine Temperatur von ungefähr 150 °C bis ungefähr 250 °C entfernt werden, vorzugsweise 160 °C bis 220 °C. Der Druck kann ungefähr von 10 mbar bis ungefähr 1000 mbar variieren, vorzugsweise von 20 mbar bis 200 mbar. Im Allgemeinen kann der entfernte Anteil bei ungefähr 1 Gewichts-% bis ungefähr 200 Gewichts-% liegen, basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes. Vorzugsweise kann der entfernte Anteil ungefähr zwischen 50 Gewichts-% bis 150 Gewichts-% liegen. Die Dauer des Erhitzens variiert in Abhängigkeit von der Menge des Klebrigmacherharzes, welches sich im Produktstrom befindet. Beispielsweise kann die Dauer ungefähr 0,5 Std. bis ungefähr 8 Std. betragen.

[0059] Das Inkontaktbringen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz mit einem Träger wurde vorstehend in dieser Offenbarung beschrieben.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Klebrigmacherharz mit niedrigen Restmonomerkonzentrationen durch ein Verfahren hergestellt, welches umfasst:

- a) das Zurverfügungstellen mindestens eines aromatischen Monomers, mindestens eines Acrylatmonomers und gegebenenfalls mindestens eines Lösungsmittels an eine Reaktorzone, wobei eine Reaktionsmischung erzeugt wird;
- b) das Polymerisieren der Reaktionsmischung in Gegenwart mindestens eines Initiators, wobei ein Produktstrom enthaltend ein Klebrigmacherharz erzeugt wird;
- c) Erhitzen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 150 °C bis ungefähr 250 °C, um einen Anteil des Restmonomeren aus dem Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz zu entfernen; und
- d) das Inkontaktbringen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz mit einem Träger, um weiter

einen Anteil der Restmonomeren zu entfernen, wobei das Klebrigmacherharz erhalten wird mit Restmonomerkonzentrationen von weniger als ungefähr 200 ppm an aromatischem Monomer und 400 ppm an Acrylatmonomer.

[0061] Der Restmonomergehalt und der Restlösungsmittelgehalt können variieren, wie vorstehend in dieser Offenbarung diskutiert wurde.

[0062] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Klebrigmacherharz, welches einen niedrigen Restmonomergehalt aufweist, durch ein Verfahren hergestellt, welches umfasst:

- a) das Inkontaktbringen mindestens eines aromatischen Monomers, mindestens eines Acrylatmonomers und mindestens eines Initiators, wobei ein Strom enthaltend Monomer und Initiator erzeugt wird;
- b) Leiten des Strom enthaltend Monomer und Initiator in eine Reaktionszone, welche gegebenenfalls ein Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 100 °C bis ungefähr 250 °C enthält;
- c) das Polymerisieren des Feed-Stroms enthaltend Monomer und Initiator, wobei ein Produktstrom enthaltend ein Klebrigmacherharz entsteht;
- d) gegebenenfalls das Zurverfügungstellen einer zusätzlichen Initiatormenge an die Reaktionszone;
- e) Erhitzen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 150 °C bis ungefähr 250 °C und einem Druck von ungefähr 10 mbar bis ungefähr 1000 mbar, um einen Anteil der Restmonomeren aus dem Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz zu entfernen; und
- f) das Inkontaktbringen des Produktstroms enthaltend das Klebrigmacherharz mit Wasserdampf bei einer Temperatur von ungefähr 150 °C bis ungefähr 250 °C und bei einem Druck von ungefähr 10 mbar bis ungefähr 1000 mbar, um weiter Restmonomere aus dem Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz zu entfernen, wobei das Klebrigmacherharz mit niedrigen Restmonomerkonzentrationen von weniger als 200 Gewichts-ppm an aromatischem Monomer basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes und 400 ppm an Acrylatmonomer basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes erhalten wird. Das Klebrigmacherharz kann auch eine Restlösungsmittelkonzentration von weniger als ungefähr 500 ppm aufweisen.

[0063] Durch sorgfältige Wahl des Typs des aromatischen Monomer und des Acrylmonomers ist es möglich, die Eigenschaften der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung zu regeln und auf spezielle Anwendungen abzustimmen. Mögliche Variationen im Polymerisationsprozess des Klebrigmacherharzes bestehen im Typ des aromatischen Monomers, im Typ des Acrylmonomers, der Funktionalität in Form von Säure- oder Hydroxylgruppen, im Acrylatmonomer und unterschiedlichen Verfahrensbedingungen, die alle in unterschiedlichen Erweichungspunkten und Molekulargewichten des Klebrigmacherharzes resultieren.

[0064] Die Menge der sich wiederholenden Einheiten des aromatischen Monomers im Klebrigmacherharz kann von 0 % bis 100 % basierend auf der Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz reichen, vorzugsweise von ungefähr 20 % bis ungefähr 70 % und am meisten bevorzugt von 25 % bis 65 %. Die Menge an sich wiederholenden Einheiten des Acrylatmonomers im Klebrigmacherharz kann von 0 % bis 100 % reichen, vorzugsweise von ungefähr 30 % bis ungefähr 80 %, und am meisten bevorzugt von 35 % bis 75 % basierend auf der Gesamtmenge an sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz.

[0065] Das Klebrigmacherharz kann einen R&B-Erweichungspunkt haben, der von flüssig bei Raumtemperatur bis ungefähr 180 °C reicht, vorzugsweise von ungefähr 50 °C bis ungefähr 150 °C und am meisten bevorzugt von 75 °C bis 120 °C. Die Säurezahl des Klebrigmacherharzes kann von ungefähr 0 bis ungefähr 300 mg KOH/g Harz reichen, vorzugsweise von ungefähr 0 mg KOH/g Harz bis ungefähr 200 mg KOH/g Harz, und am meisten bevorzugt von 5 bis 150 mg KOH/g Harz. Die Hydroxylzahl kann zwischen ungefähr 0 und ungefähr 300 variieren, vorzugsweise zwischen 0 und 200. Der MMAP-Trübungspunkt des Klebrigmacherharzes ist typischerweise niedriger als 50 °C, vorzugsweise reicht der MMAP von ungefähr -20 °C bis ungefähr 30 °C, und am meisten bevorzugt von -10 °C bis 20 °C.

[0066] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des Klebrigmacherharzes kann von ungefähr 1.500 bis ungefähr 7.000 Dalton reichen, vorzugsweise von ungefähr 1.600 bis ungefähr 4.500 und am meisten bevorzugt von 2.000 bis 4.000. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) des Klebrigmacherharzes kann von ungefähr 2.000 bis ungefähr 25.000 Dalton reichen, vorzugsweise von ungefähr 2.500 bis ungefähr 12.000 und am meisten bevorzugt von 3.000 bis 10.000. Das Z-Mittel des Molekulargewichts (M_z) des Klebrigmacherharzes kann von ungefähr 3.000 bis ungefähr 75.000 Dalton reichen, vorzugsweise von ungefähr 4.500 bis ungefähr 30.000 und am meisten bevorzugt von 5.000 bis 20.000.

[0067] In einer Ausführungsform dieser Erfindung ist die Gardner-Farbzahl des Klebrigmacherharzes im Allgemeinen niedriger als 5, vorzugsweise niedriger als 2 und am meisten bevorzugt niedriger als 1. Wenn die strahlungshärtbare Klebstoff-zusammensetzung in medizinischen Anwendungen eingesetzt wird, ist die Gardner-Farbzahl des Klebrigmacherharzes im Allgemeinen niedriger als 2 und bevorzugt niedriger als 1. Helle Klebrigmacherharze werden oft für bestimmte Anwendungen benötigt, insbesondere bei der Anwendung in der Medizin.

[0068] Wenn die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung in medizinischen Anwendungen eingesetzt wird, ist die Restmonomerkonzentration im Klebrigmacherharz typischerweise niedriger als 200 Gewichts-ppm aromatisches Monomer basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes und weniger als ungefähr 400 Gewichts-ppm Acrylatmonomer basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes. Vorzugsweise ist die Menge an aromatischem Restmonomer weniger als 100 Gewichts-ppm und die Menge an acrylischem Restmonomer weniger als ungefähr 200 Gewichts-ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes. Am meisten bevorzugt ist die Menge des aromatischen Restmonomers weniger als 100 Gewichts-ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes und die Menge des acrylischen Restmonomers ist weniger als 150 ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes.

[0069] Ebenso ist insbesondere bei der Anwendung in medizinischen Verwendungen das Restlösemittel im Klebrigmacherharz weniger als ungefähr 500 ppm basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes, vorzugsweise weniger als 200 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 50 ppm.

[0070] In einer weiteren Ausführungsform können Klebrigmacherharze mit einer Aromatizität von 45 % oder höher zusammen mit einer Säurezahl von 100 mg KOH/g Harz oder niedriger eine besonders gute Verträglichkeit mit strahlungshärtbaren Zusammen-setzungen aufweisen. Zusätzlich kann ein Klebrigmacherharz mit einem Erweichungs-punkt von 80 °C oder höher der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung besonders gute Kohäsionseigenschaften vermitteln, wie gemessen durch SAFT und den 180°-Shear Resistance Test. Erweichungspunkt und Molekulargewicht des Klebrigmacherharzes können unabhängig voneinander durch Anpassen der Polymerisationsbedingungen einschließlich der Reaktionstemperatur und der Menge an Initiator geregelt werden.

[0071] In einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung umfasst das Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten von mindestens einem aromatischen Monomer und sich wiederholende Monomereinheiten von mindestens einem Acrylatmonomer, wobei bei den sich wiederholenden Monomereinheiten mindestens eines ausgewählt ist aus Styrol, Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat. Die Menge an sich wiederholenden Styroleinheiten kann zwischen 0 und 100 % liegen basierend auf der Gesamtmenge an sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz. Die Menge an Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat kann von 0 % bis 100 % reichen basierend auf der Gesamtmenge an sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz. Vorzugsweise kann die Menge an sich wiederholenden Styroleinheiten von ungefähr 20 % bis ungefähr 70 % reichen, und die kombinierten Menge an sich wiederholenden Acrylsäureeinheiten und sich wiederholenden 2-Ethylhexylacrylat-Einheiten kann von ungefähr 30 % bis ungefähr 80 % reichen. Am meisten bevorzugt kann die Menge an sich wiederholenden Styroleinheiten von 25 % bis 65 % und die kombinierte Menge an sich wiederholenden Acrylsäureeinheiten und sich wiederholenden 2-Ethylhexylacrylat-Einheiten kann von 35 % bis 75 % reichen.

[0072] Wenn die Polymerisation bei einer Temperatur niedriger als ungefähr 160 °C stattfindet, kann die Menge an Acrylsäure im Klebrigmacherharz niedriger als ungefähr 30 % sein, was dazu beiträgt, das Gelieren des Klebrigmacherharzes zu verhindern. Jedoch kann bei Polymerisationstemperaturen im Bereich von ungefähr 160 °C bis ungefähr 250 °C die Menge an Acrylsäure im Klebrigmacherharz von 0 % bis 100 % reichen.

[0073] Die strahlungshärtbare Zusammensetzung kann jede Zusammensetzung sein, die klebrig gemacht und durch Strahlung gehärtet werden kann. In einer Ausführungsform ist die strahlungshärtbare Zusammensetzung mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus acrylischen Zusammensetzungen, Epoxiden, Urethanen, Isopren-Zusammensetzungen, Styrol-Blockpolymere und Mischungen davon. Acrylische Zusammensetzungen beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, acrylische Monomere, acrylische Oligomere und acrylische Polymere. Es können beliebige acrylische Verbindungen verwendet werden, die mit dem Klebrigmacherharz verträglich sind und durch Strahlung gehärtet werden können.

[0074] Es können beliebige Acrylmonomere aus dem Stand der Technik verwendet werden, welche klebrig gemacht und durch Strahlung gehärtet werden können. In einer Ausführungsform ist das verwendeten Acrylmonomer mindestens eines aus den Acrylmonomeren, die vorstehend in dieser Beschreibung für Klebrigma-

cherharze aufgelistet sind. Vorzugsweise ist das Acrylmonomer mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylate, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und Ähnliches.

[0075] Es können alle Acrylmonomere aus dem Stand der Technik eingesetzt werden, welche klebrig gemacht werden und durch Strahlung gehärtet werden können. In einer Ausführungsform können die acrylischen Oligomere sich wiederholende Einheiten aus mindestens einem Acrylmonomer umfassen, das vorstehend in der Beschreibung für Klebrigmacherharze aufgelistet ist. Vorzugsweise umfassen die acrylischen Oligomere mindestens eine sich wiederholende Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylate, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und Ähnliches.

[0076] Acrylische Polymere enthalten sowohl Homopolymere, Copolymere und Terpolymere. Die Copolymere können Random-, Block- oder Graft-Copolymere sein. Die acrylischen Polymere können sich wiederholende Einheiten aus beliebigen Acrylmonomeren umfassen, welche im Stand der Technik bekannt sind. In einer Ausführungsform kann das acrylische Polymer mindestens ein Acrylmonomer umfassen, welches vorstehend in dieser Beschreibung für Klebrigmacherharze aufgelistet ist.

[0077] Acrylische Polymere können durch Copolymerisation von Acrylmonomeren mit polaren, copolymerisierbaren Monomeren hergestellt werden. Beispiele für solche polare copolymerisierbare Monomere beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Cyanoalkylacrylate, Acrylamide, substituierte Acrylamide, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Diallylphthalat und Ähnliches. Wenn polare copolymerisierbare Monomere verwendet werden, reicht die Menge an polaren copolymerisierbaren Monomeren von 0 % bis ungefähr 50 % basierend auf dem Gewicht des acrylischen Polymers, vorzugsweise reicht die Menge von ungefähr 0 Gewichts-% bis 30 Gewichts-%.

[0078] Beispiele für strahlungshärtbare acrylische Polymere beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Acrylcopolymere, acrylierte Polyether, acrylierte Polyester-basierende Polyurethane, methacrylierte Polyester und acrylierte Epoxide.

[0079] Beispiele für kommerziell erhältliche strahlungshärtbare acrylische Polymere beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein:

acResin® A 203 UV, ein UV-reaktives, lösungsmittelfreies acrylisches Copolymer mit einer Tg von ungefähr -31 °C und einer Viskosität von ungefähr 15.000 mPa·s bei 120 °C, das von BASF hergestellt wird; und acResin® A 258 UV, ein UV-reaktives, lösungsmittelfreies acrylisches Copolymer mit einer Tg von ungefähr -39 °C und einer Viskosität von ungefähr 24.000 mPa·s bei 120 °C, das von BASF hergestellt wird.

[0080] Diese strahlungshärtbaren acrylischen Polymere sind besonders in Schmelzklebanwendungen einsetzbar.

[0081] Die Menge an Klebrigmacherharz und strahlungshärtbarer Zusammensetzung in der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung variiert in Abhängigkeit von den Eigenschaften der gewünschten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung. In einer Ausführungsform dieser Erfindung kann die Menge an Klebrigmacherharz von ungefähr 0,1 % bis ungefähr 50 % reichen basierend auf dem Gewicht der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung, vorzugsweise reicht sie von 0,1 % bis 25 %.

[0082] Die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung kann einen Photoinitiator enthalten. Der Photoinitiator kann einen beliebigen Photoinitiator enthalten, der aus dem Stand der Technik bekannt ist. Geeignete Photoinitiatoren beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Aldehyde wie beispielsweise Benzaldehyd,

Acetaldehyd und ihre substituierten Derivate; Ketone, wie beispielsweise Acetophenon, Benzophenon und ihre substituierten Derivate; Quinone wie beispielsweise Benzoquinon, Anthraquinon und ihre substituierten Derivate; Thioxanthone, wie beispielsweise 2-Isopropylthioxanthon und 2-Dodecylthioxanthon; und bestimmte Chromophor-substituierte Vinyl-halomethyl-sym-triazine wie beispielsweise 2,4-bis-(Trichlormethyl)-6-(3',4'-dimethoxyphenyl)-sym-triazin. Die Konzentration des Photoinitiators kann in einer Menge von ungefähr 0,05 Gewichts-% bis ungefähr 6 Gewichts-% vorhanden sein basierend auf dem Gewicht der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, vorzugsweise beträgt sie ungefähr 0,1 Gewichts-% bis ungefähr 2 Gewichts-% der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, und am meisten bevorzugt 0,5 Gewichts-% bis 1,5 Gewichts-%.

[0083] Die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung kann auch einen Vernetzer enthalten. Es kann jeder Vernetzer aus dem Stand der Technik verwendet werden. Geeignete Beispiele enthalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, substituierte Triazine wie beispielsweise 2,4-bis(Trichlormethyl)-6-p-methoxystyryl-s-triazin und die Chromophorsubstituierten Halomethyl-s-triazine, die in den US-Patenten 4,329,384 und 4,330,590 offenbart werden, welche durch Inbezugnahme in das Patent mit aufgenommen werden. Andere geeignete Vernetzer enthalten multifunktionelle Alkyl-Acrylat-Monomere, beispielsweise wie, aber nicht begrenzt auf, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythritetraacrylat, 1,2-Ethylenglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat und 1,12-Dodecandioldiacrylat. Die Menge an Vernetzer in der strahlungshärtbaren Zusammensetzung reicht von ungefähr 0,05 Gewichts-% bis ungefähr 25 Gewichts-% basierend auf dem Gewicht des Klebrigmacherharzes, vorzugsweise liegt sie bei 0,1 Gewichts-% bis 10 Gewichts-%.

[0084] Die Zusammensetzung der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung kann durch Hinzufügen eines oberflächenaktiven Stoffes oder durch Verdünnen mit Wasser oder durch ein wässriges Medium angepasst werden. Zusätzlich können verschiedene Additive der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung zugefügt werden, wobei der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung gewünschte Eigenschaften zum Verhindern von Abbaureaktionen oder für andere Zwecke vermittelt werden. Solche Additive beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Verstärker, Flammenschutzmittel, Entschäumer, konventionelle Klebrigmacher, Weichmacher, Öle, Antioxidantien, Polymere, härtbare/reaktive Monomere, Vernetzer, Füllstoffe und Pigmente. Wegen der Zahl möglicher Bestandteile, die dem Verbund zugesetzt werden können, können die Eigenschaften der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung, die erfindungs-gemäß hergestellt wird, variiert werden, um den meisten vorhersehbaren Erfordernissen bezüglich Tack, Peel, Festigkeit, Scherbeständigkeit und Beständigkeit gegen Lösungsmittel Rechnung zu tragen, was für eine Substratkombination auch immer eingesetzt werden mag.

[0085] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung gestellt. Das Verfahren umfasst das Inkontaktbringen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung. Das Klebrigmacherharz und die strahlungshärtbare Zusammensetzung wurden vorstehend in der Beschreibung offenbart.

[0086] Der Begriff "Strahlung" bedeutet alle Formen von Strahlung, die in der Lage sind, die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung zu härten einschließlich, aber nicht begrenzt auf, ultraviolettes Licht, Elektronenstrahlen, Gamma-Strahlen und Röntgenstrahlen. Die Menge der Strahlung ist jene, welche ausreichend ist, die strahlungshärtbare Zusammensetzung zu härten. Der Begriff "Härten" bezieht sich sowohl auf das Vernetzen wie auch auf das Härten. "Vernetzen" ist definiert als die Bildung chemischer oder physikalischer Wechselwirkung zwischen Polymerketten. Der Begriff "Härten" ist breiter als der Begriff "Vernetzen" und beinhaltet den gesamten Polymerisationsprozess von der Anregung der Reaktion bis zum Herstellen der strahlungshärtbaren Zusammensetzung. Daher bedeutet der Begriff "Härten" wie in dieser Beschreibung verwendet die Polymerisation von strahlungshärtbaren Zusammensetzungen wie auch das Vernetzen von strahlungshärtbaren Zusammensetzungen mit Klebrigmacherharzen.

[0087] Typischerweise liegt bei Verwendung von UV-Licht die wirksame ultraviolette Wellenlänge (UV-C) (in den Beispielen definiert) im Bereich von ungefähr 100 nm bis ungefähr 400 nm, vorzugsweise von 100 nm bis 280 nm.

[0088] Bei Verwendung von Elektronenstrahlung wird eine Menge verwendet, die ausreichend ist, das Härten für die entsprechende Anwendung herbeizuführen. Im Allgemeinen liegt die Menge an Elektronenstrahlen von ungefähr 100 Megarads (Mrads) bis ungefähr 30 Mrads, vorzugsweise von ungefähr 1 bis ungefähr 20 Mrads, am meisten bevorzugt von 2 bis 10 Mrads. Geeignete Verfahren zum Härten mit Elektronenstrahlen werden im US-Patent 4,533,566 gefunden, welches durch Inbezugnahme aufgenommen wird. Die Elektronenstrahlung kann aus jeder aus dem Stand der Technik bekannten Quelle erhalten werden. Beispiele für Quellen ent-

halten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, einen Atommeiler, einen Resonanz-Transformatorenbeschleuniger, einen Van-de-Graaf-Elektronenbeschleuniger, einen Linac-Elektronenbeschleuniger, ein Betatron, ein Cynchrotron, ein Cyclotron oder Ähnliches.

[0089] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung zur Verfügung gestellt. Das Verfahren umfasst: 1) Das Zurverfügungstellen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung, um eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung zu erzeugen, 2) das Inkontaktbringen der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung mit mindestens einem Substrat und 3) das Belichten der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung mit Strahlung, um die strahlungsgehärtete Klebstoffzusammensetzung herzustellen.

[0090] Es können variierende Eigenschaften einer vorgegebenen strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung durch Variation der Verfahrensbedingungen erhalten werden. Beispielsweise können Eigenschaften durch Auswahl des Substrats, durch Härten in Luft oder einer inerten Atmosphäre und durch Variation der Intensität der Strahlung verändert werden.

[0091] Die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung kann auf ein Substrat durch beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Methoden beschichtet werden. Beispielsweise kann das Beschichten durch Beschichten mit einer Klinge, Beschichten mit einer Rolle, Beschichten durch Tiefdruck und durch Florstreichen bewerkstelligt werden. Die Beschichtungsstärke variiert in Abhängigkeit der Verwendung. Geeignete Beschichtungsstärken können ungefähr 0 g/m^2 bis ungefähr 200 g/m^2 erreichen, vorzugsweise 10 g/m^2 bis 100 g/m^2 .

[0092] Die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung kann auf ein breites Gebiet von Substraten aufgebracht werden. Geeignete Beispiele enthalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Polymerfilme wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) und biaxial gestrecktes Polypropylen (BOPP); Gewebe und Vliesstoffe; Metalle und Metallfolien wie beispielsweise Aluminium, Kupfer, Blei, Gold und Ähnliches; Papier; Glas; Keramik; und Kompositmaterialien enthaltend Lamine eines oder mehrerer dieser Materialien.

[0093] Die Strahlung kann auf das Adhäsiv entweder durch Bewegen der Strahlungsquelle aufgebracht werden, während das beschichtete Substrat stationär ist, oder durch Bewegen des beschichteten Substrats entlang der Strahlungsquelle.

[0094] In einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung kann eine UV-gehärtete Klebstoffzusammensetzung durch ein Verfahren hergestellt werden, welches umfasst: 1) das Inkontaktbringen eines Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes und eines acrylischen Copolymers acResin[®], um eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen, 2) das Inkontaktbringen der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung mit mindestens einem Substrat und 3) Bestrahlen der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung mit UV-Licht, welches eine Wellenlänge im Bereich von ungefähr 220 nm bis ungefähr 280 nm aufweist, um die UV-gehärtete Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz umfasst sich wiederholende Monomereinheiten aus Styrol und mindestens einem Acrylmonomer. Vorzugsweise ist das Acrylmonomer Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat.

[0095] In einer weiteren Ausführungsform werden mindestens ein strahlungshärtbares acrylisches Monomer oder Oligomer und mindestens ein Photo-Initiator gemischt, um eine Mischung herzustellen. Die Mischung wird dann bis zu einer Viskosität polymerisiert, die ausreicht, um einen beschichtbaren Sirup herzustellen. Vorzugsweise wird eine Viskosität von ungefähr 400 cp bis ungefähr 50.000 cp angestrebt. Alternativ dazu kann das strahlungshärtbare acrylische Monomer oder Oligomer mit einem thixotropen Wirkstoff gemischt werden wie beispielsweise Kieselsäure, um einen beschichtbaren Sirup herzustellen. Das Klebrigmacherharz wird dann mit dem beschichtbaren Sirup gemischt, um die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Gegebenenfalls kann zusätzlicher Photo-Initiator hinzugefügt werden ebenso wie ein Vernetzer.

[0096] Diese strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung wird dann auf ein Substrat beschichtet und durch Strahlung in einer inerten Atmosphäre gehärtet, d.h. sauerstofffrei, beispielsweise in einer Stickstoffatmosphäre. Beispielsweise kann eine ausreichend inerte Atmosphäre dadurch erreicht werden, dass eine Schicht der photoaktiven Beschichtung mit einem Kunststofffilm bedeckt wird, welcher im Wesentlichen für Strahlung transparent ist, wobei durch diesen Film in Luft bestrahlt wird. Beispielsweise kann ultraviolette Strahlung aus Lampen vom Fluoreszenztyp erhalten werden.

[0097] Eine weitere Methode zum Erreichen einer Inertatmosphäre beinhaltet die Zugabe oxidierbaren Zinns zur strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung. Das oxidierbare Zinn erlaubt einen höheren zulässigen Sauerstoffgehalt in der Inertatmosphäre.

[0098] Die möglichen Klebanwendungen, in denen die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung verwendet werden kann, sind zahlreich. Beispiele beinhalten, ohne aber darauf begrenzt zu sein, medizinische Anwendungen mit Hautkontakt, chirurgische Klebebänder, Bandagen, Wundversorgung, Klebebänder für Operationen und zum Drapieren, Hygieneanwendungen einschließlich Pflegemittel für Frauen, Bänder zum Verschließen von Schachteln, Maskierungsanwendungen, Beschlagschutzmittel, Anwendungen im Inneren von Automobilen einschließlich von Schaumdichtungen, Instrumentendisplays, Schalldämmung, das Aufkleben von Zierleisten, Dichtungen, Abdichtungen, allgemein druckempfindliche Klebstoffe, halb-druckempfindliche Klebstoffe, Aufbau- und Hydroxylionen-Klebstoffe, Klebstoffe für das Zusammensetzen, Klebstofffilme und Membrane, Flaschenmarkierungen, wasserlösliche Klebstoffe, Klebstoffe zum Laminieren, Klebstoffe für das flexible Verpacken, zementhärtende Verbindungen, Befestigungsklebstoffe, doppelseitige Klebstoffe, elektrische Klebstoffe, permanente und entfernbare Markierungen, filmische Markierungen, druckempfindliche Klebstoffe für die grafische Industrie, Markierungen für Laserdrucker, Isolierbänder, Primer-Verbindungen, Haftvermittler, Klebstoffe zur Straßenmarkierung, Tinten, Befestigungsklebstoffe, Markierungen für Chemikalien einschließlich seewasserbeständiger Markierungen und Markierungen für Pharmazeutika und Kosmetika, etc.

[0099] Eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung umfasst ein strukturiertes Laminat aus mindestens einem ersten und einem zweiten Substrat, wobei die Substrate durch eine Schicht der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung miteinander verbunden sind. Mindestens eines der Substrate ist in der Lage Strahlung durchzulassen, so dass die strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung gehärtet werden kann.

[0100] Die Erfindung ist im Detail insbesondere mit Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben worden, es ist jedoch selbstverständlich, dass Variationen und Modifikationen im Sinne und Umfang der Erfindung bewerkstelligt werden können.

BEISPIELE

[0101] Die Erfindung kann weiter durch die folgenden Beispiele bevorzugter Ausführungsformen illustriert werden, obwohl es selbstverständlich ist, dass diese Beispiele nur eingefügt sind zum bloßen Zwecke der Illustration und nicht darauf abzielen, den Umfang der Erfindung zu limitieren, sofern dies nicht ausdrücklich angezeigt ist.

Testmethoden

[0102] Die Säurezahl wurde bestimmt nach ASTM D974-02.

[0103] Die Verträglichkeit des Klebrigmacherharzes wurde durch Mischen des Klebrigmacherharzes mit einer UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung im gewünschten Verhältnis bei 150 °C bestimmt. Die Mischung wurde dann auf eine Thermobank gegossen. Die Thermobank bestand aus einer Metallplatte mit einem Temperaturgradienten von 50 °C bis 200 °C. Auf der linken Seite wurde die Thermobank abgekühlt, auf der rechten Seite erwärmt und zwischen diesen zwei Punkten ein Temperaturgradient kalibriert. Eine klare Klebrigmacherharz/UV-härtbare acrylische Zusammensetzung zeigten ein verträgliches System an. Trübe Mischungen waren unverträglich. Wenn die Mischung über die gesamte Thermobank klar blieb, war der Trübungspunkt oder die Verträglichkeitstemperatur kleiner als 50 °C. Wenn die Mischung über die gesamte Bank trübe war, war der Trübungspunkt größer 200 °C. Wenn die Mischung klar über eine bestimmte Temperatur war und trübe unterhalb einer bestimmten Temperatur, war die Temperatur, bei der sie trüb wurde, der Trübungspunkt. Die Tabelle 1 fasst die Ergebnisse dieses Tests zusammen:

Tabelle 1:

Verträglichkeitstest

Verträglichkeitstemperatur	Ergebnisse
Verträglichkeitstemperatur < 50 °C	vollständig verträgliches System
100 °C > Verträglichkeitstemperatur > 50 °C	annehmbar verträgliches System
150 °C > Verträglichkeitstemperatur > 100 °C	teilweise verträgliches System
Verträglichkeitstemperatur > 150 °C	unverträgliches System

[0104] Das Fogging wurde nach ASTM D5393-97 bestimmt.

[0105] Die Farbzahl nach Gardner wurde bestimmt nach ASTM D1544-98.

[0106] Die Hydroxylzahl wurde gemessen nach ASTM D464.

[0107] Der Loop-Tack wurde gemäß der European Association for Self Adhesive Tape Industry (AFERA), Methode 4015 bestimmt.

[0108] Der Lymph-Node-Assay wurde durchgeführt gemäß der Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), Entwurf Neue Richtlinie 429: Skin Sensitization: Local Lymph Node Assay (LLNA) und gemäß der OECD Principles of Good Laboratory Practice (überarbeitet 1997), Paris, ENV/MC/CHEM(98)17.

[0109] Für den LLNA wurden drei Abweichungen durchgeführt. Erstens wurden die Mäuse für die Identifizierung unterschiedlich markiert. Zweitens wurden aus praktischen Gründen die Mäuse unter Verwendung von Euthanasie getötet, während das Protokoll CO₂/NO₂-Anästhesie bei der Autopsie erfordert. Drittens wurden statt einer Analyse auf (Co-)Varianz gefolgt von Dunnet's Mehrfachvergleichstests statistische Analysen durchgeführt unter Verwendung der Welch-ANOVA (für ³H-Thymidin-Inkorporation im auricularen Lymphknoten (ARN)), da der Test auf Varianzen nach Levene zeigte, dass Varianzen zwischen verschiedenen Gruppen eintraten.

[0110] Der Mettler Drop Softening Point (MDSP) wurde durch eine modifizierte ASTM D6090-99 Methode bestimmt. Die Methode wurde darin modifiziert, dass die Messung mit einer Kugel und unter Verwendung eines Bechers mit einem 4,5-mm-Loch durchgeführt wurde.

[0111] Der MMAP-Trübungspunkt (Methylcyclohexan und Anilin) wurde nach ASTM D-611 bestimmt.

[0112] Die Parameter der Molekulargewichtsverteilung Mn, Mw, Mz und Mp (Gewicht an der Spitze des Peaks) wurden bestimmt durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) mit einem Waters-GPC-2690-System, das mit Waters Styragel HR2 (7,8 × 300 mm)-Säulen und einem Waters-410-RI-Detektor ausgerüstet war. Es wurden Polystyrolstandards für die Kalibrierung verwendet.

[0113] Die Moisture-Vapor-Transport-Rate (MVTR)) wurde nach ASTM 3-96 gemessen.

[0114] Der Peel wurde nach AFERA 4001 bestimmt. Die folgenden Definitionen werden verwendet, um die Daten aus diesem Test zu interpretieren. Cohesive-Failure und Slip-Stick werden im Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 2. Auflage, herausgegeben von Don Satas und Van Nostrand Reinhold, definiert. Cohesive Failure (Kohäsives Versagen) ist eine Testmethode, die Klebstoffrückstand auf der Testplatte zurücklässt. Slip-stick (Abrutschen) ist eine Testmethode, bei der die Schälkraft nicht gleichmäßig ist sondern periodisch von niedriger zu hoher Kraft hin und her zu fluktuieren beginnt. Restmonomere wurden durch Gaschromatographie (GC) für Styrol, 2-Ethylhexylacrylat und Xylol mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) für Acrylsäure bestimmt.

[0115] Das für Gaschromatographie angewendete Verfahren wird unten beschrieben. Ungefähr 5 g der Probe und 50 mg Anisol wurden in einem Kolben platziert und 10 ml Acetonitril hinzugefügt. Dann wurde die Probe in einem Ultraschallbad gelöst. Es wurde ein Trace 2000 GC Thermo Quest mit einer OP-WAX 57 CB (Chrom-pack)-Säule mit einer Länge von 25 m, einem inneren Durchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,2

µm verwendet. Die Temperatur betrug für 20 Minuten 50 °C mit einer Temperaturänderung von 4 °C pro Minute, wobei eine Maximaltemperatur von 200 °C innerhalb 5 Minuten erreicht wurde. Der Detektor war ein FID-Detektor bei 230 °C. Es wurde ein Split-Injektionssystem verwendet, wobei der Träger Wasserstoff war. Der verwendete innere Standard waren 250 mg Anisol, wobei 50 mg der zu analysierenden Substanz (beispielsweise Xylol, Acrylat) in 10 ml Acetonitril gelöst wurden.

[0116] Das bei Verwendung von HPLC angewendete Verfahren wird unten beschrieben. Diese Methode wurde für die Analyse von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen verwendet, um den Rest-Acrylsäuregehalt zu ermitteln. Die Proben wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann vor der Analyse durch Reverse Phase HPLC gefiltert. Für die Kalibrierung wurde Acrylsäure als externer Standard verwendet. Der Acrylsäurestandard und die Proben des Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes wurden auf einer Zorbax® RX-C18-Säule (5 µm) unter Verwendung eines zweiteiligen Gradienten analysiert. Dieser zweiteilige Gradient bestand aus Teil (1) 2 % Methanol in 0,05 M phosphoriger Säure für die Elution der Acrylsäure und Teil (2) 100 % Tetrahydrofuran zum Spülen der Säule während der gesamten Probenanalyse. Das Spülen half chromatographische Probleme für eine Wiederholungsanalyse zu minimieren. Die Peak-Detektion wurde durch Beobachten des Eluents mit einem UV-Detektor bewerkstelligt. Die beobachtete primäre UV-Wellenlänge betrug 200 nm. Der durchschnittliche Ansprechfaktor für Acrylsäure wurde durch mehrere Injektionen bestimmt. Die Kalibrierungskurve des Acrylsäure-standards war über den Bereich von 0 bis 1000 ppm linear mit einer niedrigeren Detektionsgrenze von ungefähr 5 ppm.

[0117] Das Folgende ist eine Zusammenfassung der Apparatur und der Chromatographie-Bedingungen, die für die HPLC verwendet wurde.

Apparat:

- (1) Flüssigkeitschromatograph, Hewlett-Packard, Modell 1090, oder ein Äquivalent dazu.
- (2) Ultraviolett (UV-)Detektor, Hewlett-Packard, Modell 1100, oder ein Äquivalent dazu.
- (3) Datensystem oder Integrator, der in der Lage ist, Peakflächen auszumessen.
- (4) Säule Zorbax® RX-C18 (5 µm), 150 mm × 4,6 mm – erhältlich von Agilent in Palo Alto, Kalifornien.
- (5) Sicherheitssäulenkartusche Zorbax® RX-C18 (5 µm), 12,5 mm × 4,6 mm – erhältlich von Agilent, oder ein Äquivalent dazu.
- (6) Loop-Injektionsdüse zum Einspritzen der Probe, (5 µl), Rheodyne Modell 7125 – erhältlich von Supeico in Bellefonte, PA.
- (7) Vortex-Mixer – erhältlich von VWR Scientific in West Chester, PA.

[0118]

Chromatographie-Bedingungen

Flussgeschwindigkeit:	1,0 ml/min.
Injektionsvolumen:	5 µl
Säulentemperatur:	40 °C
Detektor:	UV
Wellenlängen:	200 nm, 210 nm
Mobile Phase:	A = Methanol/5 mmol H ₃ PO ₄ in Wasser (2/98) B = Tetrahydrofuran (100)
Gradient:	Teil 1) 0–10,10 min 100 % A Teil 2) 10,10–25,0 min 100 % B (Säulenspülung)

[0119] Der Ring- und Kugelerweichungspunkt (R&B) wurde nach ASTM E-28 mit einer Walter Herzog MC-753-Einrichtung bestimmt.

[0120] Der Shear Adhesion Failure Test (SAFT) wurde bestimmt, wenn das Band auf eine Metallplatte platziert wurde, die ein Kilogramm wog. Das Band auf dieser Platte wurde ab einer Temperatur von 30 °C so erhitzt, dass die Temperatur um 0,37 °C pro Minute anstieg, bis sich das Band von der Platte ablöste.

[0121] Der Shear (Abscheren) wurde nach AFERA 4012 bestimmt.

[0122] Die UV-Absorption wurde spektrophotometrisch unter Verwendung eines DR/4000 U Spektrophotometers gemessen, das von der Lange Group in Tiel, Niederlande, geliefert wurde.

[0123] UV-C ist die effektive Wellenlänge zum Härten einer UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung. UV-C wurde mit einem kalibrierten UVICURE PLUS 8788 gemessen, einem geschlossenen elektro-optischen Radiometer, das von Electronic Instrumentation and Technology, Inc., Sterlin, VA, erhalten wurde.

[0124] In einigen Experimenten wurde die gesamte UV-Dosis gemessen. In anderen Experimenten wurde die UV-C-Dosis gemessen. Es wurde eine Beziehung zwischen der gesamten UV-Dosis und der UV-C-Dosis für die Einrichtung bestimmt, die in diesen Beispielen verwendet wurde. Der Test wurde durchgeführt durch Variation der UV-Dosis für einige UV-härtbare Klebstoffzusammensetzungen. Die Resultate werden in der [Fig. 1](#) und der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2:

Beziehung zwischen gesamter UV-Dosis und UV-C-Dosis für die verwendete Einrichtung

UV-Gesamt	UV-C
139	18
195	26
311	42
470	64

[0125] Tabelle 2 und [Fig. 1](#) können dazu verwendet werden, die Ergebnisse zu vergleichen, wenn statt UV-C UV-Gesamt gemessen wird.

Erfinderisches Beispiel 1:

Synthese der erfinderischen Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze

[0126] Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze wurden in einem Hochdruckreaktor unter Verwendung eines Batch-Verfahrens hergestellt. Es wurde Xylol als Lösungsmittel verwendet, welches in den Reaktor gepumpt und unter Rühren unter Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erhitzt wurde. Die Monomere (Styrol, Acrylsäure und 2-Ethyl-Hexylacrylat) und 2 Gewichts-% Initiator bezogen auf das Gewicht der Monomere wurden gemischt, um eine dem Reaktor zuzuführende Mischung aus Monomer und Initiator herzustellen. Diese Mischung wurde allmählich dem heißen Lösungsmittel während zwei Stunden zugefügt, wobei eine Reaktionsmischung entstand. Während der Zugabe der Monomer-Initiator-Mischung wurde die Temperatur bei 150 °C gehalten.

[0127] Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung für weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur und bei einem Druck von ungefähr 3 bar gerührt. Anschließend wurde eine kleine Menge Initiator nachträglich hinzugefügt und das Verfahren für weitere 30 Minuten bei 150 °C fortgeführt, um einen Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz herzustellen. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz wurde aus dem Produktstrom enthaltend das Klebrigmacherharz durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Die Temperatur wurde langsam auf 170 °C erhöht und Vakuum wurde bis zu 25 mbar angewendet. Nach ungefähr 30 Minuten waren 90 % des Lösungsmittels verdampft. Nach 2,5 Std. erreichte die Temperatur 170 °C und das Vakuum 25 mbar und ungefähr 99 % des Lösungsmittels waren entfernt. An diesem Punkt wurde am Boden des Reaktors Wasserdampf injiziert, was zu ungefähr 0,5 l Kondensat pro Minute führte. Das Vakuum wurde leicht auf 40 mbar als Ergebnis der Dampfbehandlung erhöht. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz wurde 9 Std. lang für die Formulierung I und 7 Std. für die Formulierung II durchgeführt. Die Eigenschaften der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:

Formulierungen und Eigenschaften von Klebrigmacherharzen

	Styrol-Acryl-Klebrigmacher Formulierung I	Daten vor der Dampfbehandlung	Styrol-Acryl-Klebrigmacher Formulierung II	Daten vor der Dampfbehandlung
Styrol (Gewichts-%)	61,2		24,9	
2-Ethylhexylacrylat (Gewichts-%)	30,7		44,2	
Acrylsäure (Gewichts-%)	8,0		13,7	
DTBP ¹ (Gewichts-% basierend auf der Gesamtmenge an Monomer)	1,7		1,5	
Temperatur (°C)	153		150	
R&B Erweichungspunkt (°C)	99,7	98,3	82,1	
Farbe nach Gardner	0,1	0,1	0,5	
Säurezahl, mg KOH/g	60,1	59,1	112	
Mz, Daltons	15.060		13.400	
Rückstände:				
Styrol, ppm	29	34	< 10	20
2-Ethylhexylacrylat, ppm	12	476	40	990
Acrylsäure, ppm	110	218	134	
Lösungsmittel, ppm	24	1.092	< 10	640

¹ DTBP – Di-tert.-Butylperoxid

[0128] Die Restgehalte an Styrol betrugen weniger als 29 ppm und die Restgehalte an 2-Ethylhexylacrylat weniger als 40 ppm. Der Restgehalt an Acrylsäure betrug weniger als 134 ppm und der Restgehalt an Lösungsmittel weniger als 24 ppm. Diese Gehalte waren in signifikanter Weise niedriger als die Restmonomer- und Restlösungsmittelgehalte der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze vor der Dampfbehandlung und niedriger im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Klebrigmachern wie in Vergleichsbeispiel 2 gezeigt wird. Es sollte auch festgehalten werden, dass die anderen Eigenschaften der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze kaum durch das Entfernen eines wesentlichen Teils der Restmonomere beeinträchtigt wurde. Geringe Gehalte an Restmonomeren sind äußerst wichtig für die Endanwendung, da die Restmonomere Hautsensibilisierung verursachen können.

[0129] Niedriger Restmonomergehalt und Lösungsmittelgehalt in den Klebrigmacherharzen können auch das Fogging-Verhalten der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung positiv beeinflussen.

Vergleichsbeispiel 2:

Restmonomerkonzentrationen in anderen Klebrigmachern

[0130] Klebrigmacherharze wurden von SC Johnson erhalten und beurteilt, um den Gehalt an Restmonomeren zu bestimmen. Die Daten werden in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4:

Restmonomergehalte in Vergleichs-Klebrigmachern

Produktname	Joncryl 586	Joncryl 678	Joncryl SX815
R&B (°C)	121,8	165	115,3
Säurezahl (mg KOH/g)	104	216	39
Farbe nach Gardner	0	0	0
MMAp (°C)	35	57	42
Mp (Dalton)	4.161	8.064	10.285
Mn (Dalton)	2.692	4.621	5.455
Mw (Dalton)	4.921	9.663	11.275
Mz (Dalton)	8.432	17.755	19.550
Restmonomer			
Acrylsäure (ppm)	585	2.200	580
Styrol (ppm)	1.200	200	60
Alpha-Methylstyrol (ppm)	1.000	800–900	600

[0131] Wie aus den Daten der Tabelle 4 ersichtlich ist, liegen die Restmonomerkonzentration der Klebrigmacherharze von SC Johnson signifikant über den Werten der Klebrigmacherharze der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 3:

Variation der Mengen der sich wiederholenden Monomereinheiten in Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen –
Wirkung auf die Eigenschaften

[0132] Die Menge der sich wiederholenden Monomereinheiten in den Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 1 beschrieben variiert, und es wurden die resultierenden Eigenschaften der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze überprüft. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in der Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5:

Variation der Monomermengen in Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen – Wirkung auf die Eigenschaften

Bei- sp. Nr.	Styrol Gew. %	Acryl- säure Gew. %	2-Ethyl- hexyl- acrylat Gew. %	MDS P °C	Far- be nach Gard- ner	Säu- re- zahl mg KOH/ g	MMA P °C	Mp Dal- ton	Mn Dal- ton	Mw Dal- ton	Mz Dal- ton
3.1	25	5	70	44,9	0,1	39	6	7.123	3.519	8.358	15.921
3.2	25	15	60	84,4	0,4	112	7	8.462	3.729	10.139	21.198
3.3	25	25	50	114,9	0,6	187	15	7.725	3.390	9.382	18.796
3.4	38,3	11,7	50	95,9	0,2	88	4	10.100	4.099	11.752	23.766
3.5	38,3	18,3	43,3	112,9	0,3	130	16	10.916	3.859	12.729	27.459
3.6	45	5	50	76,2	0,3	35	-2	11.030	4.434	12.299	23.896
3.7	45	25	30	141,2	0,7	172	32	12.128	4.087	18.170	52.090
3.8	51,7	11,7	36,7	116,4	0,2	87	15	12.560	4.712	14.004	27.649
3.9	55	20	25	142,7	0,5	141	31	12.418	3.953	14.815	32.181
3.10	65	5	30	108,5	0,2	37	11	12.712	5.138	13.953	25.842
3.11	65	15	20	141,4	0,2	110	27	12.997	4.405	14.603	28.915
3.12	65	25	10	171,2	1,5	149	44	13.415	3.831	20.018	51.019

[0133] Wenn die Monomermenge variiert wurde, wurden Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mit einem MDSP von ungefähr 44,9 °C bis ungefähr 171,2 °C erhalten, mit Säurezahlen von 35 mg KOH/g bis 187 mg KOH/g, einem MMA-P von 4 °C bis 32 °C und einem Mz von 15.921 bis 51.019 Dalton. Mehr Styrol anstelle von Acrylsäure oder 2-Ethylhexylacrylat machte die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mehr aromatisch, was in einem höheren MDSP und einem höheren Mz resultierte. Mehr Acrylsäure erhöhte die Säurezahl und die Funktionalität. Dies erhöhte auch den Erweichungspunkt und den MDSP.

Beispiel 4:

Hautsensibilisierung des Klebrigmacherharzes

[0134] Ein lokaler Lymphknoten-Assay-Test (Local Lymph Node Assay Test (LLNA)) in Mäusen wurde durchgeführt, um zu bestimmen, ob das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz aus Formulierung II in Beispiel 1 hautsensibilisierende Eigenschaften aufweist. Unter den experimentellen Bedingungen gab es keine Hinweise, dass das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz der Formulierung II (siehe Beispiel 1) sensibilisierende Eigenschaften aufwies.

[0135] Das grundlegende Prinzip, das dem LLNA unterliegt, ist, dass sensibilisierend wirkende Stoffe eine primäre Vermehrung von Lymphozyten in der Lymphknotendrainage am Orte der chemischen Anwendung auf-

weisen. Diese Vermehrung tritt nur mit Allergenen ein und ist proportional zur angewandten Dosis. Daher stellt der LLNA ein einfaches Mittel dar, um eine objektive und quantitative Messung für die Sensibilisierung zu erhalten.

[0136] Es wurde Hexylzimtaldehyd als eine positive Kontrolle verwendet. Der Hexylzimtaldehyd wurde in Aceton/Olivenöl mit einer Konzentration von 25 % bezogen auf das Volumen vermischt. Eine Mischung von Aceton und Olivenöl in einem 4:1-Verhältnis wurde als eine negative Kontrolle verwendet. Das Klebrigmacherharz wurde in Aceton/Olivenöl (4:1 V/V) auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

[0137] Es wurden 20 Mäuse in fünf Gruppen zu jeweils vier Tieren aufgeteilt. Drei Gruppen von vier Mäusen wurden jeweils mit verschiedenen Mengen des Klebrigmacherharzes behandelt (Gruppe B: 10 %; Gruppe C: 25 %; Gruppe D: 50 %). Gruppe E wurde mit der Substanz für die positive Kontrolle behandelt und Gruppe A mit der Substanz für die negative Kontrolle. An Tag 0, 1 und 2 wurde die Testsubstanz in einer Menge von 25 µl auf jedes Ohr der Maus appliziert.

[0138] Die gesammelten Daten zeigten, dass es keine Hinweise gab, dass das Klebrigmacherharz hautsensibilisierende Eigenschaften aufwies.

Beispiel 5:

UV-Absorption verschiedener Klebrigmacherharze

[0139] Die UV-Absorptionskurven verschiedener Klebrigmacherharze wurden bei 200 und 400 nm bestimmt. Es wurden Lösungen der Klebrigmacherharze in Cyclohexan oder Tetrahydrofuran (THF) hergestellt und vermessen. Die Absorptionskurven wurden auf 1 g Klebrigmacherharz/Lösung genormt.

Vergleichsbeispiel 5.1-Kolophoniumester

[0140] In [Fig. 2](#) werden die UV-Absorptions-Scans von Foral 85-E® Kolophoniumester und Foral 105-E® Kolophoniumester in THF gezeigt. Foral 85-E® Kolophoniumester und Foral 105-E® Kolophoniumester sind Ester vollständig hydrierten Kolophoniums, das von Eastman Chemical Company erhalten wurde. Die höchsten UV-Absorptionen lagen bei den kürzesten Wellenlängen. Bei 220 nm waren die UV-Absorptionsniveaus 2,3 und 3,0 für Foral 85-E® Kolophoniumester und auch für Foral 105-E® Kolophoniumester. Eine Erhöhung der Wellenlänge resultierte in einer Abnahme der Absorption. Die Absorption des Foral 105-E® Kolophoniumesters war über den gesamten Bereich (220–280 nm) höher als die Absorption des Foral 85-E® Kolophoniumesters.

[0141] In [Fig. 3](#) werden die UV-Absorptionskurven in Cyclohexan gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5.2 – Aromatische Klebrigmacherharze

[0142] Die UV-Absorption wurde auch für das aromatische Klebrigmacherharz Kristalex F85® gemessen, das von Eastman Chemical Company erhalten wurde. Es werden höhere UV-Absorptionsniveaus für das Klebrigmacherharz Kristalex F85® aufgrund der aromatischen Doppelbindungen erwartet. Die Aufnahme der UV-Absorption in Cyclohexan wird in [Fig. 4](#) gezeigt. Tatsächlich wurde eine höhere Absorption beobachtet. Zwischen 220 und 250 nm war die UV-Absorption höher als 2,5. Zum Vergleich hatte der Kolophoniumester Foral 85-E® zwischen 232 und 280 nm eine UV-Absorption von weniger als 0,5.

Vergleichsbeispiel 5.3 – C₉-Klebrigmacherharze

[0143] In [Fig. 5](#) werden die UV-Absorptionenaufnahmen einiger C₉-Klebrigmacherharze gezeigt, welche unter dem Handelsnamen Regalite von Eastman Chemical Company verkauft werden. Es wurde eine höhere Absorption bei den kürzeren Wellenlängen beobachtet, gefolgt von einer Abnahme und anschließend einer Zunahme nach 245 nm.

Erfinderisches Beispiel 5.4 – Styrol/Acryl-Klebrigmacherharze

[0144] In der [Fig. 6](#) werden die UV-Absorptions-Scans für die zwei Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze aus Beispiel 1 gezeigt. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz der Formulierung I hatte eine höhere UV-Absorption als das der Formulierung II, möglicherweise gemäß des höheren Anteils an sich wiederholenden Styroleinheiten in Formulierung I.

[0145] Die UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen, die von BASF unter den Handelsnamen acResin® UV 203 und 258 hergestellt werden, zeigen die besten Härnungen mit UV zwischen 220 nm und 280 nm. Deshalb sollte die Absorption anderer Bestandteile in den UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzungen, beispielsweise das Klebrigmacherharz, bei der gleichen Welle so niedrig wie möglich sein. Tabelle 6 zeigt die Absorption für jedes der Klebrigmacherharze bei 255 nm, was die Wellenlänge ist, bei der das acrylische Copolymer acResin® das für das Vernetzen aktivste Harz ist.

Tabelle 6:

UV-Absorption verschiedener Klebrigmacherharze bei 255 nm in verschiedenen Lösungsmitteln

Experiment Nr.	Klebrigmacherharz	Genormte Absorption bei 255 nm (1g/l)	
		THF	Cyclohexan
Vergleich 5.1	Foral 85-E, SH 274	0,24	0,18
Vergleich 5.2	Foral 105-E, SH 178	0,72	0,65
Vergleich 5.3	Kristalex F85, SA 185	3,41	2,85
Vergleich 5.4	Regalite R 1100, SK 442	0,12	0,06
Vergleich 5.5	Regalite R 9100, SK 377	0,4	0,31
Vergleich 5.6	Regalite R 7100, SK 458	1,10	1,05
Vergleich 5.7	Regalite S 5100, SK 434	1,3	1,2
Erfindung 5.8	Styrol/Acrylat	1,86	
Erfindung 5.9	Styrol/Acrylat	1,0	

[0146] Die Daten zeigten relativ niedrige Absorptionen für die Kolophoniumester, welche bereits in Kombination mit UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzungen verwendet werden, jedoch können diese Harzester für bestimmte medizinische Anwendungen aufgrund der spürbaren Bedenken bezüglich der Hautsensibilisierung verworfen werden. Das Klebrigmacherharz Kristalex® zeigte eine relativ hohe Absorption gemäß der Tatsache, dass dieses Produkt rein aromatisch ist. Die UV-Absorption für die C₉-Klebrigmacherharze Regalite® zeigte, dass hauptsächlich der Grad der Aromatizität (variiert mit dem Hydriergrad) die Absorption beeinflusste. Das gleiche Ergebnis wurde für die zwei Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze beobachtet. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz mit dem höchsten Aromatengehalt zeigte auch die höchste Absorption. Die Absorption der zwei Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze war etwas höher als für die Harzester, aber viel niedriger als für das aromatische Klebrigmacherharz Kristalex®. Andere Vorteile der Styrol-Acrylat-Klebrigmacher gegenüber konventionellen Klebrigmachern werden später in den Beispielen gezeigt, wie beispielsweise Verträglichkeit mit UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen, Thermostabilität und Moisture-Vapor-Transfer-Rate.

Beispiel 6:

Verträglichkeit der Klebrigmacherharze mit UV-härtbaren acrylischen Zusammen setzungen

[0147] Es wurde die Verträglichkeit der verschiedenen Klebrigmacherharze mit dem UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 oder acResin® 258, die von BASF hergestellt werden, bestimmt. Die Verträglichkeit wurde unter Verwendung einer Thermobank untersucht. Das Verfahren zur Bestimmung der Verträglichkeit wurde vorstehend am Beginn der Beispielssektion der Beschreibung beschrieben.

Tabelle 7:

Verträglichkeitstemperatur von Mischungen verschiedener Klebrigmacherharze mit UV-härtbaren acrylischen Copolymeren vom acResin®-Typ

Klebrigmacherharz	acResin UV	Verhältnis Klebrigmacherharz: acResin UV	Verträglichkeitstemperatur (°C)
Foral 85-E ¹	AcRes-203 UV	20:80	< 50
Foral 105-E	AcRes-203 UV	20:80	135
Kristalex F85 ²	AcRes-203 UV	20:80	< 50
Regalite S5100 ³	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Regalite R7100	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Regalite R9100	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Regalite S1100	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Regalite R1100	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Regalite R1125	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Piccotac 6095 ⁴	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung I	AcRes-203 UV	20:80	< 50
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung II	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Reactol AC 11 ⁵	AcRes-203 UV	20:80	< 50
Reactol AC 18	AcRes-203 UV	20:80	> 200
Reactol AC 11	AcRes-258 UV	20:80	< 50
Reaction AC 18	AcRes-258 UV	20:80	> 200
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung I	AcRes-203 UV	15:85	< 50
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung II	AcRes-203 UV	15:85	> 200
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung I	AcRes-258 UV	15:85	< 50
Styrol-Acrylat Polymer: Formulierung II	AcRes-258 UV	15:85	< 50
Reactol AC 11	AcRes-203 UV	50:50	< 50
Reactol AC 18	AcRes-203 UV	15:85	> 200
Reactol AC 11	AcRes-258 UV	50:50	< 50
Reactol AC 18	AcRes-258 UV	15:85	> 200

¹ Kolophoniumester Foral®

² aromatische Klebrigmacherharze Kristalex®

³ C₉-Klebrigmacherharze Regalite®

⁴ modifiziertes aliphatisches Kohlenwasserstoffharz Piccotec® hergestellt von Eastman Chemical Company

⁵ Acrylharz Reactol®

[0148] Bezüglich der Verträglichkeit sind sowohl beide Harzester Foral®85-E und das aromatische Harz Kristalex®F85 mit dem acrylischen UV-härtbaren Polymer acResin 203® verträglich. Die Klebrigmacherharze Regalite® sind mit dem UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 nicht verträglich. Trotz der Tatsache, dass die Klebrigmacherharze Regalite® eine niedrigere UV-Absorption bei 255 nm zeigen, sind sie aufgrund dieser Unverträglichkeit weniger günstig. Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze, sowohl die der Formulierung I und II wie in Beispiel 1 hergestellt, sind mit dem acResin® 258 verträglich.

[0149] Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz der Formulierung I in Beispiel 1 ist auch verträglich mit dem acrylischen Polymer acResin® 203. Jedoch war die Formulierung II unverträglich. Die Formulierung I zeigte eine niedrigere UV-Absorption als das aromatische Klebrigmacherharz Kristalex, ist besser verträglich als die Klebrigmacherharze vom Typ Regalite® und basiert nicht auf Kolophonium. Das Acrylharz Reactol® AC11 ist sowohl verträglich mit acResin® 203 und 258 von der BASF. Das Reactol AC18 war mit beiden Polymeren nicht verträglich.

Beispiel 7:

Gelieren des Klebrigmacherharzes in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung

[0150] Gelieren ist ein wichtiger, aber unerwünschter Effekt, der auftreten kann, wenn das Klebrigmacherharz alleine oder wenn die UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung erhitzt wird. Es wurde die Gelbildung der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze untersucht. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8:

Gelbildung beim Erhitzen des Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes aus Beispiel 1

	acResin 203 UV		acResin 258 UV	
Gew.% acResin UV	85	85	85	85
Gew.% Styrol-Acrylat-Klebrigmacher (Formulierung I)	15	-	15	
Gew.% Styrol-Acrylat-Klebrigmacher (Formulierung II)	-	15	-	15
Gelieren nach 3 Std. bei 160 °C	nein	nein	nein	nein
Gelieren nach 10 Std. bei 140 °C	gering	ja	nein	nein

[0151] Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze alleine bildeten bei höheren Temperaturen keine Gele. Beide Formulierungen zeigten mit acResin® 203 nach 10 Std. bei 140 °C Gelieren.

[0152] Die Verwendung von acResin® 258 führte nicht zum Gelieren. Daraus kann geschlossen werden, dass das Gelieren sich auf das acrylische Polymer acResin® bezieht und nicht auf das Klebrigmacherharz. Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze sind zur Verwendung in diesen Formulierungen stabil genug.

Beispiel 8:

Thermische Stabilität von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen

[0153] Es wurde die Thermostabilität der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze untersucht, welche in Beispiel 1 hergestellt wurden. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 9 gegeben. Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze wurden erhitzt wie in Tabelle 9 spezifiziert.

Tabelle 9:

Thermostabilität von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen aus Beispiel 1

		Styrol-Acrylat Formulierung I	Styrol-Acrylat Formulierung II
R&B Erweichungspunkt (°C)	anfänglich	96,3	75,7
	3 Std. bei 160 °C	99,1	82,9
	10 Std. bei 140 °C	99,2	83,2
Säurezahl (mg KOH/g)	anfänglich	59	117
	3 Std. bei 160 °C	59	119
	10 Std. bei 140 °C	59	118
Farbe nach Gardner	anfänglich	0,2	0,5
	3 Std. bei 160 °C	0,2	0,7
	10 Std. bei 140 °C	0,3	0,8
Molekulargewicht (Dalton)	anfängliches Mn	3.804	2.970
	Mw	9.320	7.187
	Mz	17.833	14.688
	3 Std. bei 160 °C Mn	3.671	2.928
	Mw	9.300	7.299
	Mz	17.904	15.348
	10 Std. bei 140 °C Mn	3.718	2.979
	Mw	9.300	7.329
	Mz	17.833	15.321

[0154] Der Ring- und Kugelerweichungspunkt des Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes nahm bei Erhitzen leicht zu. Alle anderen Klebrigmacherharz-Eigenschaften wurden durch das Erhitzen unter den gegebenen Bedingungen nicht beeinflusst. Daraus kann geschlossen werden, dass die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze nicht nur eine gute Gelstabilität sondern auch eine gute Thermostabilität besitzen, trotz der Tatsache, dass keine Antioxidantien verwendet wurden. Die Klebrigmacherharze Reactol® AC11 und AC18 wurden gleichfalls durch Erhitzen gealtert, wobei beide Produkte eine instabile Charakteristik zeigten. Anfänglich waren die Klebrigmacherharze Reactol® AC11 und AC18 flüssig, nach 24 Std. bei 175 °C waren die Produkte Gele. Dies kann durch Umesterungsreaktionen begründet werden. Jedoch bei Temperaturen unter ungefähr 175 °C funktionieren die Klebrigmacherharze Reactol® AC11 und AC18 in UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzungen gut und gelieren nicht.

Beispiel 9:

Anwendungstests für UV-härtbare Klebstoffzusammensetzungen

[0155] Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze und die UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen wurden in einer Mischung aus Isopropylalkohol und Toluol gelöst. Nach dem Beschichten auf biaxial gestrecktem Polypropylen (BOPP) wurde die Lösungsmittelmischung abgedampft. Dies ist eine Beschichtungsmethode aus Lösungsmittel. In dieser Beschreibung wird später diese Methode mit einer Beschichtung aus der Schmelze verglichen.

[0156] Einige unterschiedliche Klebrigmacherharze wurden mit dem UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 gemischt, um eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Es wurde ein 85/15-Verhältnis von acResin® 203 zu Klebrigmacherharz verwendet.

Tabelle 10.1:

Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze im acrylischen Copolymer acResin® 203 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 20 g/m² und einer UV-C-Dosis von 70 mJ/cm²

Klebrig- ma- cher-har- z	MDSP (°C)	Säure- zahl (mg KOH/g)	MMA P (°C)	Mz (Dal- ton)	Peel (N/25 m m)	Loop Tack (N/25 m m)	SAF T (°C)	Shear (min) 1 kg 1 cm 40°C
Ohne Klebrig- macher					3,1	5,7	135	
Kristalex F85	85	< 1	2	1.850	7,6	6,0	102	16,1
Kristalex F100	100	< 1	3	2.100	7,8	12,6	112	17,1
Kristalex F115	115	< 1	5	3.000	3,8	0,5	34	1,8
Foral 85-E	80	9			7,3	10,4	125	15,9
Foral 105-E	100	14			7,2	11,9	106	46,6
Foral 120-E	115	15			7,1	11	114	54,9
Sty- rol-Acryl at-For- mulie- rung I	100	60	5	15.000	6,8	10,6	126	15,8
Sty- rol-Acryl at-For- mulie- rung II	82	110	10	13.400	5,8	9,8	112	10,1

[0157] Die Tabelle 10.1 zeigt, dass die nach Beispiel hergestellten Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze die gleiche Leistungsfähigkeit wie die gegenwärtig verwendeten kommerziellen Klebrigmacherharze aufwiesen. Nur der höhere Erweichungspunkt der Kolophoniumester Foral® neigten zu einer besseren Scherstabilität. Wie vorher festgestellt, können Kolophoniumester für bestimmte Anwendungen nicht favorisiert werden, da die Hersteller annehmen, dass Kolophoniumester Hautsensibilisierung hervorrufen können.

[0158] Tabelle 10.2 fasst die Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze in einem acrylischen Copolymer acResin® 203 bei verschiedenen UV-Dosierungen zusammen.

Tabelle 10.2:

Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze im acrylischen Copolymer acResin® 203 (20:80) bei einem Beschichtungsgewicht von 20 g/m² und verschiedenen UV-Dosierungen

Foral 85 E		UV-C Dosis (mJ/cm ²)				
Beschichtungsgewicht 23 g/m ²		0,0	16,2	36,5	55,4	113,6
Peel-Adhäsion an Stahl	avg	11,8	7,0	6,4	6,4	8,0
(N/25 mm)	st dev	(0,3)	(0,2)	(0,5)	(0,2)	(0,8)
Loop-Tack an Stahl	avg	13,9	9,0	8,4	9,1	12,0
(N/25 mm)	st dev	(1,7)	(0,2)	(0,1)	(0,7)	(1,5)
SAFT	avg	37	106	114	107	98
(°C)	st dev	(0)	(1)	(1)	(0)	(-)

Kristalex F85		UV-C Dosis (mJ/cm ²)				
Beschichtungsgewicht 21 g/m ²		0,0	16,2	36,5	55,4	113,6
Peel-Adhäsion an Stahl	avg	11,8	7,5	7,5	8,8	8,2
(N/25 mm)	st dev	(1,0)	(0,3)	(1,4)	(0,1)	(1,4)
Loop-Tack an Stahl	avg	22,2	11,2	11,1	11,2	13,1
(N/25 mm)	st dev	(2,6)	(0,0)	(0,2)	(0,7)	(0,4)
SAFT	avg	35	94	110	111	112
(°C)	st dev	(1)	(6)	(2)	(1)	(5)

Styrol-Acrylat (Formulierung I)		UV-C Dosis (mJ/cm ²)				
Beschichtungsgewicht 23 g/m ²		0,0	16,2	36,5	55,4	113,6
Peel-Adhäsion an Stahl	avg	24,6	9,5	7,9	7,9	8,0
(N/25 mm)	st dev	-	(0,2)	(0,1)	(0,29)	(0,4)
Loop-Tack an Stahl	avg	18,5	16,4	12,9	13,4	13,0
(N/25 mm)	st dev	(0,1)	(0,1)	(0,8)	(0,0)	(0,1)
SAFT	avg	43	97	124	130	135
(°C)	st dev	(1)	(4)	(1)	(6)	(4)

Styrol-Acrylat (Formulierung II)		UV-C Dosis (mJ/cm ²)				
Beschichtungsgewicht 20 g/m ²		0,0	16,2	36,5	55,4	113,6
Peel-Adhäsion an Stahl	avg	16,3	8,2	8,4	7,9	8,1
(N/25 mm)	st dev	(0,1) cf	(0,4)	(0,5)	(0,9)	(0,3)
Loop-Tack an Stahl	avg	18,1	10,9	10,6	10,4	9,9
(N/25 mm)	st dev	(0,0)	(0,1)	(0,6)	(0,0)	(1,2)
SAFT	avg	39	107	123	123	123
(°C)	st dev	(1)	(2)	(0)	(0)	(2)

BASF AcResin A 230UV		UV-C Dosis (mJ/cm ²)				
Beschichtungsgewicht 20 g/m ²		0,0	16,2	36,5	55,4	113,6
Peel-Adhäsion an Stahl	avg	9,6	5,3	4,1	4,1	3,8
(N/25 mm)	st dev	(1,0) cf ¹	(0,2)	(0,1)	(0,2)	(0,2)
Loop-Tack an Stahl	avg	27,8	8,3	8,7	7,8	7,2
(N/25 mm)	st dev	(0,4)	(0,4)	(0,0)	(0,2)	(0,3)
SAFT	avg	35	150	152	149	148
(°C)	st dev	(0)	(2)	(0)	(0)	(2)

¹CF – keine Kohäsion (Cohesive Failure) – Klebstoff blieb an der Testplatte haften

[0159] Die Ergebnisse werden auch in den [Fig. 7](#), [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) dargestellt.

[0160] [Fig. 7](#) zeigt deutlich, dass der Peel abnahm, wenn die UV-Dosis zunahm, aber in allen Fällen waren die Peel-Werte besser als mit dem UV-härtbaren acrylischen Copolymer alleine, wenn ein Klebrigmacher verwendet wurde. Die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze aus Beispiel 1 waren gleich gut wie die mit den konventionellen Klebrigmachern (Foral 85-E und Kristalex 85).

[0161] [Fig. 8](#) zeigt klar, dass der Loop-Tack gleichfalls als eine Funktion der UV-Dosis abnahm, aber in allen Fällen war der Loop-Tack besser als beim UV-härtbaren acrylischen Copolymer allein, wenn ein Klebrigmacher verwendet wurde. Ohne Härtung war der Loop-Tack der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung (acResin® A203UV) höher als bei der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung, welche das Klebrigmacherharz enthielt. Nach dem Härten war der Loop-Tack der erfindungs-gemäßen UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung verbessert. Das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz der Formulierung I war gleich gut wie konventionelle Klebrigmacher, beispielsweise wie Kolophoniumester Foral 85-E® und das aromatische Polymer Kristalex F85®.

[0162] [Fig. 9](#) zeigt deutlich, dass SAFT als eine Funktion der UV-Dosis zunahm. Dies illustriert weiter den Vorteil der Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze. Die SAFT-Werte bei höherer UV-C-Dosis für die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze sind deutlich viel besser als für die konventionellen Klebrigmacher wie beispielsweise Kolophoniumester Foral 85-E® und das aromatische Polymer Kristalex F85®. Mit dem Styrol-Acrylat-Klebrigmacher der Formulierung I in Beispiel 1 war der SAFT sogar sehr nahe an dem der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung bei hoher Härtungsdosierungen. Beispiele, die später in dieser Beschreibung gezeigt werden, zeigen, dass die weitere Optimierung des Klebrigmacherharzes in einer weiteren Verbesserung des SAFT resultieren kann, während Peel und Loop-Tack gegenüber anderen Systemen verbessert werden.

Beispiel 10:

Anwendungstests für die nach Beispiel 3 hergestellten Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze

[0163] Die Klebrigmacherharze aus Beispiel 3 (siehe Tabelle 5), die mit einer variierenden Feed-Zusammensetzung hergestellt wurden, wurden gleichfalls untersucht. In Tabelle 11 wurden UV-härtbare Klebstoffzusammensetzungen hergestellt, die ein Verhältnis von 85:15 des UV-härtbaren Acrylcopolymer AcRes[®]203 zu Klebrigmacherharz enthalten.

Tabelle 11:

Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze im acrylischen Copolymer AcResin[®]230 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 20 g/m² und einer UV-C-Dosis von 70 mJ/cm²

Klebrig- ma- cher- harz nach Beisp. 3	MDS P (°C)	Säure- zahl (mg KOH/g)	MMA P (°C)	Mz (Dalton)	Peel (N/25m m)	Loop-Ta- ck (N/25m m)	SAF T (°C)	(Shear min) 1kg 1cm 40 °C	Verträg- lich-keit (20 % Harz)
Kein Harz					3,1	5,7	135	-	
3.1	44,9	39	6	15.921	4,6	8,0	89	5,8	86
3.2	84,4	112	7	21.198	4,8	6,5	121	6,3	168
3.3	114,9	187	15	18.976	3,8	6,0	133	10,2	184
3.4	95,9	88	4	23.766	6,0	9,4	100	12,5	160
3.5	112,9	130	16	27.459	5,9	7,7	133	58,7	196
3.6	76,2	35	-2	23.896	6,0	6,0	135	10,5	< 50
3.7	141,2	172	32	52.090	4,7	6,7	126	108	> 200
3.8	116,4	87	15	27.649	5,1	9,2	141	21,8	188
3.9	142,7	141	31	32.181	5,8	8,7	123	137,5	> 200
3.10	108,5	37	11	25.842	5,6	9,2	116	12,6	< 50
3.11	141,4	110	27	28.915	5,9	8,2	129	107	> 200
3.12	171,2	149	44	51.019	4,5	6,8	124	120	> 200

[0164] Die Klebtests wurden mit 15 Gewichts-% Klebrigmacherharz in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung durchgeführt und die Verträglichkeit bei 20 Gewichts-% Klebrigmacherharz gemessen. Dies rührt daher, da ein höherer Harzgehalt in klaren Verträglichkeitsunterschieden resultiert und die Unterschiede zwischen den Klebrigmacherharzen in Tabelle 11 deutlicher macht.

[0165] Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen deutlich, dass die Klebmerkmale leicht durch Verwendung von MDSP, Säurezahl, MMAP und Mz kontrolliert werden kann. Die Shear-Werte können leicht unter Verwendung von Monomeren in der Klebrigmacherharzformulierung erhöht werden, die einen höheren Säuregehalt aufweisen. Der Erweichungspunkt hat einen deutlichen Effekt auf den SAFT-Wert. Die Daten zeigen auch, dass mit der Variation der Säurezahl, MDSP, MMAP und Mz eine Klebleistung erreicht werden kann, die beispielsweise viel bessere Eigenschaften aufweist als mit dem aromatischen Harz Kristalex[®] und Foral[®]. Für das Klebrigmacherharz in Versuch 3.8 wurden höhere SAFT-Werte erhalten, während der Peel und der Loop-Tack deutlich auf vergleichbare Werte mit dem Kolophoniumester Foral 85-E[®] anstiegen (vgl. Tabelle 10.1). Der SAFT-Wert für das Klebrigmacherharz in Versuch 3.8 war sogar genauso hoch wie mit dem UV-härtbarem acrylischen Copolymer acResin[®] 203 alleine.

Beispiel 11:

Variation der Mengen des Klebrigmacherharzes in der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung

[0166] Neben den Eigenschaften des Klebrigmacherharzes kann die Formulierung der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung auch als ein zusätzliches Werkzeug verwendet werden, das finale Klebstoffverhalten zu optimieren. Zwei Klebrigmacherharze aus Beispiel 3 (Versuche 3.1 und 3.12) wurden in variierenden Mengen in einer UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung getestet, welche das UV-härtbare acrylische Copolymer acResin® 203 enthielten.

Tabelle 12:

Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze im UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 bei einem Beschichtungsgewicht von 20 g/m² und einer UV-C-Dosis von 70 mJ/cm²

Klebrigmacherharz (nach Beisp. 3)	% Klebrigmacherharz in der Formulierung	Peel (N/25mm)	Loop-Tack (N/25mm)	SAFT (°C)	Shear (min.) 1kg 1cm 40 °C
3.1	0	3,1	5,7	135	-
	15	5,2	7,6	92	6,5
	25	6,0	9,1	88	5,7
	50	12,8	12,8	59	4,2
3.12	0	3,1	5,7	135	-
	15	4,5	6,8	124	120
	25	2,8	5,1	138	100

[0167] Der Verlauf wird in den [Fig. 10](#) bis [Fig. 13](#) wiedergegeben.

[0168] Die [Fig. 10](#) bis [Fig. 13](#) zeigen deutlich, dass die Wirkungen auf die UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen vom Verhältnis des Klebrigmacherharzes zur UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung und von den Eigenschaften des Klebrigmacherharzes abhängen. Mit einem Harz mit einem niedrigen Erweichungspunkt (Beispiel 3.1) führte ein höherer Gehalt an Klebrigmacherharz zu einem besseren Tack (höherer Peel und Loop-Tack), aber auch zu einer niedrigeren Kohäsion (SAFT und Shear). Ein Klebrigmacherharz mit einem höheren Erweichungspunkt wies ein Optimum bezüglich des Loop-Tack auf (bei einem Gehalt von mehr als 15 % nahm die Adhäsion ab, möglicherweise, weil der Klebstoff zu hart wird), aber es wurden mehr Vorteile bei der Kohäsion beobachtet (SAFT und Shear). Das Optimum wurde durch die Tatsache verursacht, dass mehr Klebrigmacherharz den Tack erhöhte, aber aufgrund des höheren Erweichungspunkts des Klebrigmacherharzes wurden die Formulierungen, die eine Beladung mit mehr Klebrigmacherharz aufwiesen, zu hart (zu viskos, um eine gute Benetzbarkeit und eine ausreichende Klebzeit zu ergeben), so dass mit mehr Klebrigmacherharz keine weitere Zunahme des Tacks beobachtet und sogar eine Abnahme beobachtet wurde.

[0169] Die Daten zeigen weiter an, dass ein weniger verträgliches Klebrigmacherharz (Beispiel 3.12) zu einem unterschiedlichen Verlauf als eine Funktion des Klebrigmacherharzes in Prozent führte, und eine geringere Zunahme der Adhäsion und eine geringere Abnahme der Kohäsion zeigte nachdem das Optimum erreicht worden ist. Im Fall des Versuchs 3.12 scheint es so, dass das Optimum bei einer Beladung mit 10 % Klebrigmacherharz lag. Im Fall des Versuchs 3.1 war der Verlauf linear zur Konzentration. Es wurde ein besserer Peel und Loop-Tack gefunden, während die Scherung und der SAFT geringer waren. Da der SAFT mit dem Erweichungspunkt des Klebrigmacherharzes zusammenhängt, muss das optimalste Klebrigmacherharz eine gute Verträglichkeit und einen deutlich höheren Erweichungspunkt haben. Gute Beispiele für derartige Klebrigmacherharze, die die optimale Eigenschaft haben, sind die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze nach Beispiel 1 (Formulierung I), Beispiel 3.6 und 3.10, und etwas weniger ausgeprägt in Beispiel 1 (Formulierung II). Die Säurezahl sollte nicht zu hoch liegen und der MMAP sollte so niedrig sein wie möglich (in der Zusammensetzung soviel Styrol wie möglich, vorzugsweise mehr als 45 Gewichts-%).

Beispiel 12:

Anwendungstests des Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes hergestellt nach Beispiel 1 mit einem UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® A258

[0170] Die zwei Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze hergestellt nach Beispiel 1 wurden auch in einer zweiten UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung unter Verwendung des UV-härtbaren acrylischen Copolymers acResin® A258 bei verschiedenen Beschichtungsgewichten, Verhältnissen von Klebrigmacherharz/UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen und UV-C-Dosierungen untersucht. In Tabelle 13 wurde ein Verhältnis von 85:15 des UV-härtbaren acrylischen Copolymers acResin® zu Klebrigmacherharz verwendet.

Tabelle 13:

Anwendungsergebnisse verschiedener Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mit zwei UV-härtbaren acrylischen Copolymeren (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 25 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE	Loop-Tack an Stahl	SAF T
	1 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	(N/25mm)	(°C)
AcResin A203 UV	5,3	6,1	1,47	9,26	138
AcResin A203 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	8,78	9,88	2,56	14,52	114
AcResin A203 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	7,16	8,44	2,03	13,41	105
AcResin A258 UV	8,10	8,81	1,84	12,64	143
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	10,73	11,40	269 LSS ¹	15,37	72
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	11,75	17,26	1,24 SS ²	17,83	86

¹ Low Slip Stick (LSS)

² Slip Stick (SS) – unregelmäßige Freigabe des Klebstoffes

[0171] Eine 20% Zunahme der Eigenschaftswerte der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen ist nach Zugabe der Klebrigmacherharze wünschenswert. Die Peel-Adhäsion und der Loop-Tack nach einer Minute sind von besonderem Interesse. Die Zunahme in diesen Eigenschaften ist von Interesse. Im Falle von beiden UV-härtbaren acrylischen Copolymeren acResin® wurde diese Zunahme für das Styrol-Acrylat-Klebrig-

macherharz erhalten, das in Beispiel 1 hergestellt wurde, trotz der Tatsache, dass die Formulierung II mit dem UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 weniger verträglich war (vgl. Tabelle 9).

[0172] Für Tabelle 14 wurde eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung mit einem Verhältnis von UV-härtbaren acResin/Klebrigmacherharz von 85/15 hergestellt. In diesem Fall wurde das Beschichtungsgewicht im Vergleich zur Tabelle 13 erhöht.

Tabelle 14:

Anwendungsergebnisse verschiedener Harze in acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 70 g/m² und einer UV-C-Dosis von 25 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE	Loop-Tack an Stahl	SAF T
	1 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	(N/25mm)	(°C)
AcResin A203 UV	6,73	7,53	2,15	15,82	104
AcResin A203 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	12,78	16,88	3,87	23,09	49
AcResin A203 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	10,90	13,55	3,41	17,49	50
AcResin A258 UV	10,73	13,37	2,34	20,27	129
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	29,73 CF ¹	31,42 CF	3,78 SS	27,44	41
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	25,81	25,03 CF	2,91 SS	25,15	44

¹ Cohesion-Failure: Freisetzung des Klebstoffes aus dem Substrat (BOPP)

² Slip-Stick (SS) – unregelmäßige Freisetzung des Klebstoffs

[0173] Wiederum zeigte die Verwendung der Klebrigmacherharze mit dem acrylischen Copolymer acResin® 258 eine signifikante Zunahme in der Peel-Adhäsion und dem Loop-Tack.

[0174] Aufgrund des höheren Beschichtungsgewichtes war die Abnahme im SAFT höher. Aufgrund der höheren Beschichtungsgewichte verbesserten sich jedoch die Peel-Adhäsion und der Loop-Tack auf 30 g/m². Die Ergebnisse zeigten das Cohesion-Failure und Slip-Stick für die Peel-Adhäsion an Stahl (beide bei 1 Min. und 10 Min.) und der Peel-Adhäsion an PE. Dies wurde nicht beobachtet für die 30 g/m²-Beschichtungen des UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® A258 der BASF in Kombination mit den Klebrigmacherharzen

in Tabelle 14.

[0175] Es wurden auch Experimente mit einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² aber jetzt mit einer höheren UV-C-Dosis durchgeführt. Für Tabelle 15 wurde eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung mit einem Verhältnis des UV-härtbaren acrylischen Copolymers acResin® zum Klebrigmacherharz von 85:15 verwendet.

Tabelle 15:

Anwendungsergebnisse von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz im acrylischen Co polymer acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 50 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE	Loop-Tack an Stahl	SAF T
	1 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	(N/25mm)	(°C)
AcResin A258 UV	6,7	6,87	2,04	10,3	120
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	8,27	9,76	3,97 LSS	13,76	93
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	9,76	11,17	3,84 LSS	12,73	88

[0176] Bei einer höheren UV-C-Dosis wurden eine niedrigere Peel-Adhäsion, Loop-Tack und SAFT beobachtet, der gewünschte Effekt des Klebrigmacherharzes für die Zunahme der Peel-Adhäsion und des Loop-Tacks waren aber noch beobachtbar.

[0177] In Tabelle 16 wurde eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung verwendet unter Verwendung eines Verhältnisses des acrylischen Copolymers acResin® zum Klebrigmacherharz von 90:10.

Tabelle 16:

Anwendungsergebnisse von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen mit acResin® 258 (10:90) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 50 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE	Loop-Tack an Stahl	SAF T
	1 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	(N/25mm)	(°C)
AcResin A258 UV	6,7	6,87	2,04	10,3	120
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	7,65	7,84	1,90 SS	12,31	116
AcResin A258 UV + Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	6,7	9,96	3,11	10,75	97

[0178] Bei niedrigeren Mengen an Klebrigmacherharz war eine Zunahme im Peel und Loop-Tack immer noch beobachtbar, wenn das Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I) verwendet wurde, wobei der SAFT-Wert nicht dramatisch abnahm. Die Ergebnisse in den Tabellen 13 bis 16 zeigen, dass bei Verwendung des erfindungsgemäßen Klebrigmacherharzes die Leistungsfähigkeit der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung mit dem Beschichtungsgewicht, der UV-C-Dosis, der Wahl des Klebrigmacherharzes und dem Verhältnis des Klebrigmacherharzes zur UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung kontrolliert werden kann.

Beispiel 13:

Beschichtungsverfahren aus dem Lösemittel gegen Beschichtungsverfahren aus der Schmelze

[0179] Um einen Vergleich des Beschichtungsverfahrens aus einem Lösemittel der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung zu ermöglichen, wurden die folgenden Beschichtungsexperimente aus der Schmelze durchgeführt. Es wurde das folgende Verfahren im Beschichtungsverfahren aus der Schmelze verwendet. Das UV-härtbare acrylische Polymer und das Klebrigmacherharz wurden in einer Aluminiumwanne auf einer heißen Platte bei höheren Temperaturen (150°C) zusammengemischt, wobei eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung erzeugt wurde. Nach dem Mischen wurde die UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung in einen IC 200-Technikum-Lab-Beschichter gegossen, und ein 200 mm breiter, biaxial gestreckter Polypropylen(BOPP)-Film bei einer durchschnittlichen Beschichtungsgeschwindigkeit von 7 m/Min. bei 140 °C beschichtet. Die Beschichtungsgeschwindigkeit hing von der Viskosität der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung ab, deshalb betrug die durchschnittliche Beschichtungsgeschwindigkeit 7 m/Min..

[0180] Die ersten Experimente wurden mit den Kolophoniumestern Foral® als Klebrigmacherharz ausgeführt.

Tabelle 17:

Anwendungsergebnisse verschiedener Kolophoniumester im acrylischen Copolymer acResin® 258 (5:95) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 30 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE		Loop-Tack an Stahl		SAFT, 1 kg 0,5°C/min.	
	1 min (N/25mm)		10 min (N/25mm)		(N/25mm)		°C	
	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze
Foral 85-E	10,2	8,8	3,6	4,6	12,5	16,8	64	93
Foral 105-E	9,7	9,1	4,2	4,9	13,6	13,5	64	98
Foral 120-E	10,3	9,2	4,4	4,5	13,0	16,6	62	92

[0181] Die Ergebnisse in Tabelle 17 zeigten keinen großen Unterschied zwischen den zwei Beschichtungsmethoden für die Peel-Adhäsion an Stahl und an PE. Der Loop-Tack und der SAFT schienen für die Beschichtungsmethode aus der Schmelze höher zu sein. Bei diesen Klebrigmacherharzkonzentrationen und Beschichtungsbedingungen wurden keine großen Unterschiede zwischen den drei Foral®-Kolophoniumestern gefunden. Mit 15 % Kolophoniumester im UV-härtbaren acrylischen Copolymer acResin® 203 wurden große Unterschiede gefunden (vgl. Tabelle 10.1), aber in beiden Fällen wurde kein deutlicher Trend bezüglich des Erweichungspunktes beobachtet.

[0182] Es wurde ein weiterer Vergleich der zwei Methoden mit dem UV-härtbaren Copolymer acResin® 258 und mit einer höheren Harzbeladung durchgeführt (vgl. auch Tabelle 12).

Tabelle 18:

Anwendungsergebnisse verschiedener Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mit dem acrylischen Copolymer acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 25 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE		Loop-Tack an Stahl		SAFT, 1 kg 0,5°C/min.	
	1 min (N/25mm)		10 min (N/25mm)		(N/25mm)		°C	
	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze
kein Klebrig- macher- harz	8,1	8,4	1,84	1,36	12,64	14,2	143	128
Sty- rol-Acryl at-Kleb- rigma- cher-har- z (For- mulie- rung I)	10,7	10,3	2,7 LSS ¹	2,1	15,37	18,2	72	69
Sty- rol-Acryl at-Kleb- rigma- cher-har- z (For- mulie- rung II)	11,8	19,8 CF	1,24 SS ²	2,6	17,83	16,2	86	46

¹ LSS: Low Slip-Stick

² SS: Slip-Stick

[0183] Wenn kein Klebrigmacherharz eingesetzt wurde, wurden nur geringe Unterschiede zwischen den Beschichtungsmethoden aus dem Lösungsmittel und aus der Schmelze gefunden. Es wurden geringfügig höhere SAFT-Werte und Peel-Adhäsion an PE gefunden. Im Falle der Beschichtung aus dem Lösungsmittel wurde ein Abnahme der Peel-Adhäsion an PE gefunden, während bei der Beschichtung aus der Schmelze die gewünschte und erwartete Zunahme beobachtet wurde. Abhängig von den Kohäsions- und Adhäsionserfordernissen der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung kann die Wahl des Klebrigmacherharztyps einen großen Einfluss haben.

[0184] Ein weiterer Vergleich wurde bei einer UV-C-Dosis von 50 mJ/cm² durchgeführt (vgl. auch Tabelle 15).

Tabelle 19:

Anwendungsergebnisse verschiedener Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mit dem acrylischen Copolymer acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 50 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl		Peel-Adhäsion an PE		Loop-Tack an Stahl		SAFT, 1 kg 0,5 °C/min.	
	1 min (N/25mm)		10 min (N/25mm)		(N/25mm)		°C	
	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze	Lösungs- mittel	Schmel- ze
kein Harz	6,7	6,94	2,04	1,01	10,3	12,91	120	141
Sty- rol-Acryl at-Kleb- rigma- cher-har z (For- mulie- rung I)	8,27	9,09	3,97 LSS ¹	2,20	13,76	16,54	93	100
Sty- rol-Acryl at-Kleb- rigma- cher-har z (For- mulie- rung II)	9,76	11,75	3,84 LSS	2,59	12,73	16,38	88	78

¹ LSS: Low Slip-Stick

[0185] Bei einer Dosierung von 50 mJ/cm² wurden die Unterschiede in den Wirkungen des Klebrigmacherharztyps nicht beobachtet. Der gleiche Trend wurde bezüglich der Wirkung des Klebrigmacherharzes durch Lösungsmittelbeschichtung und Schmelzbeschichtung gefunden. In diesem Beispiel wurden jedoch höhere SAFT-Werte für die Beschichtung aus der Schmelze mit einer UV-C-Dosis von 50 mJ/cm² im Vergleich zu den SAFT-Werten von Schmelzen mit einer UV-C-Dosis von 25 mJ/cm² gefunden. Die Unterschiede im SAFT als eine Funktion der Härtung ist bei der Beschichtung aus der Schmelze viel größer als bei der Beschichtung aus dem Lösungsmittel.

[0186] Die Wirkung der UV-Dosierung auf die Beschichtung aus der Schmelze wurde auch weiter in den nächsten Versuchen untersucht.

Tabelle 20:

Anwendungsergebnisse verschiedener Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze in einem acrylischen Copolymer acResin 258® (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und verschiedenen UV-C-Dosierungen

	Peel-Adhäsion an Stahl			Peel-Adhäsion an PE			Loop-Tack an Stahl			SAFT, 1 kg 0,5°C/min		
	1 min (N/2mm)			10 min (N/25mm)			(N/25mm)			°C		
UV-Dosis mJ/cm ²	25	40	50	25	40	50	25	40	50	25	40	50
kein Harz	8,41	8,02	6,94	1,36	1,31	1,01	16,11	13,72	10,39	128	138	141
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	10	10,88	9,09	2,11	2,25	2,2	16,75	18,17	16,58	69	99	100
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	19,76	14,75	11,75	2,64	2,67	2,59	16,23	18,95	16,96	46	68	78

[0187] Die Resultate zeigen deutlich, dass die Zunahme der UV-Dosis auf das acrylische Copolymer acResin® 258 die Peel-Adhäsion an Stahl und PE erniedrigte, den Loop-Tack an Stahl erhöhte und den SAFT-Wert erniedrigte. Bei Verwendung eines Klebrigmacherharzes mit dem acrylischen Copolymer für die Herstellung der erfindungsgemäßen UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung tendierte eine Zunahme der UV-Dosis auch dazu, die Peel-Adhäsion an Stahl zu erniedrigen, aber der Peel blieb in signifikanter Weise über dem Niveau des acrylischen Copolymers acResin® 258 alleine.

[0188] Ein weiterer Vorteil bestand darin, dass der Loop-Tack kaum durch die UV-Dosis beeinflusst wird, wenn ein Klebrigmacherharz verwendet wird, wohingegen der Loop-Tack der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung alleine abnahm. Der Loop-Tack tendierte sogar dahin, sich zu erhöhen, wenn anfänglich eine höhere UV-Dosis verwendet wurde.

[0189] In allen Fällen erhöhte sich der SAFT-Wert bei verstärkter Härtung. Das SAFT-Niveau war mit der erfindungsgemäßen UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung niedriger als mit der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung alleine, aber die Daten in Tabelle 10.1 zeigen, dass bei Variation einiger der Klebrigmacherharzeigenschaften wie beispielsweise Erweichungspunkt und Säurezahl der SAFT-Wert erhöht werden

kann, wohingegen die Peel- und Loop-Tack-Werte höher sein können als bei der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung alleine.

[0190] Die Trends, wie sie in den [Fig. 14](#) bis [Fig. 17](#) gefunden wurden, waren ähnlich zu jenen, die bei Verwendung der Beschichtungsmethoden aus Lösung gefunden wurden (siehe Tabelle 10.1).

Beispiel 14:

Andere Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze, die in Heißschmelzen verwendet wurden

[0191] Ähnlich zu Tabelle 10.1 wurden einige andere Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze mit der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung acResin® 258 verwendet, um eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen. Diese UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzungen wurden dann beschichtet unter Verwendung der Beschichtungsmethode aus der Schmelze, wie sie vorstehend beschrieben wurde.

Tabelle 21:

Anwendungsergebnisse verschiedener Klebrigmacherharze im acrylischen Copolymer acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m² und einer UV-C-Dosis von 25 mJ/cm²

	Peel-Adhäsion an Stahl	Peel-Adhäsion an PE	Loop-Tack an Stahl	SAFT, 1 kg 0,5°C/min
	1 min (N/25mm)	10 min (N/25mm)	(N/25mm)	°C
kein Harz	8,41	1,36	14,21	128
Foral 85-E	17,5 CF	11,54	9,94	41
Kristalex F100	14,89 LCF	2,65	15,08	44
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	10,31	2,11	18,22	69
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	19,76	2,64	16,23	45
Reactol AC 11	14,81 LCF	3,08	17,28	87
Reactol AC 18	11,81	1,55	17,26	114
Reactol AC 65	10,53	1,93	10,21	54

[0192] Die Daten zeigten signifikante Unterschiede zwischen den Formulierungen. Die Verwendung der Kolophoniumester Foral 85-E® resultierten in einer sehr hohen Peel-Adhäsion an PE, wohingegen die Verwendung der anderen Klebrigmacherharze beträchtlich niedriger lag, aber immer noch höher als mit der UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung alleine. Jedoch gab die Verwendung der Kolophoniumester Foral® 85-E einen niedrigeren Loop-Tack als die UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzungen alleine.

[0193] Die Verwendung der zwei Klebrigmacherharze Reactol® AC11 und AC18 gab einen sehr guten SAFT-Wert in Kombination mit den anderen Eigenschaften, trotz der Tatsache, dass beide Reactol®-Klebrigmacherharze flüssige Produkte ohne Säurefunktionalität sind. Für das Reactol®-AC18 können die Daten durch die Tatsache erklärt werden, dass das Produkt mit den acrylischen Copolymeren acResin® unverträglich ist. Dies ist auch der Grund dafür, warum die Zunahme in der Peel-Adhäsion an PE gering ist.

[0194] Für das Klebrigmacherharz Reactol® AC11 ist wahrscheinlich ein anderer Mechanismus die Ursache. In diesem Fall kann die Gegenwart einer Hydroxylfunktionalität einen Einfluss besitzen. Reactol® AC11-Klebrigmacherharze haben gute Eigenschaften und bei einer geringen Zunahme in der UV-Dosis kann der SAFT-Wert weiter zunehmen (vgl. auch Tabelle 19), während der Peel und der Loop-Tack auch hohe Werte aufweisen können. Das Klebrigmacherharz Reactol® OS65 führte zu keiner großen Zunahme im Peel, Loop-Tack oder SAFT, aber dieses Klebrigmacherharz hatte eine signifikante Wirkung auf den MVTR-Wert

(siehe nachstehendes Beispiel).

[0195] So wurde wiederum gezeigt, dass die Styrol-Acrylat-Chemie dazu verwendet werden kann, Klebrigmacherharze für UV-härtbare Klebstoffzusammensetzungen herzustellen, während die Variationen in Eigenschaften und Funktionalität, die bei Verwendung dieser Chemie möglich sind, dazu verwendet werden können, das wünschenswerte Gleichgewicht zwischen Adhäsion und Kohäsion herzustellen.

Beispiel 15:

Moisture-Vapor-Transfer-Rate und Fogging-Tests

[0196] Zwei weitere Vorteile bei der Verwendung von Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzen im Vergleich zu konventionellen Klebrigmachern, wie beispielsweise den Kolophoniumestern Foral® 85-E und dem aromatischen Harz Kristalex® F100 ist der, dass Styrol-Acrylat-Klebrigmacher bessere Resultate in Fogging-Tests ergeben können. Es wurden Filme, die mit einem Verhältnis von Klebrigmacherharz zur UV-härtbaren acrylischen Zusammensetzung von 18:85 hergestellt wurden, untersucht. Es wurden die gleichen Filme, wie sie für die Bewertung der Adhäsion verwendet wurden, für das MVTR und Fogging verwendet. Im Falle des MVTR wurden die Filme in eine hoch atmungsaktive "Kimwipe"-Struktur überführt, und die Werte wurden unter der Annahme korrigiert, dass die Widerstände ($1/\text{MVTR}$) additiv waren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 22 wiedergegeben.

Tabelle 22:

MVTR-Ergebnisse und Fogging-Tests verschiedener Klebrigmacherharze im acrylischen Copolymer acResin® 258 (15:85) bei einem Beschichtungsgewicht von 30 g/m^2 und einer UV-C-Dosis von 25 und 50 mJ/cm^2

	MVTR	Fogging
Härtungsdosis	25	25
kein Harz	971	96,5
Foral 85-E	696	81
Kristalex F100	769	83
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung I)	790	95,4
Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz (Formulierung II)	843	96,5
Reactol AC11	1.035	78,3
Reactol AC18	698	88,5
Reactol OS65	2.478	90,7

[0197] Für die Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze wurde nur eine ungenügende Abnahme des MVTR im Vergleich zum acrylischen Copolymer acResin® alleine beobachtet. Im Falle des Acrylharzes Reactol® AC11 und des Acrylharzes Reactol® OS65 wurde eine signifikante Zunahme beobachtet. Im Falle des Acrylharzes Reactol® OS65 war der MVTR sogar zweimal so hoch als wie für die anderen Filme, so dass dies anzeigt, dass die Styrol-Acrylat-Chemie modifiziert werden kann, um den MVTR in einer kontrollierten Weise zu beeinflussen.

[0198] Die Fogging-Daten bei 25 mL/cm^2 zeigten deutlich, dass die Ergebnisse für die Styrol-Acrylat-Klebrigmacher der Formulierung I und II viel besser waren als für die konventionellen Klebrigmacher wie beispielsweise die Kolophoniumester Foral® 85-E und das aromatische Harz Kristalex®. Die Kolophoniumester Foral® 85-E und die aromatischen Harze Kristalex® erhöhten das Fogging, während die Verwendung der erfindungsgemäßen Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharze nach Beispiel 1 kaum irgendwelche Unterschiede im Fogging-Verhalten im Vergleich zu dem acrylischen Copolymer acResin® 285 alleine zeigten. Die Reactol®-Klebrigmacherharze tendieren auch dazu, das Fogging zu erhöhen, was wiederum die Wirkung der Entfernung des Restmonomers zeigte. Im Falle des Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes der Formulierung I wurde nahezu keine Zunahme beobachtet.

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung umfassend mindestens ein Klebrigmacherharz und mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung, wobei besagtes Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst; wobei besagte strahlungshärtbare Zusammensetzung durch Einwirkung von Strahlung gehärtet werden kann.
2. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei besagtes aromatische Monomer mindestens eines ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch substituierten Aromaten.
3. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei besagtes aromatische Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alphamethylstyrol, Vinyltoluol, Indol, Methylindolen, Divinylbenzol, Dicyclopentadien und Methyl-dicyclopentadien.
4. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei besagtes Acrylatmonomer die allgemeine Formel: $R_1-CH=CR_2-COOR_3$ aufweist, wobei R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen und aromatischen Gruppen; wobei R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen und aromatischen Gruppen; und wobei R_3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen Gruppen, aromatischen Gruppen.
5. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei besagte aliphatische Gruppe 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome aufweist, oder wobei besagte aliphatische Gruppe ein bis zwölf Kohlenstoffatome aufweist.
6. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei besagte aromatische Gruppe ungefähr 6 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome aufweist.
7. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei sowohl R_1 als auch R_2 des Acrylatmonomers Wasserstoff sind.
8. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei besagtes Acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethyl-metacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Laurylmethacrylat, Laurylacrylat, Tridecylacrylat, Tridecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Alkylcrotonat, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Dioctylmaleat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acetoacetoxyethylacrylat, Acetoacetoxypropylmethacrylat, Acetoacetoxypropylacrylat, Diacetoneacrylamid, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, 2-Methoxyacrylat, 2-Methoxymethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Caprolactonacrylat, Caprolactonmethacrylat, Polypropylenglycolmonoacrylat, Polypropylenglycolmonomethacrylat, Polyethylenglycol(400)acrylat, Polypropylenglycol(400)methacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Natrium-1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonat, Arcylnitril, und Mischungen davon,
9. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei besagtes Acrylatmonomer bis zu ungefähr 20 Kohlenstoffatomen aufweist.
10. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei besagtes Acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylme-

thacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, und Mischungen davon.

11. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei besagtes Acrylatmonomer Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat ist.

12. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei besagtes Acrylatmonomer mindestens eine funktionelle Gruppe enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxygruppe, cycloaliphatische Gruppe, Säuregruppe, Epoxidgruppe, Amidgruppe, Acrylnitrilgruppe und Acrylatgruppe.

13. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei besagtes Klebrigmacherharz hergestellt wird durch ein radikalkatalysiertes Polymerisationsverfahren unter Verwendung mindestens eines Initiators.

14. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 13, wobei besagter Initiator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Diacylperoxiden, Dialkylperoxidicarbonaten, tert.-Alkylperoxyestern, Di-tert.-alkylperoxiden, tert.-Alkylhydroperoxiden, Ketonperoxiden, und Mischungen davon.

15. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei besagtes Klebrigmacherharz eine niedrige Restmonomerkonzentration aufweist.

16. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei besagtes Klebrigmacherharz hergestellt wird durch ein Verfahren, welches umfasst: Inkontaktbringen eines Klebrigmacherharz-Produktstroms mit mindestens einem Träger bei einer Temperatur, welche ausreicht, einen Teil der Restmonomeren zu entfernen, wobei ein Klebrigmacherharz hergestellt wird, das eine niedrige Restmonomerkonzentration aufweist.

17. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei besagtes Klebrigmacherharz, welches eine niedrige Restmonomerkonzentration aufweist, nicht in signifikanter Weise die Transportgeschwindigkeit des Feuchtigkeitsdampfes der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung erniedrigt.

18. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 17, wobei besagtes Klebrigmacherharz die Transportgeschwindigkeit des Feuchtigkeitsdampfes der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung nicht um mehr als 25 % erniedrigt.

19. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei die Transportgeschwindigkeit des Feuchtigkeitsdampfes der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung die gleiche ist oder erhöht ist bezüglich besagter strahlungshärtbaren Zusammensetzung alleine.

20. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei die Transportgeschwindigkeit des Feuchtigkeitsdampfes der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung von ungefähr 200 bis ungefähr 3.000 reicht, oder wobei die Transportgeschwindigkeit des Feuchtigkeitsdampfes der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung von ungefähr 500 bis 1.500 reicht.

21. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei besagte Restmonomerkonzentration des besagten Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 600 Gewichts-ppm bezogen auf das Gewicht des besagten Klebrigmacherharzes beträgt.

22. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei besagte Restmonomerkonzentration des besagten Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 300 Gewichts-ppm bezogen auf das Gewicht des besagten Klebrigmacherharzes beträgt.

23. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei besagte Restmonomerkonzentration des besagten Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 200 ppm aromatisches Monomer bezogen auf das Gewicht des besagten Klebrigmacherharzes und weniger als ungefähr 400 ppm Acrylmonomer beträgt.

24. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 23, wobei besagte Restmonomerkonzentration des besagten Klebrigmacherharzes weniger als ungefähr 100 Gewichts-ppm aromatisches Mono-

mer und weniger als ungefähr 150 Gewichts-ppm Acrylmonomer beträgt.

25. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei besagtes Klebrigmacherharz, welches eine niedrige Restmonomerkonzentration aufweist, einen Restlösungsmittelgehalt von weniger als ungefähr 500 Gewichts-ppm bezogen auf das Gewicht des besagten Klebrigmacherharzes aufweist.

26. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25, wobei die Menge der sich wiederholenden aromatischen Monomereinheiten im Klebrigmacherharz von ungefähr 20 % bis ungefähr 70 % reicht, basierend auf der Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz, oder wobei die Menge der sich wiederholenden Acrylatmonomereinheiten in besagtem Klebrigmacherharz von ungefähr 30 % bis ungefähr 80 % reicht, basierend auf der Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz.

27. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei besagtes Klebrigmacherharz einen Ring- und Kugelerweichungspunkt aufweist, der von flüssig bei Raumtemperatur bis ungefähr 180 °C reicht.

28. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 27, wobei besagte Säurezahl des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 0 bis ungefähr 300 mg KOH/g Harz reicht.

29. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei besagte Hydroxylzahl des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 0 bis ungefähr 300 reicht.

30. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 29, wobei der MMAP-Trübungspunkt des besagten Klebrigmacherharzes weniger als 50 °C beträgt.

31. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 30, wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 1.500 bis ungefähr 7.000 Dalton reicht, oder wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 2.000 bis 4.000 Dalton reicht.

32. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) des Klebrigmacherharzes von ungefähr 2.000 bis ungefähr 25.000 Dalton reicht, oder wobei das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) des Klebrigmacherharzes von ungefähr 3.000 bis 10.000 reicht.

33. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei das Z-Mittel des Molekulargewichts (M_z) des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 3.000 bis ungefähr 75.000 Dalton reicht, oder wobei das Z-Mittel des Molekulargewichts (M_z) des besagten Klebrigmacherharzes von 5.000 bis 20.000 reicht.

34. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 33, wobei die Farbe nach Gardner des besagten Klebrigmacherharzes weniger als 5 beträgt.

35. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 34, wobei besagtes Klebrigmacherharz eine Aromatizität von 45 % oder höher und eine Säurezahl von 100 mg KOH/g Harz oder niedriger aufweist, oder wobei besagtes Klebrigmacherharz einen Erweichungspunkt von 80 °C oder höher aufweist.

36. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 35, wobei besagtes Klebrigmacherharz sich wiederholende Einheiten von mindestens einem Monomer ausgewählt aus Styrol, Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat umfasst.

37. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 36, wobei die Menge der sich wiederholenden Styroleinheiten von 0 % bis 100 % reicht bezogen auf die Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz.

38. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 37, wobei die Menge an Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat von 0 % bis 100 % reicht bezogen auf die Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten im Klebrigmacherharz.

39. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 36, wobei die Menge der sich wiederholenden Styroleinheiten von ungefähr 20 % bis ungefähr 70 % reicht bezogen auf die Gesamtmenge der sich wiederholenden Monomereinheiten in besagtem Klebriigmacherharz, und wobei die kombinierte Menge von sich wiederholenden Acrylsäureeinheiten und sich wiederholenden 2-Ethylhexylacrylateinheiten von ungefähr 30 % bis ungefähr 80 % reicht.

40. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 39, wobei besagte strahlungshärtbare Zusammensetzung mindestens eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylzusammensetzungen, Epoxiden, Urethanen, Hybridzusammensetzungen, Isoprenzusammensetzungen und Styrol-Blockcopolymere.

41. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 40, wobei besagte Acrylzusammensetzungen ausgewählt sind aus Acrylmonomeren, Acryl oligomeren und Acryl polymeren.

42. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 41, wobei besagtes Acrylmonomer mindestens eines ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isobornylacrylat, isobornylmethacrylat, und Mischungen davon.

43. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 41, wobei besagte Acryl oligomere mindestens eine sich wiederholende Einheit umfassen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, und Mischungen davon.

44. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 41, wobei besagte Acrylpolymere sowohl Homopolymere, Copolymere und Terpolymere umfassen, hergestellt aus mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Heptylacrylat, n-Heptylmethacrylat, 2-Methylheptyl(meth)acrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Laurylmethacrylat, Laurylacrylat, Tridecylacrylat, Tridecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl-methacrylat, Glycidylmethacrylat, Alkylcrotonate, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Dioctylmaleat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acetoacetoxyethylacrylat, Acetoacetoxypropylmethacrylat, Acetoacetoxypropylacrylat, Diacetoneacrylamid, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Isodecylacrylat, 2-Methoxyacrylat, 2-Methoxymethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Caprolactonacrylat, Caprolactonmethacrylat, Polypropylenglycolmonoacrylat, Polypropylenglycolmonomethacrylat, Polyethylenglycol(400)acrylat, Polypropylenglycol(400)methacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Natrium-1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonat, Acrylnitril, und Mischungen davon.

45. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 41, wobei besagte Acrylpolymere sich wiederholende Einheiten umfassen aus Acrylmonomeren und mindestens einem polaren copolymerisierbaren Monomer.

46. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 45, wobei besagtes polares copolymerisierbare Monomer mindestens eines ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyanoalkylacrylaten, Acrylamiden, substituierten Acrylamiden, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Vinylchlorid, Viny-

lidenchlorid, Diallylphthalat, und Mischungen davon.

47. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 46, wobei besagte strahlungshärtbare Acrylpolymer ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylcopolymeren, acrylierten Polyethern, acylierten Polyester-basierenden Polyurethanen, methacylierten Polyestern und acylierten Epoxiden.

48. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 47, wobei besagtes strahlungshärtbare Acrylpolymer ein im ultravioletten Licht reaktives, lösungsmittelfreies Acrylcopolymer mit einer Tg von weniger als oder gleich ungefähr $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder niedriger und einer Viskosität von weniger als oder gleich ungefähr $24.000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist.

49. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 48, wobei die Mengen des besagten Klebrigmacherharzes von ungefähr 0,1 % bis ungefähr 50 % reichen bezogen auf das Gewicht der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung.

50. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 49, wobei die Mengen an Klebrigmacherharz von 0,1 % bis 25 % reichen bezogen auf das Gewicht der strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung.

51. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 50, weiter umfassend mindestens einen Photoinitiator und/oder weiter umfassend mindestens einen Vernetzer.

52. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 51, weiter umfassend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verstärkern, Feuerhemmern, Schaumbildnern, konventionellen Klebrigmachern, Weichmachern, Ölen, Antioxidantien, Polymeren, härtbaren/reaktiven Monomeren, Vernetzern, Füllstoffen und Pigmenten.

53. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung umfassend mindestens ein Klebrigmacherharz, mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung und mindestens ein Substrat; wobei besagtes Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst; wobei besagte strahlungshärtbare Zusammensetzung Strahlung ausgesetzt wird.

54. Strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 53, wobei besagte Strahlung ausgewählt ist aus ultraviolettem Licht, Elektronenstrahlen, Gammastrahlen und Röntgenstrahlen.

55. Verfahren zur Herstellung einer strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung, wobei besagtes Verfahren das Bereitstellen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung umfasst, wobei besagtes Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst.

56. Verfahren zur Herstellung einer strahlungshärtenden Klebstoffzusammensetzung, wobei besagtes Verfahren umfasst: 1) Bereitstellen mindestens eines Klebrigmacherharzes und mindestens einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung, um eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen, 2) Inkontaktbringen der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung mit mindestens einem Substrat, und 3) Belichten der besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung mit Strahlung in einer Menge, welche ausreicht, besagte strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen; wobei besagtes Klebrigmacherharz sich wiederholende Monomereinheiten aus mindestens einem aromatischen Monomer und mindestens einem Acrylatmonomer umfasst.

57. Verfahren nach Anspruch 56, wobei besagte Strahlung ausgewählt ist aus ultraviolettem Licht, Elektronenstrahlen, Gammastrahlen und Röntgenstrahlen.

58. Verfahren nach Anspruch 57, wobei besagte Strahlung ultraviolettes Licht ist, das eine wirksame ultraviolette Wellenlänge aufweist, die von ungefähr 100 nm bis ungefähr 400 nm reicht, oder wobei besagte Strahlung eine Elektronenstrahlung ist in einer Menge, die von ungefähr 1 Megarad (Mrad) bis ungefähr 30 Mrad reicht.

59. Verfahren nach Anspruch 56, wobei besagtes Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

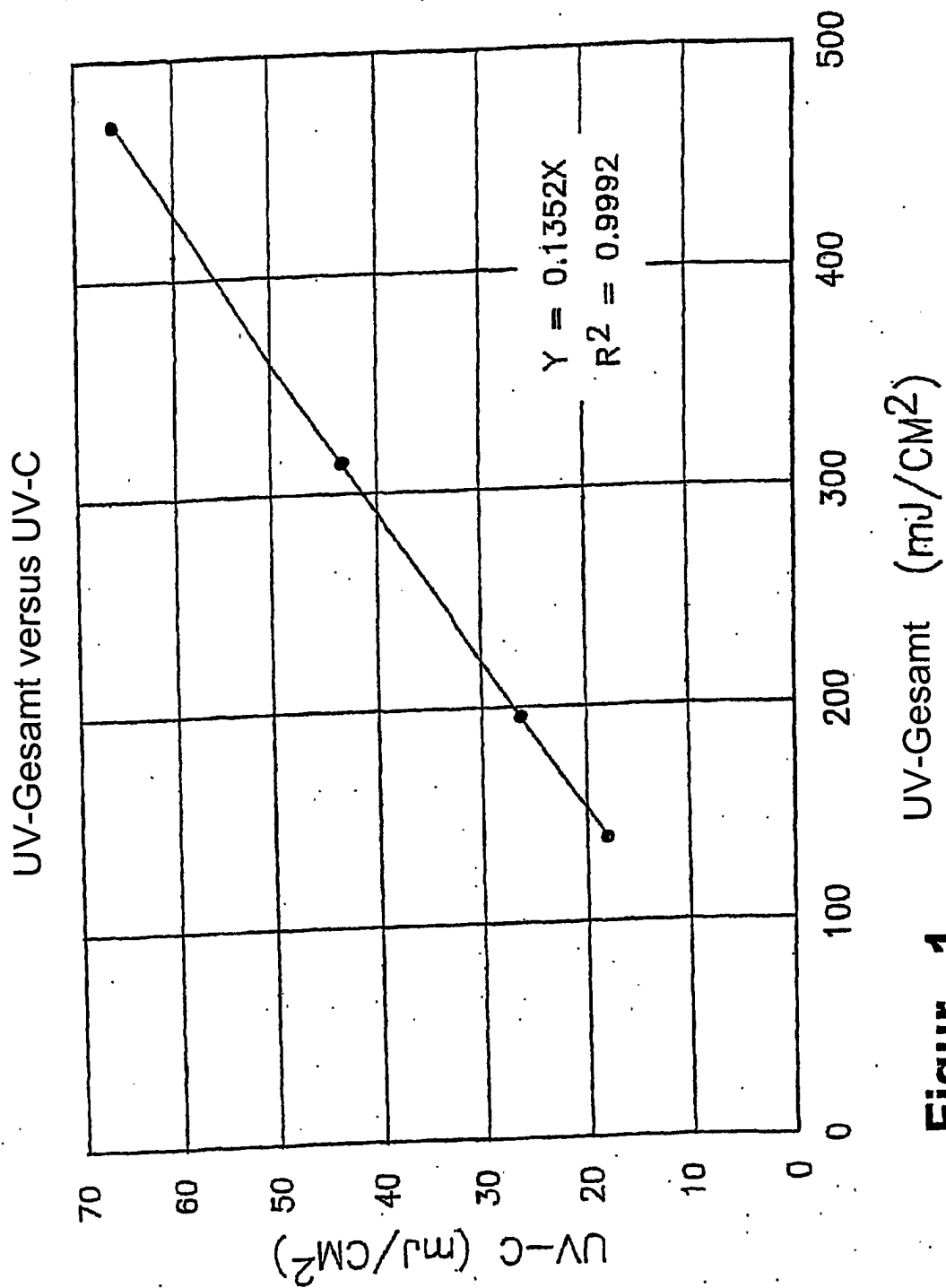
Polyethylenterephthalat, biaxial gestrecktem Polypropylen, Webwaren, Vliesstoffen, Metallen, Metallfolien, Papier, Glas, Keramiken und Verbundmaterialien umfassend Lamine von einem oder mehreren dieser Materialien.

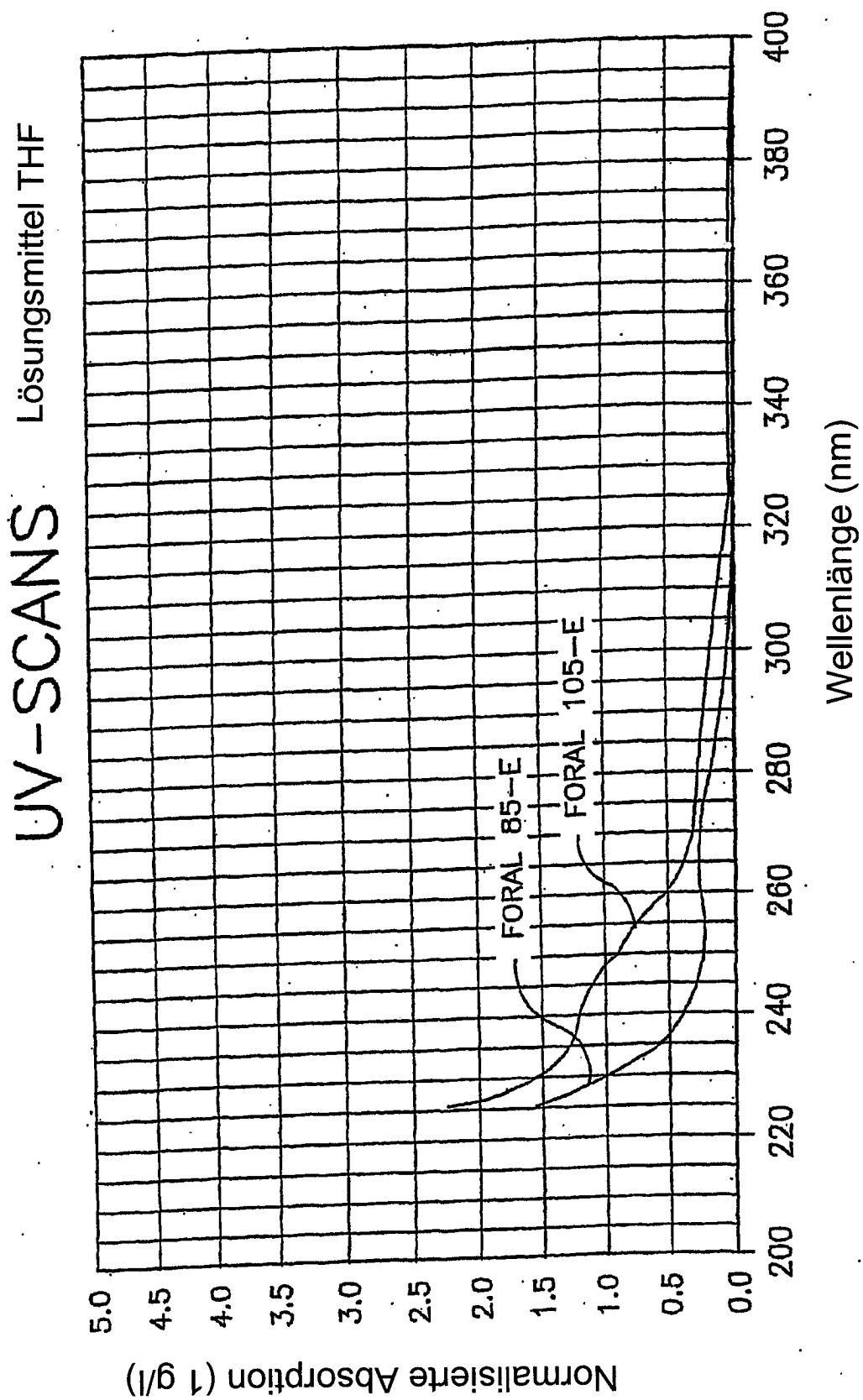
60. Verfahren zur Herstellung einer UV-härtenden Klebstoffzusammensetzung, wobei besagtes Verfahren umfasst: 1) Inkontaktbringen eines Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharzes und eines Acrylcopolymeren, um eine UV-härtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen; wobei besagtes Styrol-Acrylat-Klebrigmacherharz sich wiederholende Einheiten von Styrol, Acrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat umfasst, 2) Inkontaktbringen der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung mit mindestens einem Substrat, und 3) Belichten der UV-härtbaren Klebstoffzusammensetzung mit UV-Licht, welches eine Wellenlänge in einem Bereich von ungefähr 220 nm bis ungefähr 280 nm aufweist, um besagte UV-härtende Klebstoffzusammensetzung herzustellen.

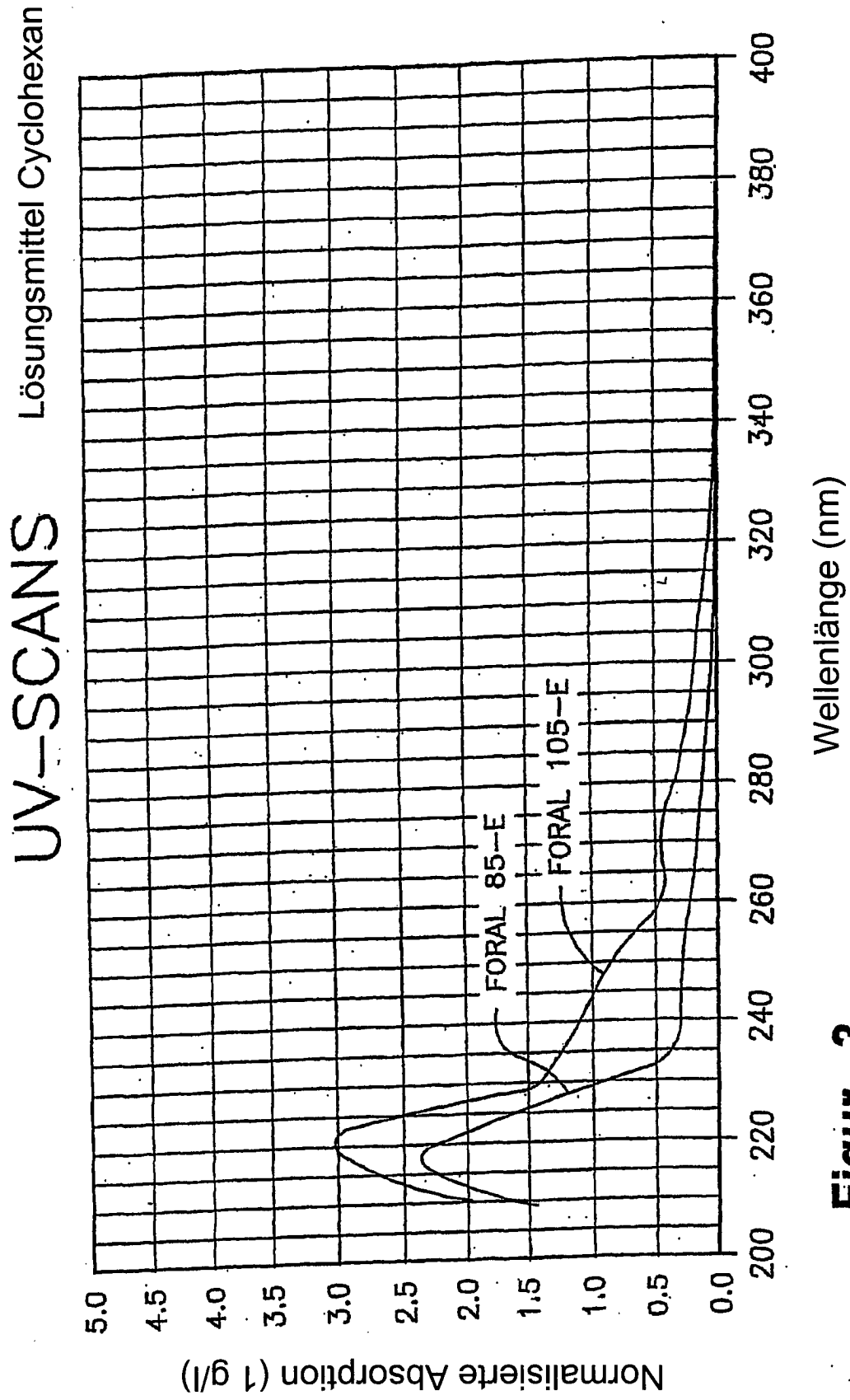
61. Verfahren zur Herstellung einer strahlungshärtenden Klebstoffzusammensetzung, wobei besagtes Verfahren umfasst: 1) Inkontaktbringen mindestens eines strahlungshärtbaren Acrylmonomeren oder -oligomeren, mindestens eines Photoinitiators und gegebenenfalls eines Thixotropiermittels, um eine Mischung herzustellen, 2) Polymerisieren der besagten Mischung bis zu einer Viskosität, welche ausreicht, einen als Beschichtung verwendbaren Sirup herzustellen, 3) Mischen mindestens eines Klebrigmacherharzes mit besagtem als Beschichtung verwendbaren Sirup, um besagte strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung herzustellen, und 4) gegebenenfalls Hinzufügen eines zusätzlichen Photoinitiators zur besagten strahlungshärtbaren Klebstoffzusammensetzung, 5) Beschichten mindestens eines Substrats mit besagter strahlungshärtbaren Mischung, um ein beschichtetes Substrat zu erzeugen; und 6) Belichten des besagten beschichteten Substrats mit Strahlung in einer Inertatmosphäre.

62. Artikel umfassend eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 52, oder umfassend eine strahlungshärtbare Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 53 oder 54.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

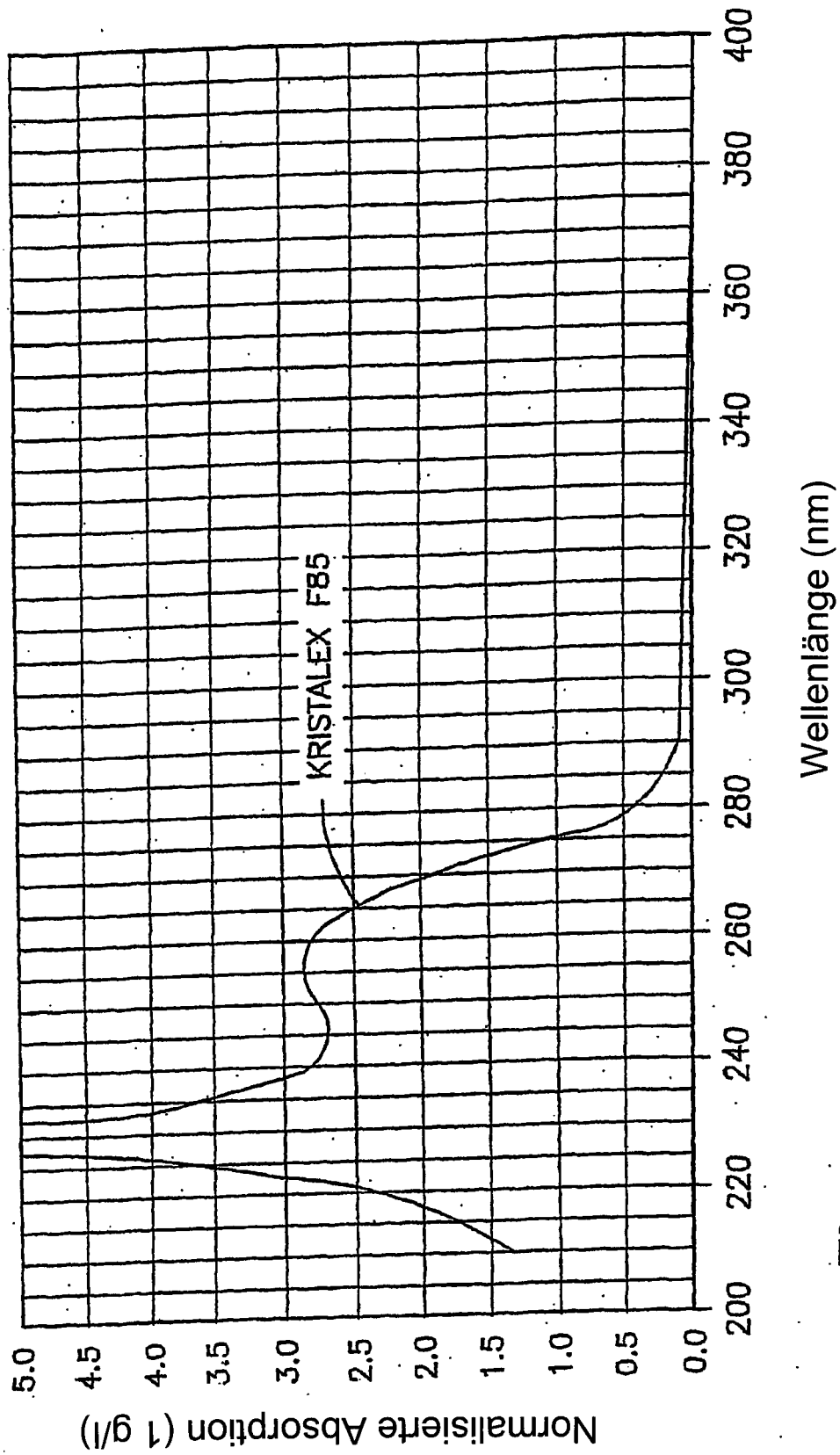
**Figur 1**

**Figur 2**

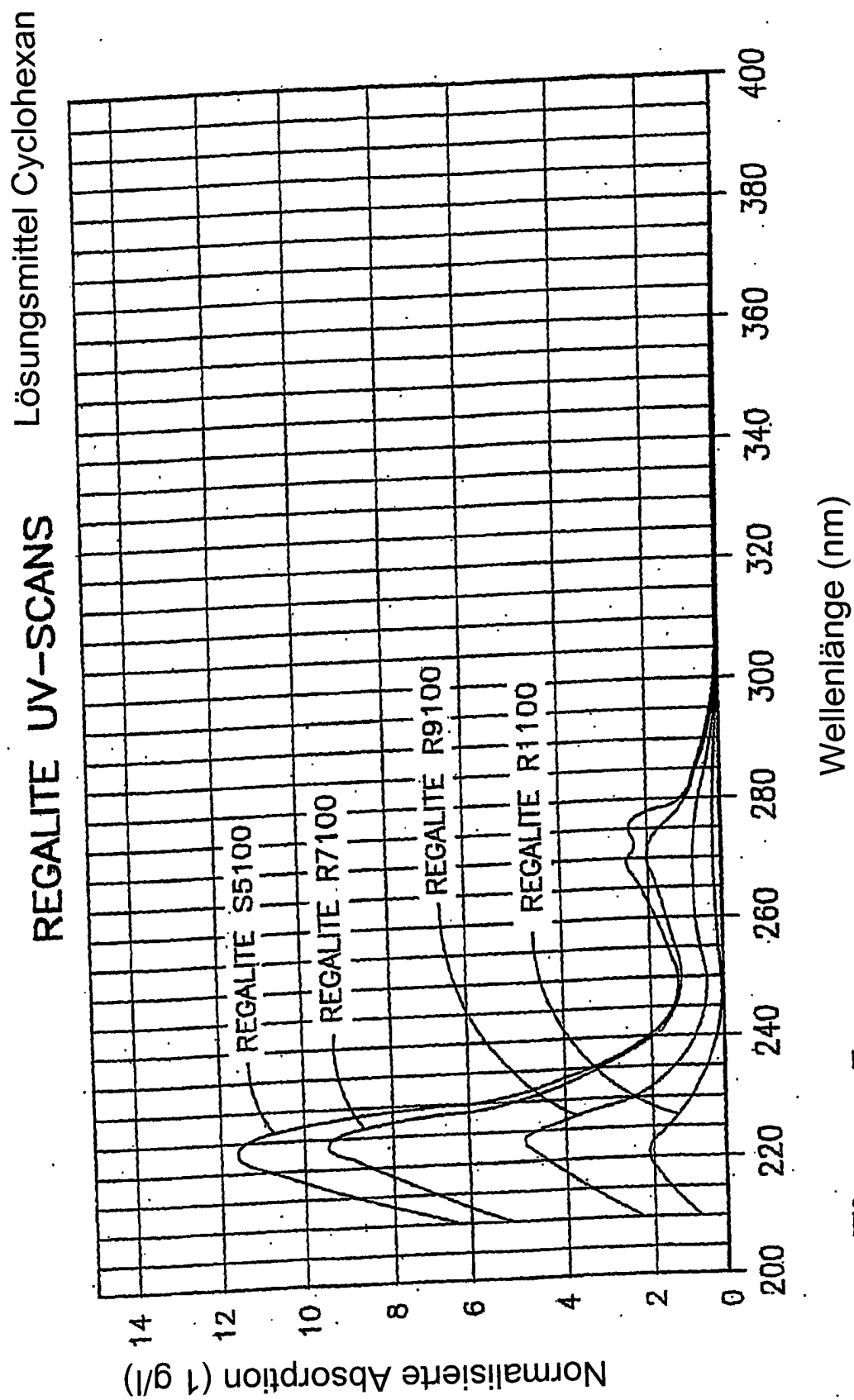


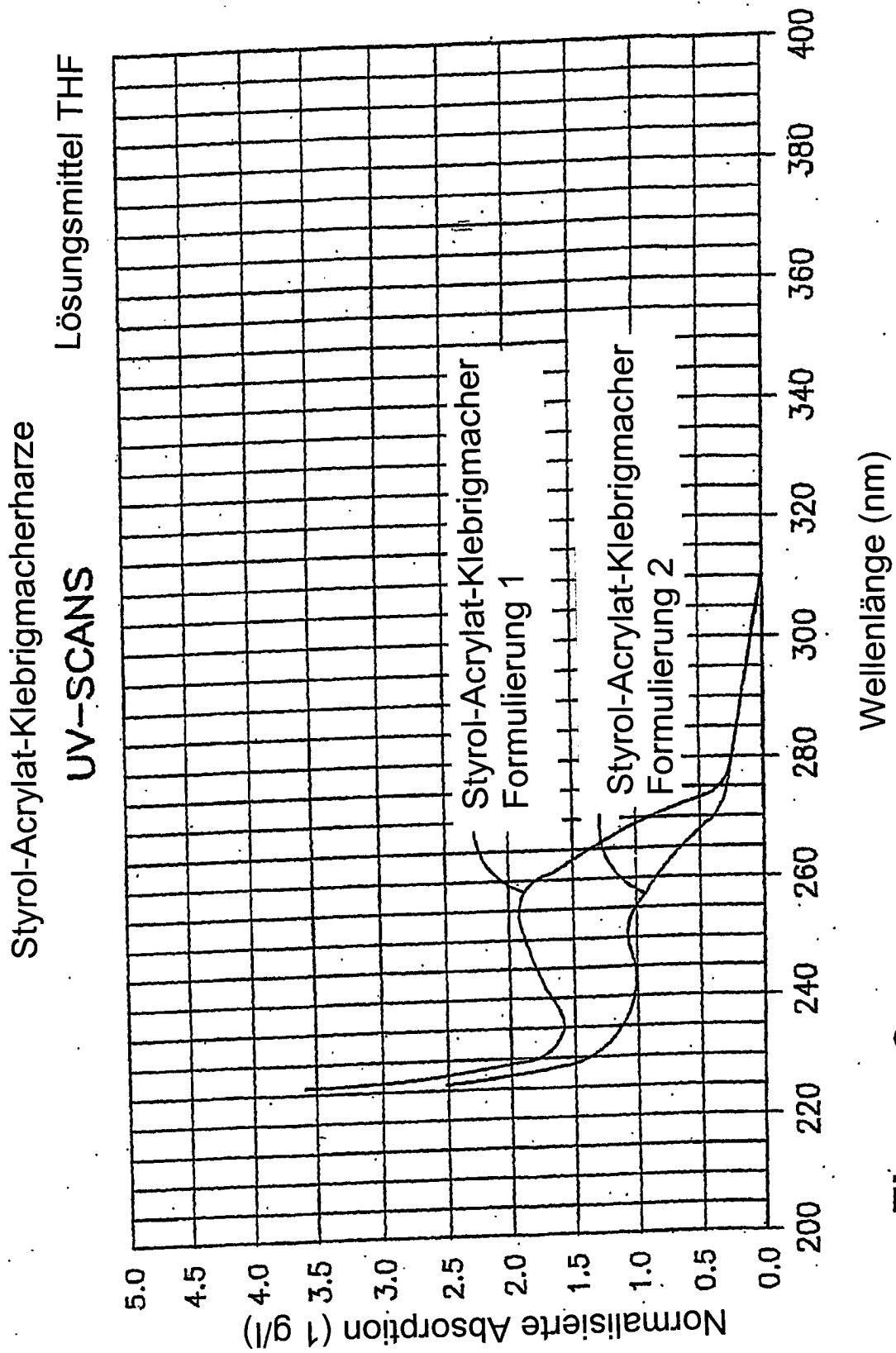
Figur 3

KRISTALEX UV-SCANS Lösungsmittel Cyclohexan



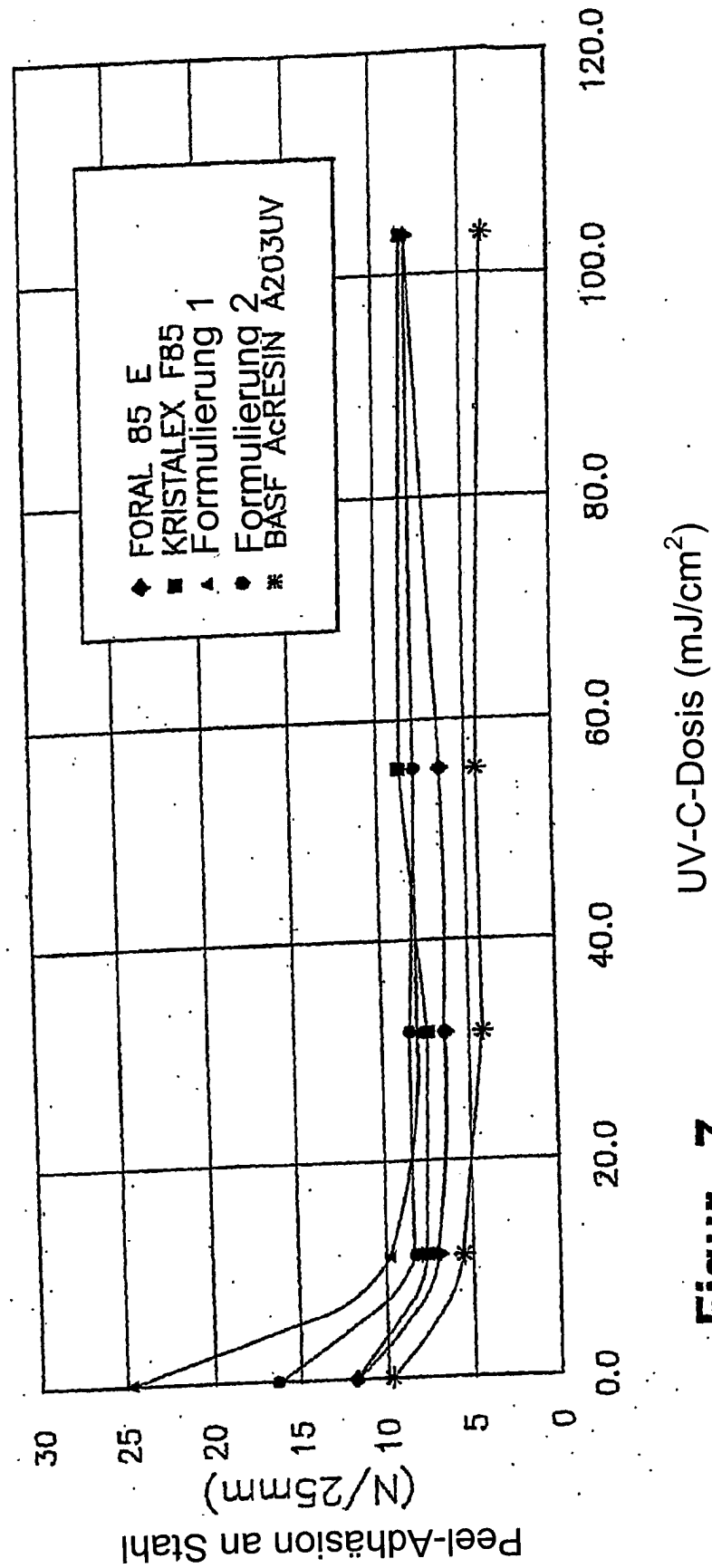
Figur 4

**Figur 5**

**Figur 6**

Peel-Adhäsion versus UV-Dosis

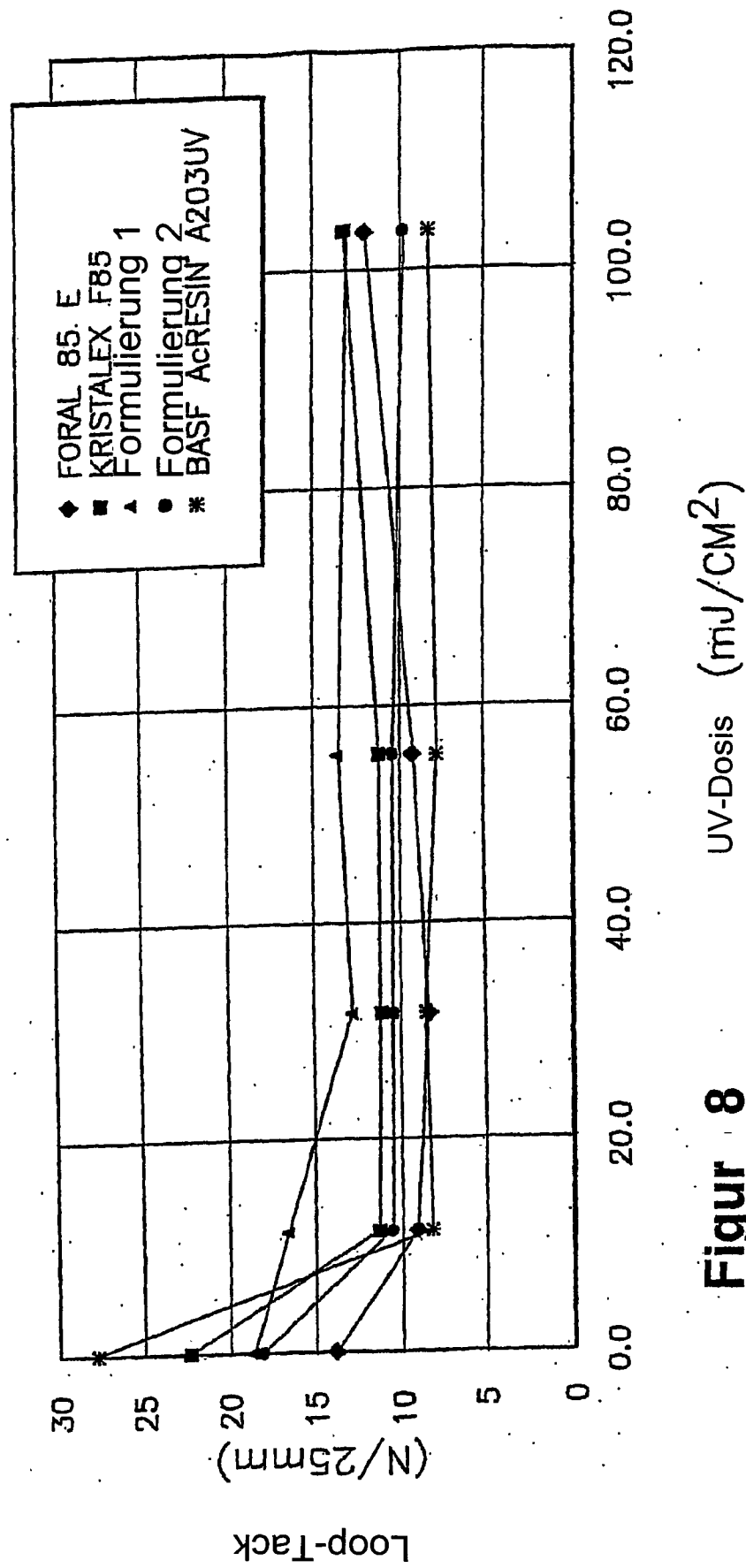
AcResin A203UV / Harz = 80 / 20



Figur 7

Loop-Tack versus UV-Dosis

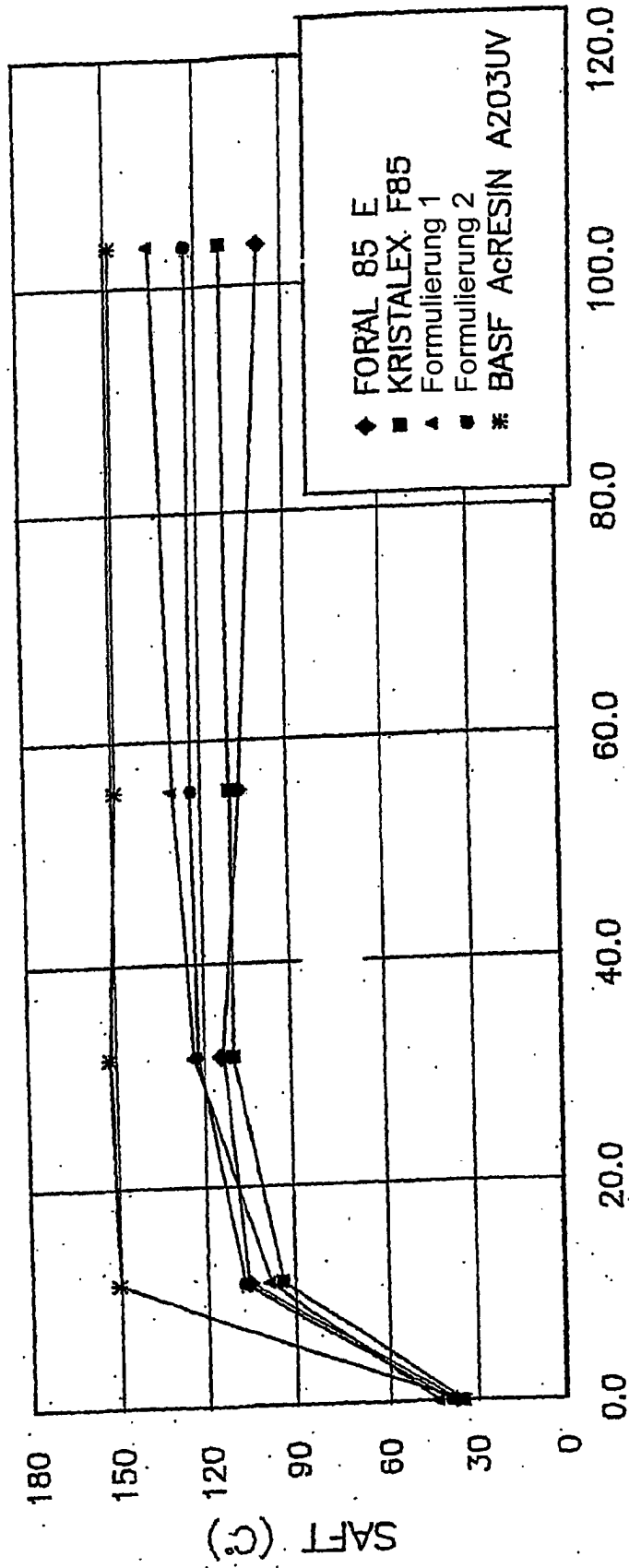
AcResin A203UV / Harz = 80 / 20



Figur 8

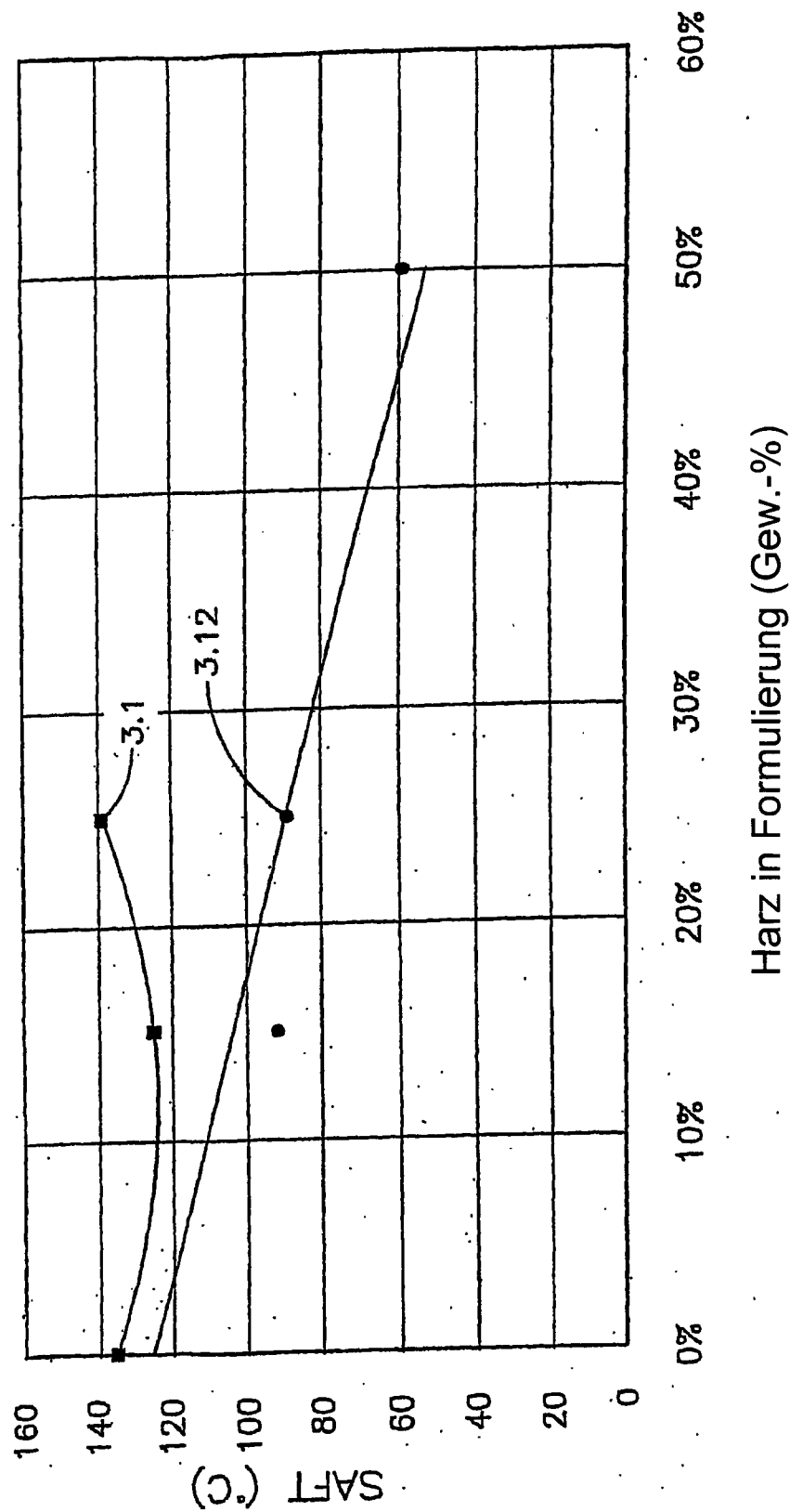
SAFT versus UV-Dosis

AcResin A203UV / Harz = 80 / 20



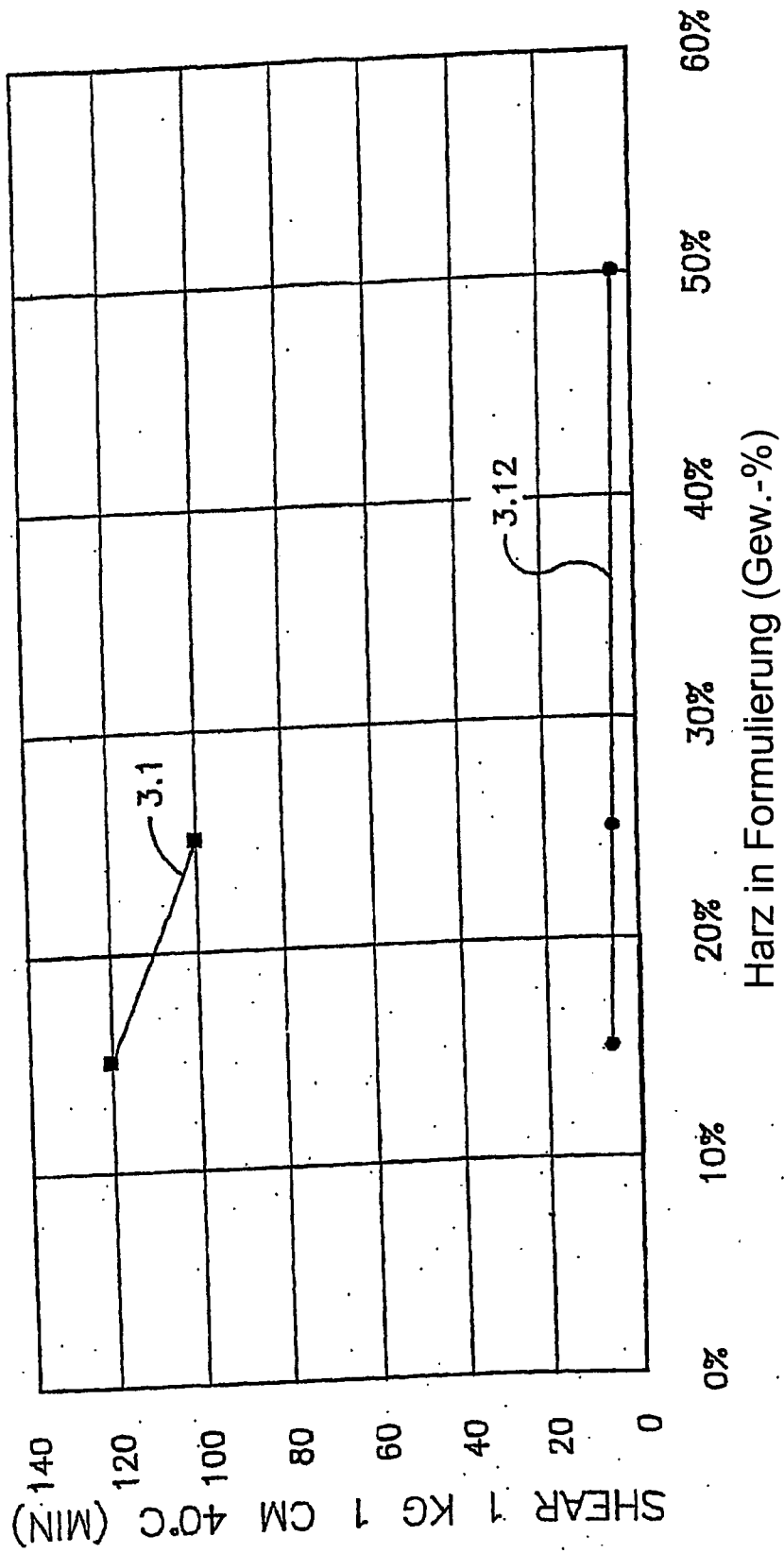
Figur 9 UV-C-Dosis (mJ/cm²)

SAFT in Abhängigkeit vom Verhältnis
Klebrigmacherharz / acrylische Zusammensetzung



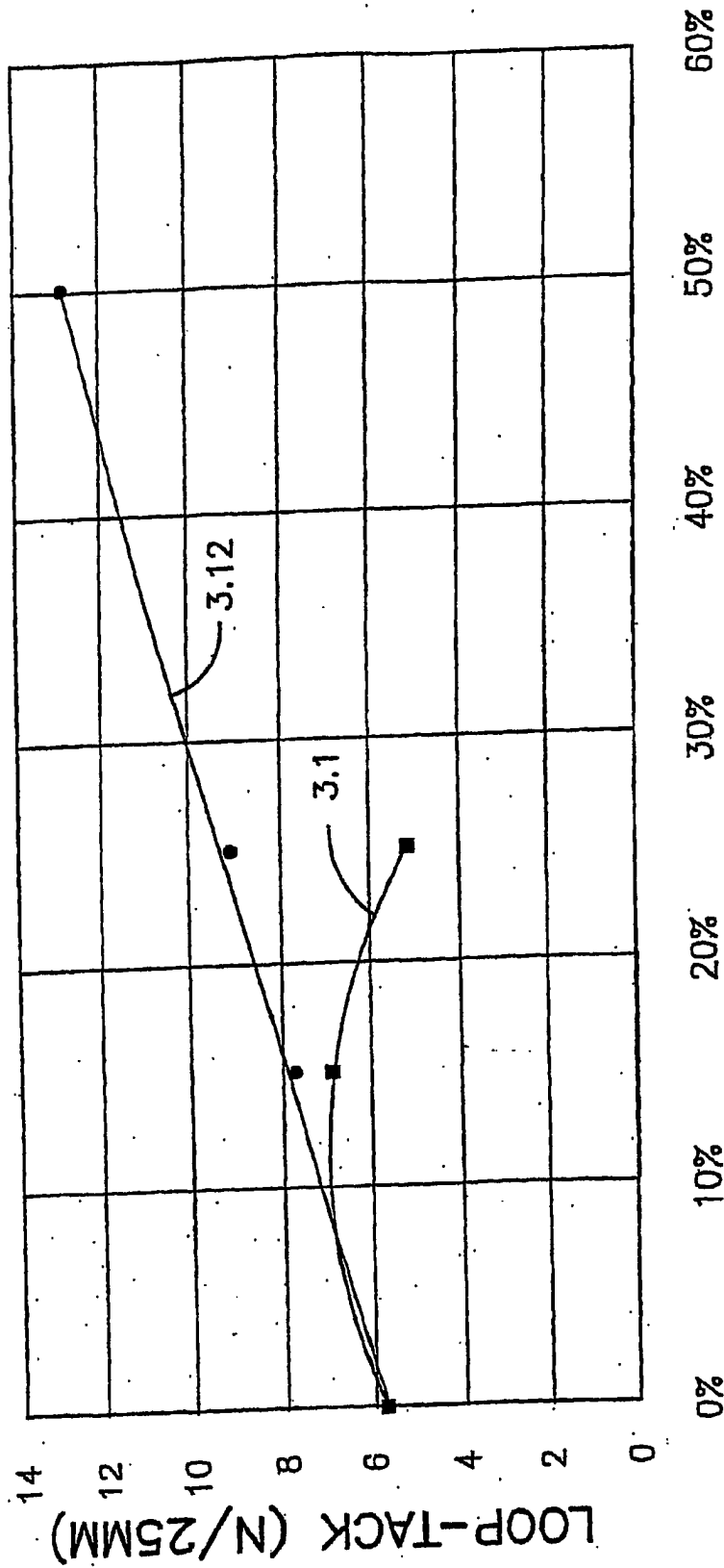
Figur 10

Shear in Abhängigkeit vom Verhältnis
Klebrigmacherharz / acrylische Zusammensetzung



Figur 11

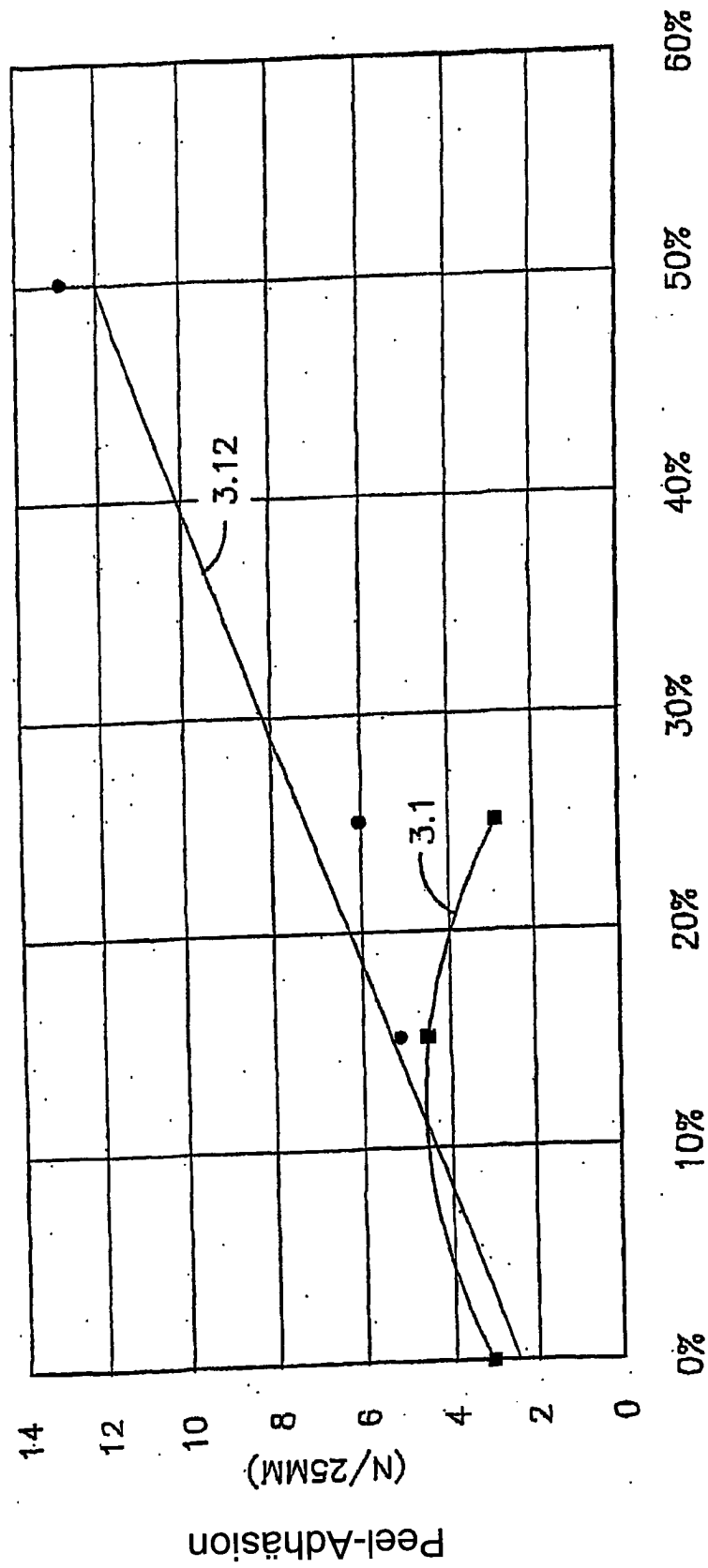
Loop-Tack in Abhängigkeit vom Verhältnis
Klebrigmacherharz / acrylische Zusammensetzung



Harz in Formulierung (Gew.-%)

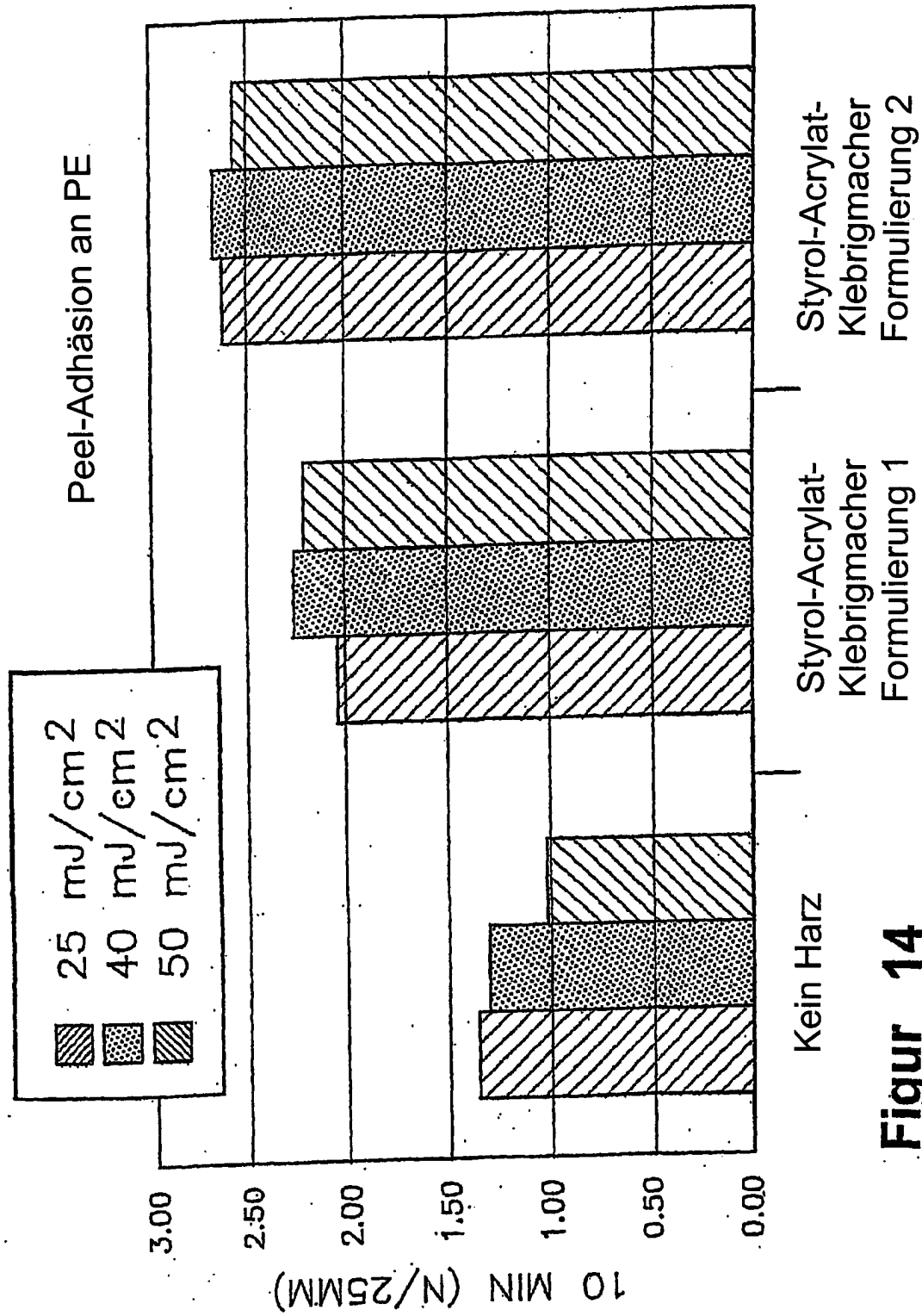
Figur 12

Peel-Adhäsion in Abhängigkeit vom Verhältnis
Klebrigmacherharz / acrylische Zusammensetzung

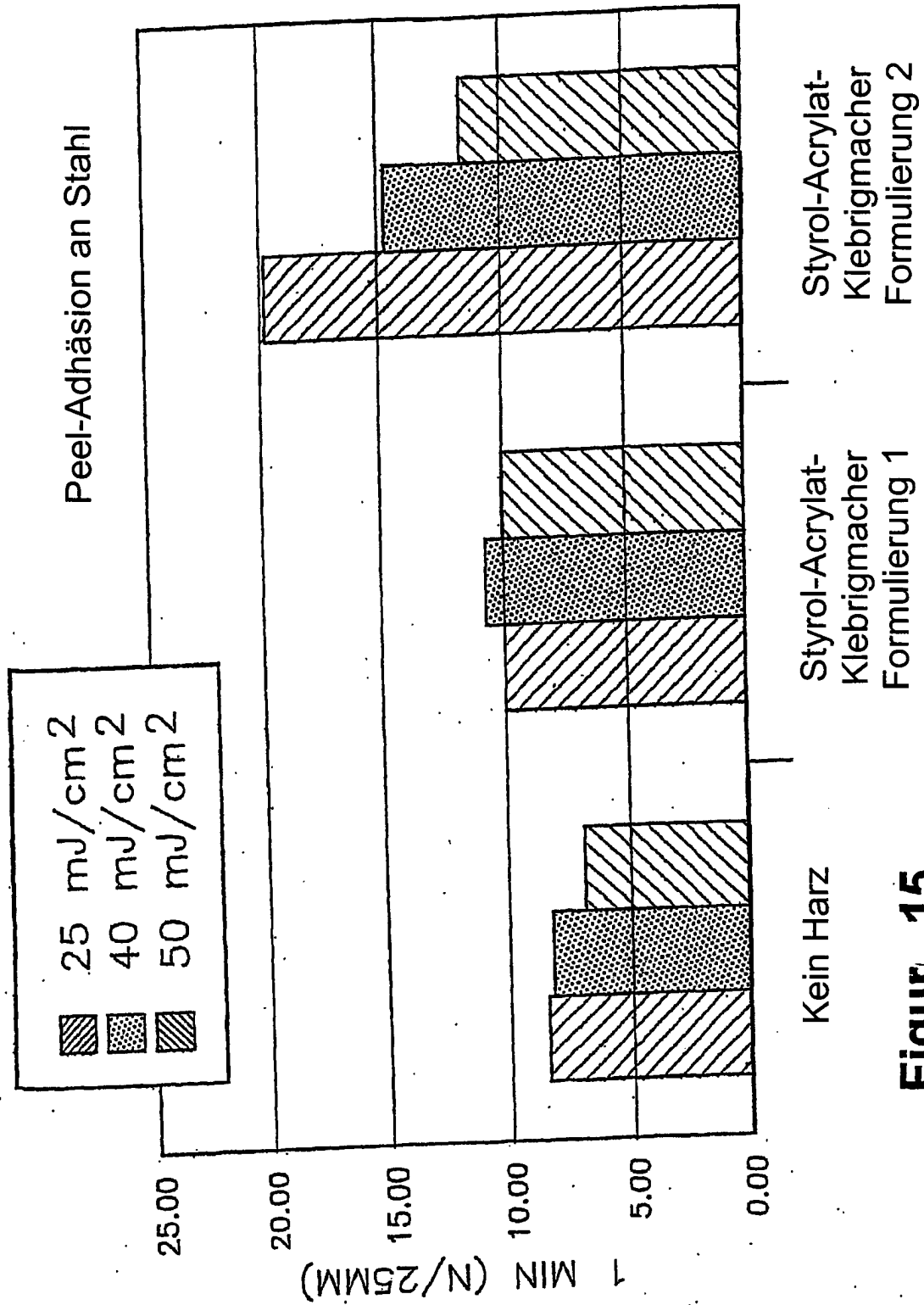


Harz in Formulierung (Gew.-%)

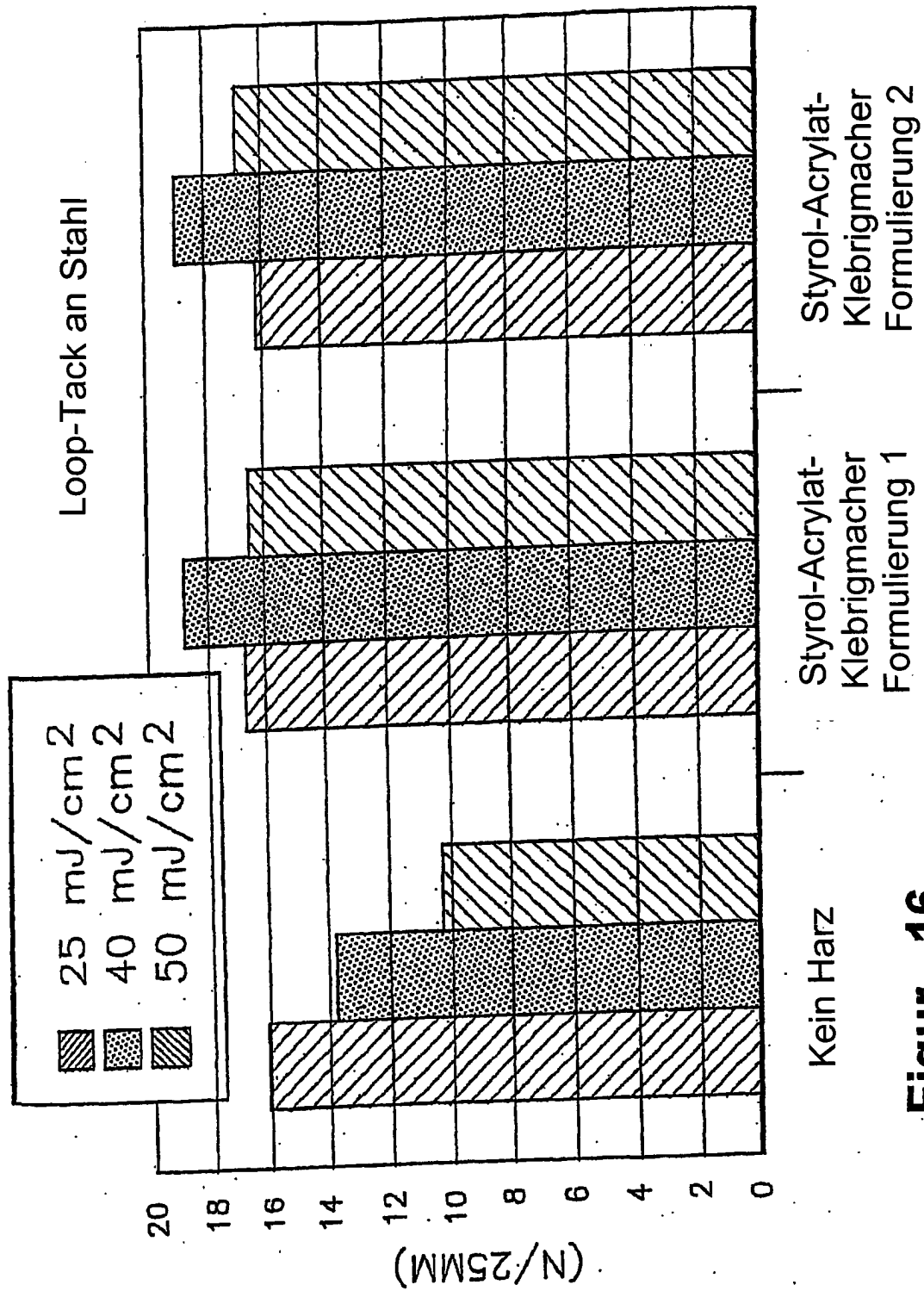
Figur 13



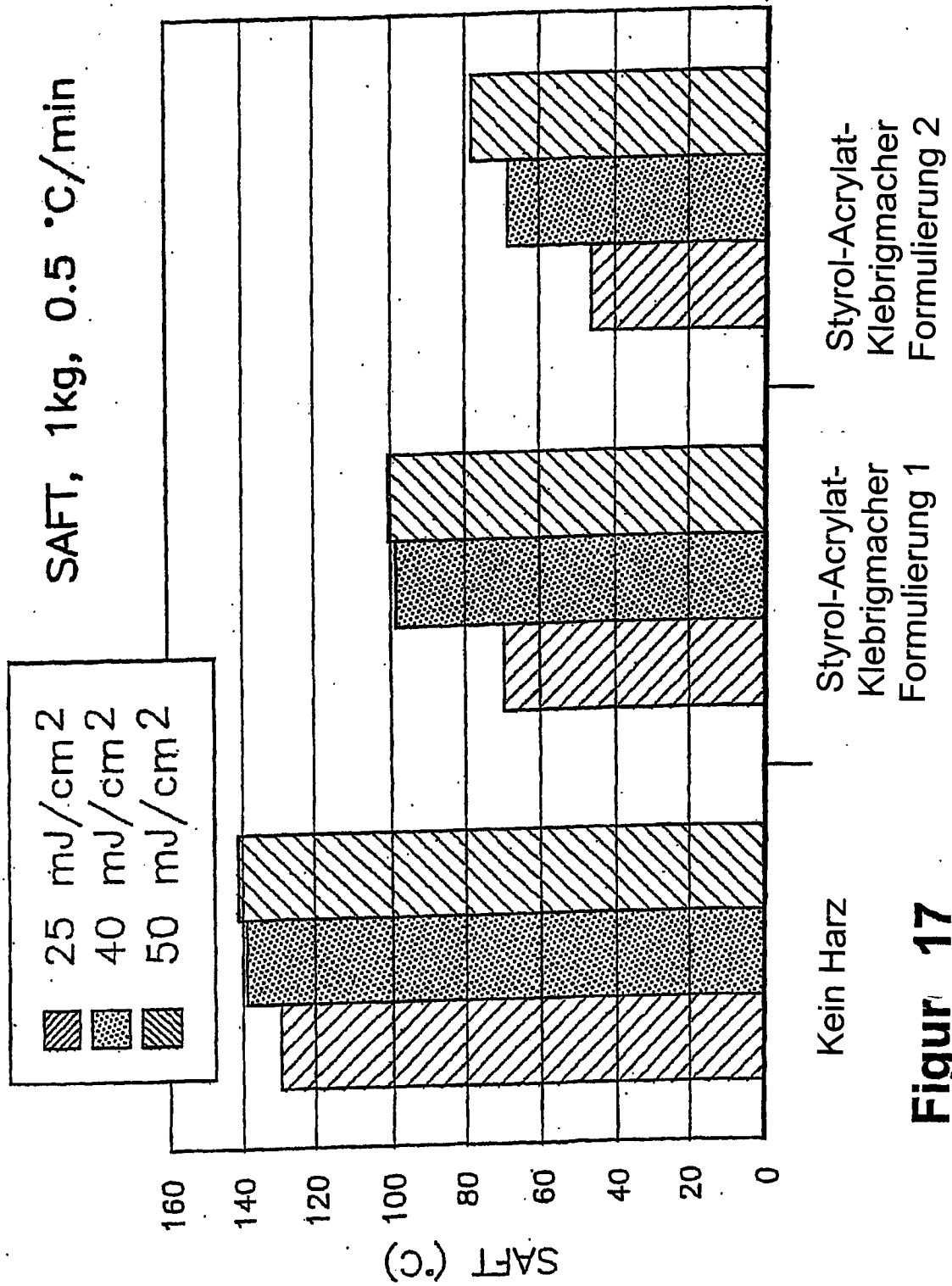
Figur 14



Figur 15



Figur 16



Figur 17