

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2010 (07.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/112505 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 68/02 (2006.01) **C09J 133/08** (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01) **C08F 220/06** (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) **C08F 220/30** (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/054202

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2010 (30.03.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09157168.7 2. April 2009 (02.04.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEISKOPF, Verena** [DE/DE]; Römerstr. 24, 67583 Guntersblum (DE). **WINDLIN, Franz Niklaus** [CH/DE]; Keplerstraße 15, 69120 Heidelberg (DE). **WINSEL, Harald** [DE/DE]; Hahnenweg 5a, 67251 Freinsheim (DE). **RUCKPAUL, Markus** [DE/DE]; Kriemhildstr. 23, 69469 Weinheim (DE). **WULFF, Dirk** [DE/DE]; Danziger Straße 16, 67105 Schifferstadt (DE). **DÜSTERWALD, Uwe** [DE/DE]; Waldstr.19, 66851 Queidersbach (DE). **LICHT, Ulrike** [DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLUTIONS OF RADIATION-SENSITIVE, RADICALLY POLYMERIZABLE ORGANIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGEN VON STRAHLUNGSEMPFINDLICHEN, RADIKALISCH POLYMERISIERBAREN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing solutions of radiation-sensitive, radically polymerizable organic compounds, wherein a first starting compound that has an acid halide group and a second starting compound that has an alcoholic hydroxyl group are esterified with each other in a solvent or in a solvent mixture. The solvent is one or more ketones having a boiling point below 150°C at normal pressure (1 bar), or the solvent mixture is at least 50 wt% composed of said ketones. One of the two starting compounds has at least one radiation-sensitive group and the other of the two starting compounds has at least one ethylenically unsaturated, radically polymerizable group. The invention further relates to corresponding solutions of radiation-sensitive, radically polymerizable organic compounds and to the use thereof to produce radiation cross-linking, radically copolymerized copolymers, in particular for hot-melt pressure-sensitive adhesives or aqueous polymer dispersions.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen, wobei eine erste Ausgangsverbindung, welche eine Säurehalogenidgruppe aufweist, und eine zweite Ausgangsverbindung, welche eine alkoholische Hydroxygruppe aufweist, miteinander in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch verestert werden. Bei dem Lösungsmittel handelt es sich um ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar) oder das Lösungsmittelgemisch besteht zu mindestens 50 Gew.% aus diesen Ketonen. Eine der beiden Ausgangsverbindungen weist mindestens eine strahlungsempfindliche Gruppe auf und die andere der beiden Ausgangsverbindungen weist mindestens eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe auf. Beschrieben werden auch entsprechende Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen und deren Verwendung zur Herstellung von strahlungsvernetzbaaren, radikalisch copolymerisierten Copolymeren, insbesondere für Schmelzhafklebstoffe oder wässrige Polymerdispersionen.

WO 2010/112505 A1

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen, wobei eine erste Ausgangsverbindung, welche eine Säurehalogenidgruppe aufweist, und eine zweite Ausgangsverbindung, welche eine alkoholische Hydroxygruppe aufweist, miteinander in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch aus niedrig siedenden Ketonen verestert werden. Die Erfindung betrifft auch entsprechende Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen und deren Verwendung zur Herstellung von strahlungshärtbaren Materialien, insbesondere strahlungsvernetzbaren radikalisch copolymerisierten Copolymeren, z.B. für Schmelzhaftklebstoffe oder wässrige Polymerdispersionen.

UV-vernetzbare Polyacrylate und ihre Verwendung für Schmelzhaftklebstoffe sind beschrieben in EP 377199 A, EP 655465 A und in EP 1213306 A. Die UV-vernetzbaren Polyacrylate enthalten einen durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebauten Fotoinitiator. Geeignete copolymerisierbare Fotoinitiatormonomere sind in der EP 377191 A beschrieben. Als Verknüpfung zwischen photoreaktivem Molekülteil und polymerisierbarem Molekülteil enthalten die Fotoinitiatormonomere eine Estergruppe, insbesondere eine Carbonatestergruppe. Zur Herstellung wird ein geeignetes Säurehalogenid mit einer geeigneten Hydroxyverbindung verestert. Die Veresterung erfolgt in Gegenwart eines vorzugsweise im Überschuss eingesetztenamins zum Abfangen der sich bildenden Säure unter Bildung eines Ammoniumhydrogenhalogenidsalzes. Amin und Ammoniumsalz müssen zuverlässig abgetrennt werden, da sie bei der nachfolgenden Copolymerisation und bei Verwendungen des Copolymerisats unerwünscht sind. So führen bereits sehr geringe Restmengen an Aminen zu Vergilbungen, was insbesondere die Anwendbarkeit als Klebstoff für durchsichtige Folien beeinträchtigt. Die Ammoniumsalze lassen sich am einfachsten mit Wasser auswaschen. Voraussetzung ist, dass sich zwischen dem Wasser und dem bei der Veresterungsreaktion eingesetzten organischen Lösungsmittel eine gute Phasentrennung ergibt. Sehr gut geeignet als Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol oder Xylole, weil sie eine gute Phasentrennung mit Wasser ausbilden. Überschüssige aromatische Kohlenwasserstoffe können außerdem in einfacher Weise recycelt und für nachfolgende Synthesen wiederverwendet werden, da die recycelten Lösungsmittel wasserfrei sind und eine Hydrolyse der Säurechloride nicht befürchtet werden muss. Ein weiterer Vorteil von höher siedenden Kohlenwasserstoffen wie z.B. Xylol liegt darin, dass überschüssige, niedrig siedende Amine wie z.B. Triethylamin in einfacher Weise destillativ abgetrennt werden können.

- Die an sich sehr gut als Lösungsmittel bei der Herstellung der Fotoinitiatormonomeren geeigneten aromatischen Kohlenwasserstoffe haben allerdings den Nachteil, dass Restmengen in den nachfolgend hergestellten Copolymerisaten und den daraus hergestellten Endprodukten, z.B. in Schmelzhaftklebstoffen verbleiben und in nicht unerheblichem Maß zum Gesamtgehalt restflüchtiger Anteile (VOC-Gehalt) beitragen. Für viele endverbrauchernahe Anwendungen ist aber ein möglichst geringer VOC-Gehalt erwünscht. So kann beispielsweise bei Anwendungen als Klebeband im Innenbereich von Automobilen, z.B. als Bänder zur Umwicklung von Kabelbäumen (Kabelwickelbänder) oder als doppelseitige Klebebänder zur Befestigung von Zerteilen, ein zu hoher VOC-Gehalt des Klebstoffes zum sogenannten Fogging führen, der Bildung eines unerwünschten Niederschlags auf Glasscheiben. Für manche Anwendungen, z.B. in Pflastern mit direktem Hautkontakt ist zudem eine völlige Freiheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen gewünscht.
- Auch bei vielen Anwendungen von strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen, z.B. bei der Härtung von Lack- und Harzüberzügen auf Papier, Metall oder Kunststoff oder bei der Trocknung von Druckfarben und Tinten ist ein möglichst geringer Gehalt an leichtflüchtigen Anteilen von großer Bedeutung. Derartige Anteile können die erzielbare Endhärte der Schicht beeinflussen oder es kann zu unerwünschten Farbveränderungen, z.B. Vergilbung kommen. Auch kann die Diffusion oder Migration aus der Beschichtung heraus in umgebende Materialien Probleme schaffen. Insbesondere wenn die Beschichtungen oder die diese umgebenden Materialien in Kontakt mit Lebensmitteln kommen ist ein möglichst geringer Gehalt bzw. die Freiheit von gesundheitlich bedenklichen Bestandteilen, z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wünschenswert.
- Es bestand daher die Aufgabe, ein alternatives Verfahren für die Herstellung von Estergruppen enthaltenden, radikalisch polymerisierbaren Fotoinitiatormonomeren zur Verfügung zu stellen, bei welchem nach Möglichkeit einerseits auf die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel verzichtet werden kann und andererseits die Abtrennbarkeit von Aminen und Ammoniumsalzen ähnlich zuverlässig möglich ist wie bei der Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit den Fotoinitiatormonomeren unmittelbar oder mittelbar hergestellte Endprodukte einen möglichst geringen VOC-Gehalt aufweisen.
- Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe gelöst werden kann, indem als Lösungsmittel Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar) verwendet werden. Dies ist insofern überraschend, da diese Ketone in Unkenntnis der Erfindung aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als für den beabsichtigten Zweck eher ungeeignet erscheinen. Die zum Teil mit Wasser mischbaren Ketone bilden mit Wasser häufig eine schlechtere Phasentrennung als Kohlenwasserstoffe, deshalb erscheint eine gute Abtrennung von organischer Phase und wässriger Phase frag-

lich. Organische Ammoniumsalze sind teilweise in Ketonen löslich, deshalb erscheint die Abtrennung aus der organischen Phase problematisch. Ketone sind zumindest teilweise mit Wasser mischbar. So lösen sich beispielsweise bis zu 12,5 Gew.% Wasser in Methylethylketon. Dies lässt eine Wiederverwendung von gebrauchtem Lösungsmittel schwierig erscheinen, da der Wassergehalt eine Hydrolyse der Säurechloride bewirken könnte. Außerdem sind Reste von überschüssigen Aminen nicht destillativ vom Lösungsmittel entfernenbar, wenn der Siedepunkt des Lösungsmittels (z.B. 80°C für Methylethylketon) geringer ist als derjenige des abzutrennenden Amins (z.B. 89°C für Triethylamin). Die Schwierigkeiten, die Ketone als ungeeignet erscheinen lassen, konnten jedoch überwunden werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen, wobei

- a) eine erste Ausgangsverbindung, welche eine Säurehalogenidgruppe aufweist, und
- b) eine zweite Ausgangsverbindung, welche eine alkoholische Hydroxygruppe aufweist,

miteinander in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch verestert werden; und

es sich bei dem Lösungsmittel um ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar) handelt oder das Lösungsmittelgemisch zu mindestens 50 Gew.%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge, aus diesen Ketonen besteht; und

eine der beiden Ausgangsverbindungen mindestens eine strahlungsempfindliche Gruppe aufweist und die andere der beiden Ausgangsverbindungen mindestens eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweist.

Im Folgenden wird gelegentlich die Bezeichnung (Meth)acrylat und ähnliche Bezeichnungen als abkürzende Schreibweise verwendet für „Acrylat oder Methacrylat“.

Strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindungen werden im Folgenden kurz als polymerisierbarer Fotoinitiator bezeichnet. Der polymerisierbare Fotoinitiator kann durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette von Copolymeren eingebaut werden. Polymerisierbare Fotoinitiatoren haben vorzugsweise folgenden prinzipiellen Aufbau:

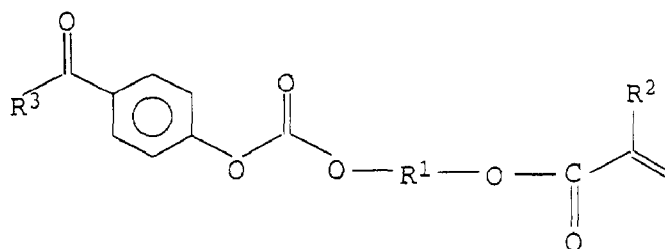
A-X-B

wobei A ein einwertiger organischer Rest ist, welcher als strahlungsempfindliche Gruppe vorzugsweise eine Phenongruppe aufweist,
X eine Estergruppe ist, ausgewählt aus -O-C(=O)-, -(C=O)-O und -O-(C=O)-O-, und
B ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält. Bevorzugte Reste A sind Reste, welche mindestens ein Strukturelement enthalten, welches abgeleitet ist von Phenonen, insbesondere

von Acetophenonen oder Benzophenonen. Bevorzugte Reste B enthalten mindestens eine, vorzugsweise genau eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

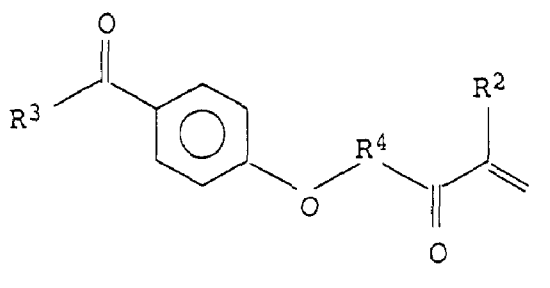
Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an die Gruppe X gebunden sein. Ebenso kann die strahlungsempfindliche Gruppe direkt an die Gruppe X gebunden sein. Es können sich aber auch zwischen ethylenisch ungesättigter Gruppe und der Gruppe X bzw. zwischen strahlungsempfindlicher Gruppe und Gruppe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

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



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

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



worin R2 und R3 die obige Bedeutung haben kann und R4 für eine Einfachbindung oder für $(-CH_2-CH_2-O)_n$ stehen kann, wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 12 steht.

Die erste Ausgangsverbindung zur Herstellung des polymerisierbaren Fotoinitiators weist eine Säurehalogenidgruppe auf. Bevorzugt ist eine Säurechloridgruppe, beson-

ders bevorzugt eine Chlorformiatgruppe Cl-C(=O)-O- . Die zweite Ausgangsverbindung weist eine alkoholische Hydroxygruppe auf. Dabei kann es sich um eine aliphatische oder aromatische, insbesondere phenolische Hydroxygruppe handeln. Vorzugweise handelt es sich bei den copolymerisierbaren Fotoinitiatoren um Carbonate. Diese sind
5 herstellbar durch Umsetzung von Kohlensäureesterchloriden mit Alkoholen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erste Ausgangsverbindung eine Chlorformiatgruppe und eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe auf und die zweite Ausgangsverbindung weist eine alkoholische Hydroxygruppe und eine Phenongruppe auf. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen ist nach bekannten Verfahren möglich. eine Zusammenstellung findet sich beispielsweise in der EP 377 191 A.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung des polymerisierbaren Fotoinitiators durch Veresterung in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch. Bei dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittelgemisch handelt es sich um ein oder mehrere
15 Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C , vorzugsweise unter 130°C bei Normaldruck (1 bar) bzw. das Lösungsmittelgemisch besteht zu mindestens 50 Gew.%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge, aus diesen Ketonen. Der Siedebereich der Lösungsmittel ist vorzugsweise von 50 bis unter 150°C , insbesondere von 60 bis 120°C . Bevorzugt sind Dialkylketone mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 bis unter 130°C . Der Gehalt an polymerisierbarem Fotoinitiator in den erfindungsgemäß hergestellten Lösungen beträgt vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%. Geeignete Ketone haben im Allgemeinen ein Molgewicht unter 150g/mol. Genannt seien z.B. Aceton, Methylethylketon (MEK, 2-Butanon) oder Methylisobutylketon (MIBK). Besonders bevorzugt sind MEK und MIBK. Die Ketone oder Gemische
25 dieser Ketone sind besonders bevorzugt als alleiniges Lösungsmittel. Sie können aber auch im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln vorliegen. Im Falle eines derartigen Lösungsmittelgemischs beträgt der Anteil der Ketone mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Lösungsmittelmenge, bevorzugt beträgt er mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Lösungsmittel allein und ausschließlich um Methylethylketon oder um Methylisobutylketon.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass trotz der Hydrolyseempfindlichkeit des Säurehalogenids nicht unbedingt unter völligem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet
35 werden muss. Dies ermöglicht den Einsatz insbesondere von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, die nicht völlig wasserfrei sind. Hierdurch ist es möglich, dass zumindest ein Teil der als Lösungsmittel eingesetzten Ketone recycelte, wasserhaltige Ketone sind, welche aus einem vorhergehenden Herstellungsverfahren z.B. durch azeotrope Destillation zurückgewonnen wurden. So kann beispielsweise Methylethylketon bis zur Sättigungsgrenze (ca. 12,5 Gew.%) Wasser, z.B. mindestens 1 oder mindestens 5 Gew.% Wasser enthalten.

- Die Ausgangsverbindungen werden vorzugsweise im äquimolaren Verhältnis eingesetzt, optional kann aber auch ein Überschuss von bis zu 10 bis 30 mol% einer der Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Die Veresterung der Ausgangs-
- 5 verbindungen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines basischen, nicht nucleophilen Amins. In der Regel wird eine Lösung oder Suspension der Hydroxyverbindung in dem Lösungsmittel in Gegenwart eines basischen, nicht nucleophilen Amins vorgelegt und das Säurehalogenid wird zugegeben. Amine sind z.B. Triethylamin, 4-Dimethylamino-
- 10 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Polyvinylpyridin, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff oder N,N'-Dimethylethylenharnstoff. Besonders bevorzugt sind tertiäre organische Amine, insbesondere solche der Formel NR_3 , wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen ist.
- 15 Die Menge an eingesetztem Amin ist vorzugsweise im Wesentlichen stöchiometrisch, d.h. die Menge an Amin ist äquimolar zur Menge an Säurehalogenid, optional kann aber auch ein Überschuss von bis zu 5 oder bis zu 10 mol% an Amin eingesetzt werden. Die Säurehalogenidverbindung wird (optional gelöst in dem Lösungsmittel des Reaktionsmediums) unter Rühren zugetropft. Die Veresterungsreaktion erfolgt vor-
- 20 zugsweise bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 10 bis 50°C. Nach einer Nachrührzeit von 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 bis 20 Stunden bei z.B. 10 bis 50 °C werden die gebildeten Ammoniumsalze und gegebenenfalls überschüssiges Amin nach Zugabe von Wasser oder verdünnter Salzsäure mittels Phasentrennung abgetrennt. Überschüssiges Amin kann weiterhin destillativ entfernt werden.
- 25 Um eine vorzeitige Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Edukte und Produkte zu verhindern, setzt man dem Reaktionsgemisch vorzugsweise einen üblichen Stabilisator zu. Als solche kommen z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, para-Nitrosophenol, 2,2,6,6-
- 30 Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) und/oder Phenothiazin in Betracht. Darüber hinaus hat es sich als äußerst vorteilhaft erwiesen, während der Acylierung Sauerstoff oder Luft mit einem Sauerstoffgehalt von 1 – 20% durch das Reaktionsgemisch zu leiten.
- 35 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass sich trotz der schlechten Phasentrennung von reinem Ketonlösungsmittel und Wasser, der gegenseitigen teilweisen Mischbarkeit von Keton und Wasser sowie trotz der teilweisen Löslichkeit von organischen Ammoniumverbindungen in Ketonen, die sich bei der Veresterungsreaktion bildenden organischen Ammoniumverbindungen hinreichend gut von der Lösung des Fotoinitiators in
- 40 Keton abtrennen lassen. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, die Abtrennung des sich bei der Reaktion bildenden organischen Ammoniumhalogenids in der

Weise durchzuführen, dass im Anschluss an die Reaktion Wasser in einer Menge zugegeben wird, dass sich eine im wesentlichen gesättigte Lösung des organischen Ammoniumhalogenids in Wasser bildet und diese gesättigte wässrige Lösung von der organischen Phase abgetrennt wird. Die Wassermenge ist so bemessen, dass sie die zur Bildung einer gesättigten Lösung benötigte Menge einerseits nicht überschreitet oder nicht wesentlich, d.h. nicht um mehr als 10 Gew.%, vorzugsweise nicht um mehr als 5 Gew.% der theoretisch benötigten Menge überschreitet. Andererseits soll die Wassermenge möglichst ausreichend sein, damit die Ammoniumhalogenide vollständig oder fast vollständig, d.h. zu mindestens 90 Gew.%, vorzugsweise zu mindestens 95 Gew.% gelöst sind. Die gesättigte wässrige Ammoniumsalzlösung bildet dabei eine gute Phasentrennung mit der organischen Phase und ist gut abtrennbar.

In der organischen Phase gelöst verbliebene, geringe Anteile an Ammoniumhalogeniden können durch Tieftemperaturausfällung abgetrennt werden. Hierzu wird die Temperatur der organischen Phase soweit unterhalb Raumtemperatur abgesenkt, dass die Ammoniumhalogenide aus der organischen Phase auskristallisieren. Vorzugsweise wird auf 0°C oder darunter abgekühlt, besonders bevorzugt auf -5°C oder darunter oder auf -10°C oder darunter. Die ausgefallenen Salze können abfiltriert werden.

Vorzugsweise werden Amine nur in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Falls dennoch nach der Reaktion überschüssige Restmengen an Aminen vorhanden sind, können diese durch Neutralisation mit Säure in Ammoniumsalze überführt und wie oben abgetrennt werden und/oder restliche Amine können destillativ, z.B. als Azeotrop entfernt werden. Insbesondere durch die Kombination der verschiedenen Maßnahmen wie (i) weitestgehende Vermeidung von überschüssigen Aminen durch Verwendung stöchiometrischer Mengen, (ii) Überführung in Ammoniumsalze und dessen Abtrennung sowie (iii) destillative Reinigung ist es möglich, die Amine soweit zu entfernen, dass eine durch Aminsuren verursachte Vergilbung von Endprodukten, zu dessen Herstellung der copolymerisierbare Fotoinitiator eingesetzt wird, vermieden werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Lösungen copolymerisierbarer Fotoinitiatoren zur Herstellung von strahlungshärtbaren Materialien, insbesondere auf Basis von strahlungsvernetzbaren, radikalisch copolymerisierten Copolymeren. Erfindungsgemäße Verwendungen sind z.B. die Herstellung von strahlungshärtbaren Schmelzhaftklebstoffen, strahlungshärtbaren wässrigen Polymerdispersionen, strahlungshärtbaren Beschichtungsmaterialien, strahlungshärtbaren Lacken, strahlungshärtbaren Druckfarben, strahlungshärtbaren Tinten, strahlungshärtbaren Siebdruckmaterialien und strahlungshärtbaren Oberflächenbeschichtungen von Lebensmittelverpackungen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung zur Herstellung von Schmelzhaftklebstoffen oder von wässrigen Polymerdispersionen, z.B. für die Herstellung von UV-härtbaren Klebstoffen oder für die Herstellung von UV-härtbaren Beschichtungsmitteln. Vorzugsweise handelt es sich bei den Copolymeren um Polyacrylatcopolymere. Dabei handelt es sich um ein Polymer, welches durch radikalische Polymerisation von Acrylmonomeren, worunter auch Methacrylmonomere verstanden werden, und weiteren, copolymerisierbaren Monomeren erhältlich ist. Bevorzugt ist das Polyacrylatcopolymer zu mindestens 40 Gew.-% besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C1 - C10 Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut. Genannt seien insbesondere C1-C8 Alkyl(meth)acrylate, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl (meth)acrylat. Es handelt sich um ein mit UV-Licht vernetzbares Polyacrylatcopolymer. Der Fotoinitiator ist an das Polyacrylat gebunden. Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, insbesondere UV-Licht bewirkt der Fotoinitiator eine Vernetzung des Polymeren, vorzugsweise durch eine chemische Pfpoffreaktion des Fotoinitiators mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H Gruppierung erfolgen. Das Polyacrylatcopolymer enthält vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,01 mol des Fotoinitiators, bzw. der als Fotoinitiator wirksamen, an das Polymer gebundenen Molekülgruppe, pro 100 g Polyacrylatcopolymer.

Weitere, von Acrylaten verschiedene Monomere, aus denen das Polyacrylatcopolymer zusätzlich aufgebaut sein kann, sind z.B. Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylhalogenide, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren. Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt. Als weitere Monomere in Betracht kommen insbesondere auch Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Weitere Monomere sind z. B. auch (Meth)acrylamid und Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C1-C10-Hydroxyalkyl(meth)acrylate. Darüber hinaus seien Phenyloxyethylglykolmono-(meth)acrylat, Glycidylacrylat, Glyci-

dylmethacrylat, Amino-(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat genannt. Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z. B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z. B. die Haftung auf Substraten verbessern.

5

Das Polyacrylatcopolymer hat vorzugsweise einen K-Wert von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 60, gemessen in Tetrahydrofuran (1%ige Lösung, 21 °C). Der K-Wert nach Fikentscher ist ein Maß für das Molekulargewicht und die Viskosität des Polymerisats. Die Glasübertragungstemperatur (T_g) des Polyacrylatcopolymeren beträgt vorzugsweise -60 bis +10 °C, besonders bevorzugt -55 bis 0 °C, ganz besonders bevorzugt -55 bis -10 °C. Die Glasübertragungstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

10

Die Polyacrylatcopolymeren können durch Copolymerisation der monomeren Komponenten unter Verwendung der üblichen Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenenfalls von Reglern hergestellt werden, wobei man bei den üblichen Temperaturen in Substanz, in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert. Vorzugsweise werden die Polyacrylatcopolymeren entweder durch Emulsionspolymerisation in Wasser oder durch Polymerisation der Monomeren in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in organischen Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C unter Verwendung der üblichen Mengen an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt.

20

25

Die Copolymerisate können bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 120 °C und Drucken von 0,1 bis 100 bar (absolut), bevorzugt bei 0,3 bis 10 bar, in Gegenwart von 0,01 bis 10 Gew.-% an Peroxiden oder Azostartern als Polymerisationsinitiatoren, bezogen auf die Monomeren und in Gegenwart von 0 bis 200 Gew.-% an indifferenten Lösungsmitteln, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, d.h. durch Lösungs- oder Substanzpolymerisation hergestellt werden. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter zunehmendem Vakuum, z.B. durch Absenkung des Drucks von Normaldruck (1 bar) auf 500 mbar (absolut). Lösungsmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Essigsäureethylester, Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril oder Gemische aus den genannten Lösemitteln.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel für die Polymerisation das gleiche Lösungsmittel verwendet wie für die erfindungsgemäße Herstellung des

40

copolymerisierbaren Photoinitiators, d.h. ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar).

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

Für die Durchführung der Polymerisation können dem Reaktionsgemisch auch den Polymerisationsgrad senkende Verbindungen, sogenannte Polymerisationsregler zugesetzt werden, z.B. in Mengen von 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe beispielsweise Mercaptane wie Mercaptoethanol, tert.-Butylmercaptan, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycolsäureethylacrylester, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan oder Dodecylmercaptan. In einer Ausführungsform werden keine Molekulargewichtsregler eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen, wobei

- (i) eine oben beschriebene Lösung eines copolymerisierbaren Photoinitiators zur Verfügung gestellt wird und
- (ii) die in der Lösung enthaltene strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindung mit davon verschiedenen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren unter Bildung von strahlungsvernetzbaaren Copolymeren durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart einer wässrigen Phase radikalisch copolymerisiert wird.

Die Herstellung der Polymere erfolgt vorzugsweise als Emulsionspolymerisation durch Emulsionspolymerisation. Die Emulsionspolymerisation erfolgt unter Verwendung von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Substanzen. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von

- ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈). Handelsprodukte geeigneter Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol®
- 5 OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

- Die Emulsionspolymerisation kann mit wasserlöslichen Initiatoren gestartet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden eine oder mehrere Initiatoren eingesetzt, wobei die Gesamtmenge an Initiator weniger als 0,4 ppm (parts per
- 10 hundred monomer; Gewichtsteile pro hundert Gewichtsteile Monomer), insbesondere maximal 0,3 ppm, z.B. von 0,1 oder von 0,2 bis 0,3 ppm beträgt. Wasserlösliche Initiatoren sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxodischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-
- 15 Butylhydroperoxid. Als Initiator geeignet sind auch so genannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei
- 20 der Reduktionskomponente handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung
- 25 löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch
- 30 Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

- Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen
- 35 aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur
- 40 erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter

Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymer-saat vorgelegt werden.

- 5 Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 70 Gew.% oder von 40 bis 70 Gew.-% erhalten. In einer Ausführungsform enthält die Dispersion bzw. der Haftklebstoff mindestens 60 Gew.% dispergiertes Polymer. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale
- 10 Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat vor oder während der Emulsionspolymerisation, durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt
- 15 einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer oder mehrerer neuer Teilchengenerationen kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach der für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.
- 20 Die erfindungsgemäß durch Emulsionspolymerisation hergestellten Copolymere werden vorzugsweise in Form einer wässrigen Dispersion verwendet. Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen beträgt vorzugsweise von 100 bis 500 nm. Die Größenverteilung der Dispersionsteilchen kann monomodal, bimodal oder multimodal sein. Bei monomodaler Teilchengrößenverteilung
- 25 lung ist die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen vorzugsweise kleiner 500 nm. Bei bi- oder multimodaler Teilchengrößenverteilung kann die Teilchengröße auch bis zu 1000 nm betragen. Unter mittlerer Teilchengröße wird hier der d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung verstanden, d.h. 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen kleineren Teilchendurchmesser
- 30 als der d_{50} -Wert. Die Teilchengrößenverteilung kann in bekannter Weise mit der analytischen Ultrazentrifuge (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seite 1025 – 1039) bestimmt werden.
- Ein Vorteil der erfindungsgemäß durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerdispersionen besteht darin, dass es in einfacher Weise möglich ist, UV-vernetzbare
- 35 Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die frei von restflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen sind und die insgesamt einen sehr geringen Anteil flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) aufweisen. Reste des bei der Herstellung des Fotoinitiatormonomers verwendeten Ketonlösungsmittels können in einfacher Weise durch aze-
- 40 trope Destillation aus der wässrigen Dispersion entfernt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Schmelzhaftklebstoffen, wobei

- (i) eine oben beschriebene Lösung eines copolymerisierbaren Fotoinitiators zur Verfügung gestellt wird und
- 5 (ii) die in der Lösung enthaltene strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindung mit davon verschiedenen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren unter Bildung von strahlungsvernetzbaaren Copolymeren, vorzugsweise strahlungsvernetzbaaren Polyacrylaten, in einem organischen Lösungsmittel radikalisch copolymerisiert wird, und
- 10 (iii) das organische Lösungsmittel entfernt wird.

Es besteht ein Bedarf, die restflüchtigen Anteile, insbesondere nicht umgesetzte Monomere und Lösemittelreste auf ein Minimum abzusinken. Für die Lösemittelabtrennung (Abdampfen des Lösemittels unter Zurückbehaltung der Polyacrylatschmelze)

15 bieten sich sehr verschiedene technische Verfahren an, z.B. die Kesseldestillation, die Verwendung eines Fallfilmverdampfers, die Strangentgasung oder die Restentgasung im Extruder. Grundsätzlich existiert eine Vielzahl von Verfahren zur Abtrennung restflüchtiger Anteile aus Polymer-Schmelzen. Eine wirtschaftliche Entgasung von höherviskosen Kunststoff-Schmelzen geschieht beispielsweise durch Strangentgasen oder

20 Behandlung der Produkte im Entgasungsextruder. Eine bevorzugte Methode ist das in der EP 655465 A beschriebene Verfahren zur Beseitigung restflüchtiger Anteile aus Polyacrylatschmelzen. Hierbei erfolgt das Abdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum und ein Schleppmittel wie Wasserdampf, Stickstoff, Argon, CO₂ wird gegen Ende der Destillation unter Vakuumbedingungen in die heiße Polyacrylatschmelze (z.B. bei

25 Temperaturen von über 100 °C) gepresst, wobei die Schmelzen gleichzeitig umgepumpt werden. Anschließend wird das Schleppmittel gemeinsam mit den restflüchtigen Anteilen abgezogen. Besonders vorteilhaft ist Wasserdampf als Schleppmittel.

Der erfindungsgemäße Schmelzhaftklebstoff eignet sich zur Herstellung von Schmelzhaftklebstoffbeschichtungen, z.B. auf Etiketten, Klebebändern und Folien. Die Etiketten können z.B. aus Papier oder Kunststoffen wie Polyester, Polyolefine oder PVC sein. Die Klebebänder oder Folien können ebenfalls aus den vorstehenden Kunststoffen sein. Zur Herstellung der Beschichtungen können die Schmelzhaftklebstoffe vorzugsweise als Schmelze auf die zu beschichtenden Substrate aufgetragen werden, d.h. das

35 Lösungsmittel wird vorher nach geeigneten Verfahren entfernt, vorzugsweise auf einen Restgehalt von kleiner 0,5 Gew.%, bezogen auf das Polyacrylatcopolymer. Danach kann die Zusammensetzung als Schmelze, d.h. im Allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 160 °C auf Substrate, wie sie z.B. oben genannt sind, aufgetragen werden. Bevorzugte Schichtdicken sind z.B. 1 bis 200 Mikrometer, besonders bevorzugt 2 bis 80, ganz besonders bevorzugt 5 bis 80 Mikrometer. Die mit UV-Licht vernetzbaren Polyacrylatcopolymere können dann mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht

40

bestrahlt werden, so dass eine Vernetzung erfolgt. Im Allgemeinen werden die beschichteten Substrate dazu auf ein Transportband gelegt und das Transportband an einer Strahlungsquelle, z.B. einer UV-Lampe vorbeigeführt. Der Vernetzungsgrad der Polymerisate hängt von der Dauer und der Intensität der Bestrahlung ab. Vorzugsweise beträgt die Strahlungsenergie insgesamt 100 bis 1500 mJ/cm² bestrahlte Fläche. Die erhaltenen, beschichteten Substrate können vorzugsweise als Selbstklebeartikel, wie Etiketten, Klebebänder oder Schutzfolien Verwendung finden. Die erhaltenen, mit UV-Licht vernetzten Schmelzklebstoffbeschichtungen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. eine gute Haftung und hohe innere Festigkeit und zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an flüchtigen organischen Stoffen (VOC), insbesondere Freiheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisate können außerdem als UV-vernetzbare Massen zur Herstellung von Überzügen, Beschichtungen und Imprägnierungen, insbesondere zur Herstellung von Haftklebstoffen, Haftklebefolien, Haftklebebändern, Haftklebeetiketten sowie Prägezangenfolien verwendet werden. Dabei können die Massen in an sich üblicher Weise durch Streichen, Spritzen, Walzen, Rakeln oder Giessen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, meist im Temperaturbereich von 20 bis 180 °C, auf übliche Substrate aufgebracht werden, beispielsweise auf Papier, Pappe, Holz, Glas, Metalle, Metall- und Kunststoffolien, beispielsweise auf weichgemachtes PVC, Polypropylen, Polyethylen, Polyamiden, Polyestern oder Aluminium und Kupfer. Weiterhin lassen sich auch Vliesstoffe, Fasern, Leder und textile Gewebe beschichten. Die Copolymerisate können auch beispielsweise zur Herstellung von Haftklebeetiketten im Transferauftrag auf Träger wie Papier aufgebracht werden, indem sie zunächst auf abhäsiv beschichteten Trägermaterialien, beispielsweise silikonisiertem Papier aufgebracht und im Falle der UV-vernetzbaren Massen bestrahlt und anschließend beispielsweise auf Papier kaschiert werden. Nach dem Abziehen des silikonisierten Papiers kann die haftklebrige Schicht gegebenenfalls nochmals bestrahlt werden. Als UV-Strahler können die üblichen Strahler, beispielsweise Quecksilbermitteldrucklampen mit einer Strahlungsleistung von 80 bis 240 Watt/cm eingesetzt werden. Die Haftklebemittel können in an sich üblicher Form modifiziert und/oder konfektioniert werden.

In einer Ausführungsform werden die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisate zur Herstellung von Klebstoffzusammensetzungen verwendet. Das Lösungs- bzw. Dispergiermittel der Klebstoffzusammensetzung kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol oder Ethanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Der pH-Wert der Polymerdispersion bzw. der Klebstoffzusammensetzung wird vorzugsweise auf pH größer 4,5, insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9,5 eingestellt. Die Klebstoffzusammensetzungen können allein aus dem Lösungsmittel und dem Polymer bestehen.

- Die Klebstoffzusammensetzung kann jedoch auch noch weitere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Füllstoffe, Farbstoffe, Verlaufsmittel, Verdicker (vorzugsweise Assoziativverdicker), Entschäumer, Pigmente, Netzmittel oder Tackifier (klebrigmachende Harze). Für eine bessere Benetzung von Oberflächen können die Klebstoffe Benetzungshilfsmittel, z. B.
- 5 Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Nonylphenolethoxylate, Polyoxyethylene, Polyoxypropylene oder Natriumdodecylsulfonate enthalten. Die Menge an Zusatzstoffen beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest).
- 10 Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung ist vorzugsweise ein Haftklebstoff, d.h. sie hat insbesondere nach UV-Vernetzung haftklebende Eigenschaften. Ein Haftklebstoff ist ein viskoelastischer Klebstoff, dessen abgebundener Film bei Raumtemperatur (20°C) in trockenem Zustand permanent klebrig und klebfähig bleibt. Die Klebung auf Substraten erfolgt sofort durch leichten Anpressdruck. Die erfindungsgemäße
- 15 Klebstoffzusammensetzung kann zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln verwendet werden. Die Artikel sind zumindest teilweise mit dem Haftklebstoff beschichtet. In einer Ausführungsform sind die selbstklebenden Artikel nach der Verklebung wiederabziehbar. Bei den selbstklebenden Artikeln kann es sich z.B. um Folien, Bänder oder Etiketten handeln. Erfindungsgemäße Selbstklebebänder lassen eine Vielzahl von
- 20 Einsatzfeldern zu, so z.B. als ein- und doppelseitige Klebebänder, als trägerlose Systeme oder als Pflaster. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Papier, Kunststofffolien, Metallfolien oder textile Träger. Bei erfindungsgemäßen selbstklebenden Bändern kann es sich um einseitig oder beidseitig beschichtete Bänder aus den obigen Substanzen handeln. Bei erfindungsgemäßen selbstklebenden Etiketten kann es sich um Etiketten
- 25 aus Papier oder einer thermoplastischen Folie handeln. Als thermoplastische Folie kommen z.B. Folien aus Polyolefinen (z.B. Polyethylen, Polypropylen), Polyolefincopolymeren, Folien aus Polyestern (z.B. Polyethylenterephthalat) oder Polyacetat in Betracht. Die Oberflächen der thermoplastischen Polymerfolien sind vorzugsweise corona-behandelt. Die Etiketten sind einseitig mit Klebstoff beschichtet. Bevorzugte Substrate
- 30 für die selbstklebenden Artikel sind Papier und Polymerfolien. Bevorzugte selbstklebende Artikel sind Klebebänder. Die Artikel sind auf mindestens einer Oberfläche zumindest teilweise mit einer erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung beschichtet. Der Klebstoff kann nach üblichen Methoden wie Rakeln oder Streichen auf die Artikel aufgetragen werden. Die Auftragsmenge beträgt bevorzugt 1 bis 120 g, besonders
- 35 bevorzugt 30 bis 80 g Feststoff pro m². Nach dem Auftragen folgen im Allgemeinen ein Trocknungsschritt zur Entfernung des Wasser bzw. der Lösungsmittel sowie eine Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-Licht. Bei den Substraten, auf welche die selbstklebenden Artikel vorteilhaft aufgebracht werden können, kann es sich z.B. um Metall, Holz, Glas, Papier oder Kunststoff handeln. Die selbstklebenden Artikel eignen sich
- 40 insbesondere zum Verkleben auf Verpackungsoberflächen, Kartons, Kunststoffverpackungen, Bücher, Fenster, Kraftfahrzeugkarosserien, Karosserieteilen oder Kabeln.

Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung kann vorteilhaft in der Kabelsatz-industrie zur Herstellung von Selbstklebebändern eingesetzt werden. Je nach Anforderung und Einsatzbereich werden Artikel mit Gewebe, Vlies oder Folien aus unterschiedlichen Materialien eingesetzt. Diese Art Klebebänder kann in allen Bereichen der Automobile eingebaut werden, beispielsweise im Motorraum oder im Innenraum. Beim Kabelbandagieren schützen diese Klebebänder auch vor unerwünschten Wechselwirkungen mit der PVC Aderisolierung. Als Träger für Kabelwickelbänder werden vorzugsweise Gewebe, Vliese Folien, Papier, Filze, Schaumstoffe oder Coextrudate eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung kann auch vorteilhaft zur Herstellung von Selbstklebebändern für Medizinprodukte wie z.B. Pflaster und Bandagen eingesetzt werden. Als Trägermaterial für Medizinprodukte eignen sich z.B. Folien, z.B. aus Polypropylen, Polyethylen oder Polyester, Gewebe, z.B. aus Baumwolle, Viskose, Viskoseacetat oder Zellwolle, aber auch Vliese, z.B. aus Viskose oder Polyester sowie anderen Mischungen.

Zur Herstellung von textilen Klebebändern kann die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung auf textile Trägermaterialien aufgebracht werden, z.B. Zellwoll-Gewebe, Zellwoll-Gewebe mit Acrylatbeschichtung, Polyester-Gewebe, Polyester-Nähvliese, wasserstrahlverfestigte Polyester-Vliese, Spinnvlies mit einseitiger Kalandrierung, Vliese mit Trennmittelbeschichtung, Nadelvliese mit einer durch Anschmelzen verfestigten Rückseitenoberfläche oder thermisch verfestigte Vliese. Geeignet zur Herstellung auf sich selbst wickelbarer Klebebänder sind z.B. aus einem thermisch verfestigten Vlies bestehende bandförmige Träger welche auf einer Seite mit einer erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung versehen sind, wobei das Vlies ein Flächengewicht von 10 - 50 g/m², eine Banddicke von 0,15 - 0,40 mm, eine Reißfestigkeit von 10 - 35 N/cm und eine Reißdehnung von 40 - 75% aufweisen kann und die Klebebeschichtung aus einem erfindungsgemäßen, durch ultraviolette Strahlung vernetzbaren Acrylatklebstoff besteht. Es ist aber auch der Einsatz von Vliesen mit höherem Flächengewicht möglich, z.B. ein Klebeband zum Bandagieren von Kabelbäumen mit einem beispielsweise aus Polypropylen bestehenden, thermisch verfestigten Spinnvlies als Träger mit einem Vliesgewicht von 60 bis 100 g/m², einer Vliesdicke von z.B. 400 bis 600 Mikrometer, einer Fadenfeinheit von z.B. 2 dtex bis 7 dtex, einer Reißkraft von z.B. 200 N/(5 cm) bis 270 N/(5 cm) und einer Reißdehnung von z.B. 55% bis 85%. Die als Träger verwendeten Vliese können beispielsweise aus Polypropylen oder Polyesterfasern bestehen. Beschichtet wird vorzugsweise die glattere Seite, so dass das Band die bei einem Einsatz als Kabelwickelband in der Automobilindustrie gewünschte Geräuschkämpfungseigenschaft besitzt..

Aufgrund des geringen VOC-Gehalts bzw. der Foggingfreiheit können die Copolymerisate vorteilhaft als Beschichtungen oder Klebstoffe in gegenüber VOC's sensiblen Bereichen angewendet werden, z.B. als Pflaster in der Medizin, im Innenraum von Automobilen, z.B. als Kabelwickelbänder oder als doppelseitige Klebebänder.

5

Die erfindungsgemäßen Lösungen strahlungsempfindlicher Verbindungen können auch vorteilhaft bei der UV-Härtung von Beschichtungsmaterialien, z.B. von dünnen Schichten strahlungshärtbarer Lackbeschichtungen eingesetzt werden. Die Beschichtung kann auf allen hierfür üblichen Trägern erfolgen, z.B. auf Papier, Holz, textilen

10

Trägern, Kunststoff oder Metall. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Trocknung bzw. Härtung von Druckfarben und Siebdruckmaterialien, insbesondere bei der Oberflächenbeschichtung oder der Oberflächengestaltung von Dosen, Tuben und metallenen Verschlusskappen. Aufgrund des stark verringerten Gehalts an leichtflüchtigen Anteilen und der Freiheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen nach erfolgter Här-

15

tung sind solche Anwendungen besonders vorteilhaft, bei denen eine Diffusion oder Migration von Stoffen in die an die Beschichtung angrenzenden Trägermaterialien minimiert oder ausgeschlossen werden soll, z.B. bei beschichteten Verpackungsmaterialien, welche mit Lebensmitteln in Berührung kommen.

20

Ein erfindungsgemäßes Anwendungsgebiet ist die Herstellung von strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzungen. Strahlungshärtbare Zusammensetzungen haben in der Technik eine breite Anwendung gefunden, insbesondere als hochwertige Beschichtungsmaterialien für Oberflächen. Unter strahlungshärtbaren Zusammensetzungen versteht man Zubereitungen, die ethylenisch ungesättigte Polymere oder

25

Prepolymere enthalten und die, gegebenenfalls nach einem physikalischen Trocknungsschritt, durch Einwirkung energiereicher Strahlung, z.B. durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgehärtet werden.

30

Geeignete härtbare Bestandteile von strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzungen sind z.B. ethylenisch ungesättigte Urethane (A), monoethylenisch ungesättigte Reaktivverdünner (B) oder allgemein multifunktionelle polymerisationsfähige Verbindungen (C) mit mehr als einer, bevorzugt mindestens zwei radikalisch polymerisationsfähigen Gruppen. Diese Stoffe können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Geeignete Bestandteile (A), (B) und (C) und deren Kombinationen sind z.B. in der

35

WO 2008/155352 beschrieben. Ethylenisch ungesättigte Urethane (A) sind beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Urethan(meth)acrylate mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, deren Polymere, Oligomere oder Prepolymere. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Reaktivverdünner (B) sind beispielsweise Verbindungen die wenigstens eine cycloaliphatische oder mindestens

40

eine heterocyclische Gruppe enthalten, z.B. Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Cycloalkanolen oder Bicycloalkanolen, wobei das Cycloalkanol oder Bicyclo-

alkanol von 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 5 bis 10 C-Atome aufweist und optional mit C₁- bis C₄-Alkyl substituiert sein kann. Beispiele für Cycloalkanol und Bicycloalkanol sind Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, 4-Methyl cyclohexanol, 4-iso Propyl cyclohexanol, 4-tert. Butyl cyclohexanol (bevorzugt cis konfiguriert),

5 Dihydrodicyclopentadienylalkohol, Isoborneol und Norbornylalkohol. Bevorzugt ist Isoborneol, Cyclohexanol und 4-tert. Butyl cyclohexanol. Reaktivverdünner mit heterocyclischer Gruppe sind z.B. monofunktionelle Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren (vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure) mit einem monofunktionellen

10 Alkanolen, welche wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweisen. Vorzugsweise leitet sich der 5- oder 6-gliedrige, gesättigte Heterocyclus von Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,3-Dioxolan, 1,3- oder 1,4-Dioxan ab. Besonders bevorzugt sind Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinmonoformalacrylat, 4-

15 Tetrahydropyranylacrylat, Isobornylacrylat, 2-Tetrahydropyranylmethylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Mischungen davon. Geeignete multifunktionelle Verbindungen (C) sind beispielsweise multifunktionelle (Meth)acrylate, die mehr als 1, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 6 oder 2 bis 4 oder 2 bis 3 (Meth)acrylatgruppen, bevorzugt Acrylatgruppen tragen, z.B. Ester der (Meth)acrylsäure mit entsprechend mindestens zweiwertigen Polyalkoholen. Polyalkohole sind beispielsweise mindestens zwei-

20 wertige Polyole, Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von mindestens 2, bevorzugt 3 bis 10. Beispiele für multifunktionelle, polymerisationsfähige Verbindungen (C) sind Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,8-Octandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanoldiacrylat, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Ditrime-

25 methylolpropanpenta- oder -hexaacrylat, Pentaerythrittri- oder -tetraacrylat, Glycerindi- oder -triacyrat, sowie Di- und Polyacrylate von Zuckeralkoholen, wie beispielsweise Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt, oder von Polyesterpolyolen, Polyetherolen, Poly-1,3-Pro-

30 pandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 898, sowie Epoxy(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate oder Polycarbonat(meth)acrylate. Bevorzugte multifunktionelle, polymerisationsfähige Verbindungen (C) sind Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propandioldiacrylat, 1,3-

35 Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittetraacrylat, Polyestepolyolacrylate, Polyetherolacrylate und (Meth)Acrylate von ein- bis zwanzigfach und besonders bevorzugt drei- bis zehnfach ethoxyliertem, propoxyliertem oder gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem und insbesondere ausschließlich ethoxyliertem Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Tri-

40 methylolpropan oder Pentaerythrit, z.B. Triacrylat von ein- bis zwanzigfach alkoxyliertem, besonders bevorzugt ethoxyliertem Trimethylolpropan.

Die strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzung kann den erfindungsgemäß hergestellten Fotoinitiator in einer Menge von beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen (A), (B) und (C) enthalten. Zusätzlich
5 können bezogen jeweils auf die Summe der Verbindungen (A), (B) und (C) 0 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.% mindestens eines UV Stabilisators (E), 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.% an geeigneten Radikalfängern (F) und 0 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.% weiterer lacktypischer Additive (G) enthalten sein. Geeignete Stabilisatoren (E) umfassen z.B. typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und
10 Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitäten-chemie) und Benzophenone. Geeignete Radikalfänger (F) sind z.B. sterisch gehinderte Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivate, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat. Lacktypische Additive (G) können beispielsweise Antioxidantien, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, antistatische Agenzien, Flammschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agenzien, oberflächenaktive Agenzien, Viskositätsmodifikatoren, Plastifizierer oder Chelatbildner sein. Verdicker sind z.B. radikalisch (co)polymerisierte (Co)Polymerisate, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit. Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie β -Diketone sein. Füllstoffe
15 umfassen beispielsweise Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zementformsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen, bevorzugt von Kunststoffen oder Metallen, insbesondere in Form von Folien, besonders bevorzugt Metallen. Die Beschichtungsmittel können insbesondere in Grundierungen, Füllern, pigmentierten Decklacken und Klarlacken
25 im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung und Flugzeugen eingesetzt werden. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen als oder in Automobilklar- und -decklacke(n) eingesetzt werden. Weitere bevorzugte Einsatzgebiete sind Can-Coating und Coil-Coating.

35 Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß): Polymerisierbarer Fotoinitiator
In einen mit Magerluft (Sauerstoffanteil 6%) teilinertisierten Reaktor werden 700 kg 4-Hydroxybenzophenon eingefüllt. Unter permanentem Durchstrom von Magerluft werden 2250 kg Methylethylketon (MEK; frisch oder aus einem früheren Ansatz zurück
40 gewonnen) und 375 kg Triethylamin zugepumpt. Der Ansatz wird mit 175 g 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) stabilisiert. Danach werden bei einer Innentemperatur von 40°C 737 kg Acryloxybutylchlorformiat zudosiert und 20 h nachgerührt. Danach werden 1030 kg 5%ige Salzsäure zudosiert. Die untere, wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Wertproduktphase mit 150 g TEMPO stabilisiert. Zur

5 Abtrennung von restlichem Triethylamin und Wasseranteilen wird eine Teilmenge des vorhandenen Lösungsmittels abdestilliert. Danach wird mit 2,5 kg Hydrochinonmonomethylether-Lösung in MEK stabilisiert und auf die gewünschte Konzentration mit Methylethylketon verdünnt. Der Reaktorinhalt wird auf -10°C abgekühlt und über einen Filter abgefüllt. Es wird eine Lösung des polymerisierbaren Fotoinitiators in Methyl-

10 ethylketon mit einem Gehalt von 35 Gew.-% und in einer Ausbeute von ca. 93 % (bezogen auf 4-Hydroxybenzophenon) erhalten.

Herstellung der Copolymere und des Schmelzhaftklebers:

Es wird eine Copolymerlösung hergestellt durch radikalische Polymerisation folgender

15 Bestandteile in Methylethylketon:

Vorlage:	15,5 kg Methylethylketon
Zulauf 1:	79,5 kg n-Butylacrylat
	4,2 kg Acrylsäure
20	0,6 kg Fotoinitiator gem. Beispiel 1 (gelöst in Methylethylketon, ca. 35%ig)
Zulauf 2:	0,1 kg Radikalstarter

Man polymerisiert bei einer Temperatur von 81°C bei einem Zulauf der Komponenten

25 innerhalb von 4 Stunden.

K-Wert des Copolymers: 48-52.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird aus der Copolymerlösung ein Schmelzhaftklebstoff hergestellt.

30

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß, Stand der Technik)

Es werden ein polymerisierbarer Fotoinitiator, eine Copolymerlösung und ein Schmelzhaftklebstoff wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Herstellung des Fotoinitiators in o-Xylol anstelle von Methylethylketon erfolgt und zur Herstellung

35 der Copolymerlösung eine Lösung des Fotoinitiators in o-Xylol (ca. 35%ig) eingesetzt wird.

Eigenschaften:

Die Eigenschaften der nach Beispiel 1 und Beispiel 2 hergestellten Schmelzhaftklebstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

40

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2
VOC-Gehalt	160 ppm	240 ppm
Gehalt flüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe	0 ppm	70 ppm
Gelbwert ¹⁾	50	80

¹⁾ Platin-Cobalt-Farbzahl (HAZEN-Farbzahl) nach DIN EN ISO 6271-1

Beispiel 3: Kabelwickelband

- 5 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Kabelwickelbandes kann beispielsweise wie folgt erfolgen. Auf einen Vliesträger (Maliwatt, Flächengewicht 80g/m², Feinheit 22, zum Beispiel von der Fa. Cottano) wird mit einer Rollstabdüse eine erfindungsgemäße, UV-vernetzbare Acrylat-Hot-Melt-Klebmasse gemäß Beispiel 1 mit einer Geschwin-
- 10 Weisen erfolgen. Beispielsweise können in einer Variante im Direktstrich 80 g/m² Klebmasse mit einer Temperatur von 90 bis 110 °C auf das Vlies aufgetragen werden, wobei die Streichunterwelle temperiert wird. In einer anderen Variante können 50 g/m² Klebmasse auf ein Gurtband beschichtet und in einer temperierbaren Kaschierstation mit 80 °C und einem Druck von 8 bar auf den Vliesträger transferiert werden. Diese
- 15 Variante lässt eine besonders komfortable Steuerung der Verankerung der Klebmasse auf dem Trägermaterial unter Vermeidung eines unzulässigen Massedurchschlags zu. Die beschichteten Vliesträger werden im weiteren Bahnverlauf der Anlage mit UV-Strahlern vernetzt (z.B. mit 6 Mitteldruck Hg-Lampen à 120 W/cm). Der Vernetzungsgrad kann über die UV-Dosis variabel eingestellt werden, so dass die klebtechnischen
- 20 Eigenschaften (u.a. Klebkraft, Abrollkraft) individuell eingestellt werden können. Die beschichteten und bestrahlten Vliesträger können an einem Stangenwickler zu den gewünschten Längen auf Stangen aufgewickelt und an einem Abstechautomaten zu den gewünschten Breiten konfektioniert werden.
- Das Klebeband zeichnet sich durch einen besonders geringen Gehalt an leichtflüchtigen organischen Stoffen, insbesondere durch eine Freiheit an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.
- 25

Beispiel 4: Pflaster

- 30 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pflasters kann beispielsweise wie folgt erfolgen. Auf einen Pflasterfolienträger aus Polyolefin mit einer flächenspezifischen Masse von 56 g/m² wird mit einer Rollstabdüse bei einer Geschwindigkeit von 80 m/min eine erfindungsgemäße, UV-vernetzbare Acrylat-Hot-Melt-Klebmasse gemäß Beispiel 1 in einer Menge von 38 g/m² und mit einer Temperatur von 145 °C aufgetragen. Eine ausreichende Verankerung auf dem Träger kann durch eine Temperierung der
- 35 Streichunterwelle erreicht werden. Das beschichtete Material wird durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht, beispielsweise von vier Mitteldruck Hg-Strahlern à 120 W/cm vernetzt. Über die UV-Dosis kann der Vernetzungsgrad variabel eingestellt werden, so

- dass die entsprechenden klebtechnischen Eigenschaften (u.a. Klebkraft, Abrollkraft) individuell eingestellt werden kann. Die beschichtete Folie wird mit einem silikonisierten Papier kaschiert, zu einem Ballen gewickelt und zu Klebebandrollen weiterverarbeitet. Das Pflaster zeichnet sich durch einen besonders geringen Gehalt an leichtflüchtigen organischen Stoffen, insbesondere durch eine Freiheit an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Beispiel 5: Auf sich selbst wickelbares Kabelwickelband

- Die Herstellung eines auf sich selbst wickelbaren, erfindungsgemäßen Kabelwickelbandes kann beispielsweise wie folgt erfolgen. Auf ein Polypropylen-Spinnvlies mit einem Flächengewicht von 40 g/m² und einer Materialdicke von 0,3 mm werden 80 g/m² einer erfindungsgemäßen, UV-vernetzbaren Acrylat-Hot-Melt-Klebmasse gemäß Beispiel 1 aufgebracht. Alternativ kann auch ein Polyesterspinnvlies verwendet werden. Der fertig beschichtete Träger kann mit geringer Zugspannung auf sich selbst gewickelt werden. Durch Aufbringen einer Prägung kann die geräuschkämmende Wirkung für einen Einsatz des Klebebands zum Umwickeln von Kabelsätzen weiter verbessert werden. Der Vernetzungsgrad des Klebstoffs und die Wickelparameter bei Beschichtung und Konfektionierung können so gewählt werden, dass ein Verblocken des Bandes nicht auftritt.
- Das Klebeband zeichnet sich durch einen besonders geringen Gehalt an leichtflüchtigen organischen Stoffen, insbesondere durch eine Freiheit an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Beispiel 6: Auf sich selbst wickelbares Allzweck-Klebeband

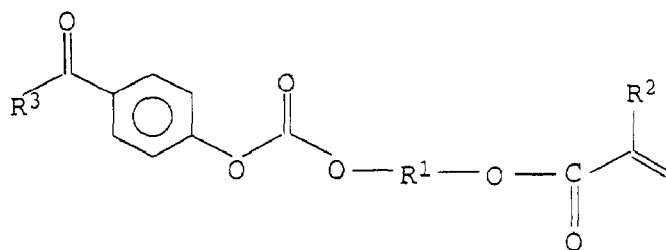
- Die Herstellung eines auf sich selbst wickelbaren, erfindungsgemäßen Allzweck-Klebebandes kann beispielsweise wie folgt erfolgen. Auf ein Polypropylen-Spinnvlies mit einem Flächengewicht von 50 g/m² und einer Materialdicke von 0,5 mm werden 90 g/m² einer erfindungsgemäßen, UV-vernetzbaren Acrylat-Hot-Melt-Klebmasse gemäß Beispiel 1 aufgebracht. Alternativ kann auch ein Polyesterspinnvlies verwendet werden. Der fertig beschichtete Träger wird mit geringer Zugspannung auf sich selbst gewickelt.
- Das Klebeband zeichnet sich durch einen besonders geringen Gehalt an leichtflüchtigen organischen Stoffen, insbesondere durch eine Freiheit an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen, wobei
 - a) eine erste Ausgangsverbindung, welche eine Säurehalogenidgruppe aufweist, und
 - b) eine zweite Ausgangsverbindung, welche eine alkoholische Hydroxygruppe aufweist,miteinander in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch verestert werden; und
wobei es sich bei dem Lösungsmittel um ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck (1 bar) handelt oder das Lösungsmittelgemisch zu mindestens 50 Gew.%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge, aus diesen Ketonen besteht; und
eine der beiden Ausgangsverbindungen mindestens eine strahlungsempfindliche Gruppe aufweist und die andere der beiden Ausgangsverbindungen mindestens eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Ausgangsverbindung eine Chlorformiatgruppe und eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe aufweist und die zweite Ausgangsverbindung eine alkoholische Hydroxygruppe und eine Phenongruppe aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung in Gegenwart von mindestens einem tertiären organischen Amin erfolgt und die Menge an eingesetztem Amin vorzugsweise im Wesentlichen stöchiometrisch ist.
4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des sich bei der Reaktion bildenden organischen Ammoniumhalogenids in der Weise durchgeführt wird, dass im Anschluss an die Reaktion Wasser in einer Menge zugegeben wird, dass sich eine im Wesentlichen gesättigte Lösung des organischen Ammoniumhalogenids in Wasser bildet und diese gesättigte wässrige Lösung von der organischen Phase abgetrennt wird.
5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass nach Abtrennung der gesättigten wässrigen Lösung in der organischen Phase gelöste verbliebene Restanteile an Ammoniumsalzen durch Temperaturabsenkung ausgefällt und abgetrennt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der als Lösungsmittel eingesetzten Ketone recycelte,

wasserhaltige Ketone sind, welche aus einem vorhergehenden Herstellungsverfahren zurückgewonnen wurden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass überschüssiges Amin durch Neutralisation mit Säure und/oder destillativ entfernt wird.
8. Lösungen von strahlungsempfindlichen, radikalisch polymerisierbaren organischen Verbindungen, wobei die Verbindungen mindestens eine strahlungsempfindliche Gruppe und mindestens eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen und in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch gelöst sind; und es sich bei dem Lösungsmittel um ein oder mehrere Ketone mit einem Siedepunkt von unter 150°C bei Normaldruck handelt oder das Lösungsmittelgemisch zu mindestens 50 Gew.%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge, aus diesen Ketonen besteht.
9. Lösung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindung die allgemeine Struktur
A-X-B aufweist, wobei
A ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine Phenongruppe aufweist,
X eine Estergruppe ist, ausgewählt aus -O-C(=O)-, -(C=O)-O und -O-(C=O)-O-,
und B ein einwertiger organischer Rest ist, welcher eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält.
10. Lösung nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisierbare organische Verbindung die allgemeine Formel



- aufweist, worin R1 für einen divalenten organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R2 für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R3 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder für eine C1-C4-Alkylgruppe steht.
11. Lösung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Lösungsmittelketonen um Dialkylketone mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 bis unter 130 °C bei 1 bar handelt und der Gehalt an radikalisch polymeri-

sierbaren organischen Verbindungen von 5 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

- 5 12. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten Lösungen oder der Lösungen gemäß den Ansprüchen 8 bis 11 zur Herstellung von strahlungsvernetz-
baren, radikalisch copolymerisierten Copolymeren.
- 10 13. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Copolymeren um Polyacrylatcopolymere handelt, vorzugsweise um Polyacrylatcopolymere welche zu mindestens 60 Gew.% aus C1- bis C10-Alkyl-
(meth)acrylaten bestehen.
- 15 14. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten Lösungen oder der Lösungen gemäß den Ansprüchen 8 bis 11 zur Herstellung von strahlungshärtba-
ren Schmelzhaftklebstoffen, strahlungshärtbaren wässrigen Polymerdispersionen, strahlungshärtbaren Beschichtungsmaterialien, strahlungshärtbaren Lacken, strah-
lungshärtbaren Druckfarben, strahlungshärtbaren Tinten, strahlungshärtbaren
20 Siebdruckmaterialien, strahlungshärtbaren Oberflächenbeschichtungen von Le-
bensmittelverpackungen.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung von Schmelzhaftklebstoffen, wobei
(i) eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellte Lösung oder eine Lösung ge-
mäß den Ansprüchen 8 bis 11 zur Verfügung gestellt wird und
(ii) die in der Lösung enthaltene strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisier-
bare organische Verbindung mit davon verschiedenen, radikalisch polymerisier-
baren Monomeren unter Bildung von strahlungsvernetzbaren Copolymeren in
einem organischen Lösungsmittel radikalisch copolymerisiert wird, und
(iii) das organische Lösungsmittel entfernt wird.
- 30 16. Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen, wobei
(i) eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellte Lösung oder eine Lösung ge-
mäß den Ansprüchen 8 bis 11 zur Verfügung gestellt wird und
(ii) die in der Lösung enthaltene strahlungsempfindliche, radikalisch polymerisier-
bare organische Verbindung mit davon verschiedenen, radikalisch polymerisier-
baren Monomeren unter Bildung von strahlungsvernetzbaren Copolymeren
35 durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart einer wässri-
gen Phase radikalisch copolymerisiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C68/02 C07C69/96 C08F220/18 C09D133/08 C09J133/08
ADD. C08F220/06 C08F220/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C08F C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 327986 A (NITTO DENKO CORP) 7 December 2006 (2006-12-07)	1,3,8
Y	Formeln (1) und (19); paragraph [0024] - paragraph [0027]	2,4-7,11
X	US 2 587 437 A (BRALLEY JAMES A ET AL) 26 February 1952 (1952-02-26) examples I, III	1,8
X	EP 1 213 306 A2 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 12 June 2002 (2002-06-12) cited in the application the whole document	8-10, 12-16
Y	EP 0 377 191 A2 (BASF AG [DE]) 11 July 1990 (1990-07-11) cited in the application Schema VII; S. 16, Z. 26-42	2,4-7,11

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2010

Date of mailing of the international search report

25/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Mooren, Nicolai

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054202

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006327986	A	07-12-2006	NONE	
US 2587437	A	26-02-1952	NONE	
EP 1213306	A2	12-06-2002	DE 10061022 A1 ES 2329223 T3	13-06-2002 24-11-2009
EP 0377191	A2	11-07-1990	CA 2005283 A1 DE 3844444 A1 ES 2061921 T3 JP 2270844 A JP 2925200 B2	30-06-1990 09-08-1990 16-12-1994 05-11-1990 28-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054202

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C68/02 C07C69/96 C08F220/18 C09D133/08 C09J133/08
ADD. C08F220/06 C08F220/30

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C C08F C09D C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2006 327986 A (NITTO DENKO CORP) 7. Dezember 2006 (2006-12-07)	1,3,8
Y	Formeln (1) und (19); Absatz [0024] - Absatz [0027]	2,4-7,11
X	US 2 587 437 A (BRALLEY JAMES A ET AL) 26. Februar 1952 (1952-02-26) Beispiele I, III	1,8
X	EP 1 213 306 A2 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 12. Juni 2002 (2002-06-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	8-10, 12-16
Y	EP 0 377 191 A2 (BASF AG [DE]) 11. Juli 1990 (1990-07-11) in der Anmeldung erwähnt Schema VII; S. 16, Z. 26-42	2,4-7,11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Mooren, Nicolai

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054202

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006327986	A	07-12-2006	KEINE	
US 2587437	A	26-02-1952	KEINE	
EP 1213306	A2	12-06-2002	DE 10061022 A1 ES 2329223 T3	13-06-2002 24-11-2009
EP 0377191	A2	11-07-1990	CA 2005283 A1 DE 3844444 A1 ES 2061921 T3 JP 2270844 A JP 2925200 B2	30-06-1990 09-08-1990 16-12-1994 05-11-1990 28-07-1999