



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 33 159 T2** 2007.10.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 208 178 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 33 159.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/23225**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 957 755.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/016244**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **08.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 4/02** (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 69/347 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

151039 P **27.08.1999** **US**

396907 **15.09.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

**Cognis IP Management GmbH, 40589 Düsseldorf,
DE**

(72) Erfinder:

**VARLEMANN, Ulrike, Randolph, MA 02368, US;
CHEN, Ning, Jamison, PA 18929, US; MARZUKI,
Arifin, Chester, PA 19013, US; NARAYAN, Ramesh,
Horsham, PA 19044, US**

(54) Bezeichnung: **MITTELS ENERGIE HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG EINES DRUCKEMP-FINDLICHEN KLEBSTOFFS**

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

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft Klebstoffe und insbesondere Haftklebstoffe, die sich von durch Energiezufuhr härtbaren polymerbildenden Zusammensetzungen ableiten.

2. Stand der Technik

[0002] Haftklebstoffe sind an sich bekannt. Ein Haftklebstoff ist ein Klebstoff, der in trockener Form bei Raumtemperatur aggressiv und dauerhaft klebrig ist und bei bloßem Kontakt fest auf einer Reihe von unterschiedlichen Oberflächen haftet, ohne daß mehr als Andruck mit dem Finger oder mit der Hand erforderlich ist. Ein Haftklebstoff braucht nicht durch Wärme oder Lösungsmittel aktiviert zu werden. Er sollte eine so große Kohäsionsfestigkeit und Elastizität aufweisen, daß er ohne Hinterlassen eines Rückstands von einer Oberfläche entfernt werden kann. Haftklebstoffe werden im allgemeinen in Klebebändern und -etiketten verwendet. Ein Klebeband enthält in der Regel ein Substrat, d.h. einen Träger, auf den der Haftklebstoff aufgetragen wird. In der Regel wird die Oberfläche des Trägers zur Verbesserung der Verankerung des Haftklebstoffs mit einem Primer behandelt. Bei Lagerung des Bands in aufgerollter Form wird die gegenüberliegende Oberfläche des Trägers im allgemeinen mit einer Trennbeschichtung, wie einem Silikon, versehen, damit das Band abgewickelt werden kann.

[0003] Man kennt verschiedene Arten von Haftklebstoffen. So können sie beispielsweise aus klebrig gemachten natürlichen oder synthetischen Kautschuken, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Acrylharzen, Vinylacetat-Copolymeren, Silikonen und polymerisierten Vinylalkylethern hergestellt werden.

[0004] Schmelzhaftklebstoffe werden in der Regel auf eine so hohe Temperatur erhitzt, daß der Haftklebstoff so fließfähig wird, daß er auf ein Substrat aufgebracht werden kann.

[0005] Haftklebstoffe vom Lösungsmitteltyp werden im allgemeinen in einem Lösungsmittel gelöst, wobei man eine Flüssigkeit erhält, die auf ein Substrat aufgebracht werden kann. Danach wird das Lösungsmittel zur Bildung der Haftklebstoffbeschichtung abgedampft.

[0006] Durch Energiezufuhr härtbare Formulierungen zur Herstellung von Haftklebstoffen enthalten in der Regel ungesättigte Monomere oder Oligomere, insbesondere Verbindungen vom Acrylat-Typ. Derartige Formulierungen enthalten in der Regel auch einen beispielsweise auf UV-Strahlung ansprechenden Photoinitiator zur Initiierung der Polymerisation. Derartige Formulierungen werden als fließfähiges Prepolymer auf ein Substrat aufgetragen und danach zur Bildung der Haftklebstoffschicht polymerisiert.

[0007] Die Eigenschaften des Haftklebstoffs können durch Änderung der Art und/oder des prozentualen Zusammensetzungsanteils der Komponenten in der Formulierung maßgeschneidert werden. Recht häufig resultiert jedoch eine Verbesserung einer Eigenschaft des Haftklebstoffs in einer Verschlechterung einer anderen. So kann man beispielsweise zur Erhöhung der Schälfestigkeit des Haftklebstoffs einen Klebrigmacher mit einem höheren Erweichungspunkt verwenden oder den Gehalt an di- oder multifunktionellem Oligomerharz erhöhen. In jedem Fall wird jedoch die Klebrigkeit des Haftklebstoffs verringert. Es besteht Bedarf an einem Verfahren, das zur Verbesserung der Schälfestigkeit verwendet werden kann, dabei aber keine entsprechende Verschlechterung der Klebrigkeit mit sich bringt.

[0008] S. M. Hamid et al. beschreiben in „SYNTHESIS AND MICELLAR BEHAVIOUR OF SOME NOVEL AMPHIPHILIC ACRYLATE AND METHACRYLATE MONOMERS“, British Polymer Journal, Amsterdam, NL, Band 16, Nr. 1, März 1984 (1984-03), Seiten 39-45, XP009009267, einen Haftvermittler als amphiphiles Monomer mit Tensidwirkung (z.B. Verbindung IV). Eine polymerisierbare Mischung aus einem Oligomer und Verbindung IV zur Herstellung eines Haftklebstoffs wird nicht vorgeschlagen.

[0009] Die CA-A-1013095 betrifft einen durch Polymerisation von mindestens zwei Monomeren gebildeten Haftklebstoff (wobei das Monomer (A) dem Haftvermittler der vorliegenden Erfindung entspricht). (B) und gegebenenfalls (C) sind Monomere und kein Oligomer, wie es bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0010] Die US-A-4 611 087 betrifft reaktive oberflächenaktive Mittel, die bei der Polymerisation in ein Polymer

eingebaut werden. Ein Haftklebstoffpolymer wird nicht vorgeschlagen.

[0011] Die US-A-3 770 491 betrifft ein statistisch aufgebautes Copolymer, das bei Polymerisation einen harten kratzfesten Film liefert. Diese Filme sind hart und nicht klebrig.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Hier wird eine durch Energiezufuhr härtbare polymerbildende Zusammensetzung bereitgestellt, enthaltend ein ungesättigtes Oligomerharz und eine Verbindung der allgemeinen Formel: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$ worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht, R^2 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ und R^8 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder polycycloaliphatischen Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ und R^8 von Wasserstoff verschieden ist, und n für 0 oder 1 steht.

[0013] Der von der hier beschriebenen Zusammensetzung abgeleitete Haftklebstoff weist eine verbesserte Schälfestigkeit und Klebrigkeit auf.

NÄHERE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM(EN)

[0014] Die erfindungsgemäße durch Energiezufuhr härtbare Haftklebstoff-Formulierung enthält ein ungesättigtes Oligomerharz und einen neuen Haftvermittler, der nachstehend ausführlich besprochen wird. Die Haftklebstoff-Formulierungen enthalten vorzugsweise außerdem einen Klebrigmacher, ein Kettenverlängerungsmittel und/oder ein reaktives Verdünnungsmittel und gegebenenfalls einen Polymerisationsinitiator und ein Antioxidans. Den Haftklebstoff-Formulierungen können auch verschiedene andere fakultative Additive einverleibt werden, wie Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Fasern, Glas- oder Polymerteilchen, elektrisch leitfähige oder wärmeleitfähige Teilchen und andere derartige Materialien, die an sich bekannt sind.

[0015] Ein Bereich typischer prozentualer Komponentenanteile für durch Energiezufuhr härtbare Haftklebstoff-Formulierungen ist nachstehend in Tabelle I angegeben.

TABELLE I

(Gew.-%)

<u>Komponente</u>	<u>Allgemeiner Bereich</u>	<u>Bevorzugter Bereich</u>
Oligomerharz	10 bis 70%	30 bis 40%
Kettenverlängerungsmittel	0 bis 50%	20 bis 30%
Reaktives Verdünnungsmittel	0 bis 50%	2 bis 10%
Klebrigmacher	5 bis 50%	10 bis 30%
Haftvermittler	0 bis 50%	2 bis 10%
Polymerisationsinitiator	0,1 bis 20%	3 bis 10%
Antioxidans	0 bis 5%	0,5 bis 2%
Polymerisationsstabilisator	0,01 bis 1%	0,05 bis 0,2%

[0016] Nunmehr unter genauerer Bezugnahme auf die einzelnen Komponenten, sind die in der durch Energiezufuhr härtbaren Haftklebstoff-Formulierung verwendeten Oligomere ohne Lösungsmittelzusatz bei Raumtemperatur flüssig und enthalten mindestens eine ungesättigte Doppelbindung an Enden oder Seitenketten des Moleküls.

[0017] Diese flüssigen Oligomere können nach verschiedenen Methoden synthetisiert werden, wie beispielsweise:

- (1) Ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzung eines Diols und einer Disäure oder eines Diesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol in einem geeigneten organi-

schen Lösungsmittel durch herkömmliche Lösungspolymerisation und nachfolgende Umsetzung der Hydroxylgruppen des resultierenden Polyesters mit einer Acryl- oder Methacrylsäure in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors und eines Katalysators zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz;

(2) Ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzung eines Diamins und einer Disäure oder eines Diesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol und nachfolgende Umsetzung der Hydroxylgruppen des resultierenden Polyamids mit einer Acryl- oder Methacrylsäure in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors und eines Katalysators zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz;

(3) Ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzung eines Diols und eines Diisocyanats mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol und nachfolgende Umsetzung der Hydroxylgruppen der resultierenden Verbindung (Halburethan) mit einem hydroxylterminierten Acrylmolekül zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz;

(4) Ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzung eines Polyethers und eines Diisocyanats mit überschüssiger Isocyanatfunktionalität mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol und nachfolgende Umsetzung der Hydroxylgruppen der resultierenden Verbindung (Halburethan) mit einem hydroxylterminierten Acrylmolekül in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors und eines Katalysators zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz;

(5) Ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzung eines Diols und einer Disäure oder eines Diesters mit überschüssiger Funktionalität und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol und nachfolgende Umsetzung der resultierenden Verbindung mit einem ungesättigten Monomer mit einer Epoxidgruppe in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors und eines Katalysators zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz;

(6) Ein Polymerisationsverfahren durch Umsetzung eines hydroxylterminierten Polyethers und eines Diisocyanats, eines Diols oder einer Dicarbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 g/mol bis 40.000 g/mol und nachfolgende Umsetzung der resultierenden epoxidfunktionellen Verbindung mit einem Vinylmonomer mit Carbonsäureseitengruppen in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors und eines Katalysators zur Einführung olefinischer ungesättigter Bindungen in das Harz.

[0018] Die Polyesterbindungen, auf die oben Bezug genommen wurde, können aus linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen Diolen oder Disäuren hergestellt werden, wie beispielsweise Neopentandiol, Hexamethylendiol, Cyclohexandiol, Phthalsäure, Adipinsäure und dergleichen. Bei den Diisocyanatverbindungen kann es sich beispielsweise um Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat handeln.

[0019] Bei den hydroxylterminierten Acrylmolekülen kann es sich beispielsweise um 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat oder dergleichen handeln. Zu den carboxylfunktionellen Acrylmonomeren gehören beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0020] Beispiele für die zu verwendende Acrylesterverbindung sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und dergleichen. Vorzugsweise liegt eine derartige Acrylesterverbindung in der Hauptkette des Oligomers in einer Menge von 5 Gew.-% oder mehr vor.

[0021] Beispiele für das Monomer mit einer Carboxylgruppe sind Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen. Beispiele für das Monomer mit einer Epoxidgruppe sind Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Beispiele für das Monomer mit einer Hydroxylgruppe sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat usw.

[0022] Beispiele für das Monomer mit einer Aminogruppe sind Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat.

[0023] Geeignete Oligomere zur Verwendung in der Haftklebstoff-Formulierung können durch Umsetzung von Lacton-Acrylat-Addukten mit Polycarbonsäurepolyanhydriden nach dem Verfahren gemäß der US-PS 5,912,831 von Narayan et al., worauf hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird, hergestellt werden. Bevorzugte Oligomere sind Urethanacrylat-Oligomere. Ein besonders bevorzugtes Oligomerharz zur Verwendung in der Haftklebstoff-Formulierung hierin ist ein difunktionelles aromatisches Urethanacrylat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 8.500 bis etwa 30.000 und vorzugsweise etwa 16.000 bis etwa 18.000, das von Henkel Corporation unter der Bezeichnung RCC 13-572 erhältlich ist.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff „Klebrigmacher“ auf jedes Material, das verwendet werden kann, um der Klebstoffzusammensetzung Klebrigkeit zu verleihen. Klebrigkeit („Tack“) ist gemäß ASTM D-1878-61T definiert als die Eigenschaft eines Materials, die es dazu befähigt, sofort bei Kontakt mit einer anderen Oberfläche eine Bindung meßbarer Stärke zu bilden. Klebrigmacher können in durch Energiezufuhr härtbaren Haftklebstoff-Formulierungen im allgemeinen in Konzentrationen im Bereich von 0 bis etwa 50 Gew.-% der Formulierung, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, verwendet werden.

[0025] Beispiele für Klebrigmacher zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Formulierung sind natürliche und synthetische Terpene, phenolmodifizierte Terpene, Tallöl, Balsamharz, Wurzelharz, Kohlenwasserstoffharze wie Polyvinylcyclohexan und Poly(t-butylstyrol) und Kolophoniumester wie Glycerinester von Kolophonium und Pentaerythritester von Kolophonium. Als Klebrigmacher zur Verwendung in der Haftklebstoff-Formulierung eignet sich u.a. im Handel erhältliches Norsolene-Kohlenwasserstoffharz.

[0026] Der Haftklebstoff-Formulierung können zur Erhöhung der Kettenlänge des Oligomers Kettenverlängerungsmittel einverleibt werden. Kettenverlängerungsmittel bauen lineare Strukturen zwischen Vernetzungspunkten auf. Bevorzugte Kettenverlängerungsmittel zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Haftklebstoff-Formulierungen sind u.a. Nonylphenoethoxyatmonoacrylat (erhältlich von Henkel Corporation unter der Bezeichnung PH 4003), 2-Phenoxyethylacrylat (erhältlich von Henkel Corporation unter der Bezeichnung PH 4035), Phenoethoxyatmonoacrylat (erhältlich von Henkel Corporation unter der Bezeichnung PH 4039) und propoxyliertes Nonylphenolacrylat (erhältlich von Henkel Corporation unter der Bezeichnung RCC 12-960).

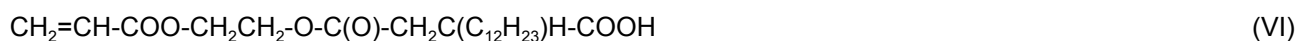
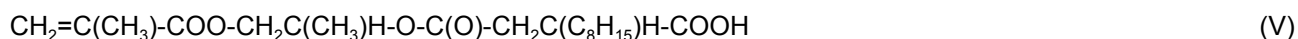
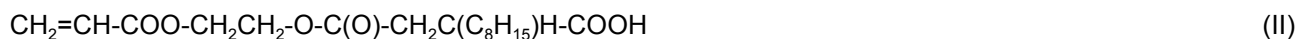
[0027] Reaktive Verdünnungsmittel werden zur Herabsetzung der Viskosität der Haftklebstoff-Formulierung zur Erleichterung des Aufbringens der Formulierung auf ein Substrat bei Raumtemperatur verwendet. Zu den reaktiven Verdünnungsmitteln gehört eine breite Palette von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, wie: Monoacrylate und -methacrylate, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Acryl, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, ethoxyliertes Nonylphenoacrylat, copolymerisierbare Mischungen acrylierter Monomere, wie diejenigen gemäß der US-PS 4,652,274, und acrylierte Oligomere, wie diejenigen gemäß der US-PS 4,642,126; auf diese beiden Patentschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Ein bevorzugtes reaktives Verdünnungsmittel ist Monomethoxytripropylenglykolmonoacrylat, das von Henkel Corporation unter der Bezeichnung Photomer® 8061 erhältlich ist. Brauchbar ist auch ein reaktives Amin/Tripropylenglykoldiacrylat-Addukt, das von Henkel Corporation unter der Bezeichnung RCC 12-967 erhältlich ist.

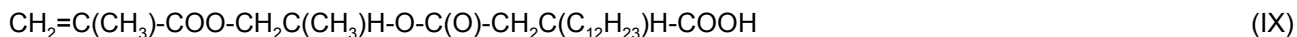
[0028] Die erfindungsgemäße Haftklebstoff-Formulierung enthält einen neuen Haftvermittler, der eine Verbindung der allgemeinen Formel:



worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht, R^2 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder polycycloaliphatischen Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, enthält. Bei einer bevorzugten Ausführungsform steht mindestens eine der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 für eine ungesättigte aliphatische Gruppe. Besonders bevorzugte Beispiele für geeignete Substituenten sind Octanyl und Docenyl.

[0029] Geeignete Haftvermittler sind beispielsweise die Verbindungen der folgenden Formeln:





[0030] Ganz besonders bevorzugte Haftvermittler sind u.a. der Octenylmono{1-methyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)-oxy]-1-methylethyl}ester von Butandisäure (Verbindung V oben); der Dodecenylnono{1-methyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-1-methylethyl}ester von Butandisäure (Verbindung IX oben); der Octenylmono{2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl}ester von Butandisäure (Verbindung III oben) und der Dodecenylnono{2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl}ester von Butandisäure (Verbindung VII oben).

[0031] Der erfindungsgemäße Haftvermittler kann durch Umsetzung eines Hydroxyalkylesters von (Meth)acrylsäure mit beispielsweise einem alkyl-, alkenyl- oder alkinylsubstituierten cyclischen Anhydrid wie einem substituierten Bernsteinsäureanhydrid oder einem substituierten Glutarsäureanhydrid auf herkömmliche Art und Weise synthetisiert werden. So hat der Hydroxyalkylester von (Meth)acrylsäure die Formel: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{OH}$ worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht und R^2 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen steht. Bevorzugte unsubstituierte Alkylgruppen sind beispielsweise $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Eine geeignete methylsubstituierte Alkylengruppe ist beispielsweise $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$. Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylatester sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Geeignete alkyl-, alkenyl- und alkinylsubstituierte Anhydride sind an sich bekannt und im Handel erhältlich.

[0032] Der erfindungsgemäße Haftvermittler verbessert vorteilhafterweise sowohl die Schälfestigkeit als auch die Klebrigkeit. In der nachstehenden Tabelle II werden aus Formulierungen mit Haftvermittlern gemäß obiger Formel I mit Haftklebstoffen ohne Haftvermittler oder mit Haftvermittlern ohne die aliphatische Gruppe R^3 oder R^4 verglichen. In Tabelle II hat Verbindung A die Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ und Verbindung B die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$.

[0033] Daher fällt weder Verbindung A noch Verbindung B in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung. Die Verbindungen II, III und VII entsprechen den oben angegebenen Formeln II, III bzw. VII.

TABELLE II

(Eigenschaften von verschiedene Haftvermittler enthaltenden Haftklebstoffen)

Haftvermittler	Schälfestigkeit (g/Zoll)	Schlingenwert (g/Zoll ²)
Keiner	800 (315 g/cm)	900 (140 g/cm ²)
Verbindung A	750-800 (295-315 g/cm)	900 (140 g/cm ²)
Verbindung B	800 (315 g/cm)	750-800 (116-124 g/cm ²)
Verbindung II	950 (1150 g/cm)	1150 (178 g/cm ²)
Verbindung III	1350 (532 g/cm)	1500 (283 g/cm ²)
Verbindung VII	1250 (492 g/cm)	1400 (217 g/cm ²)

[0034] Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen II, III und VII enthaltende Haftklebstoffe durch eine mindestens 18% größere Schälfestigkeit und einen mindestens 27% größeren Schlingenwert als Haftklebstoffe ohne Haftvermittler oder mit den obigen Verbindungen A und B gekennzeichnet.

[0035] Die Härtung der Haftklebstoff-Formulierung erfolgt durch Einwirkung einer geeigneten Energiequelle, wie beispielsweise Wärme, UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Bei Verwendung von Elektronenstrahlen ist in der Haftklebstoff-Formulierung kein Polymerisationsinitiator erforderlich. Wenn jedoch eine Härtung durch UV-Strahlung oder Wärme vorgesehen ist, ist ein geeigneter Photoinitiator oder thermischer Initiator erforderlich.

[0036] Zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Photoinitiatoren sind u.a. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, Benzildimethylketal, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on, 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholinopropanonyl)-9-butylcarbazol, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 4-Chlorthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 4-Isopropylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin, 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-n-butoxyethylester und Kombinationen davon.

[0037] Ganz besonders bevorzugt sind von den oben aufgeführten Photoinitiatoren 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (erhältlich von Ciba-Geigy unter der Bezeichnung Darocur 1173) und 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on (erhältlich von Ciba-Geigy unter der Bezeichnung Irgacure 369).

[0038] Thermische Initiatoren sind u.a. Peroxide, Hydroperoxide, Perester und Diazoverbindungen, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid, Acetylperoxid, Benzoylhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Butylperbenzoat und dergleichen.

[0039] Ein geeignetes Antioxidans zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Tetrakis[methylen(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, das von Ciba-Geigy Corporation unter der Bezeichnung Irganox 1010 erhältlich ist.

[0040] Vorzugsweise wird ein Polymerisationsstabilisator zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation der Formulierung vor dem vorgesehenen Härtungsschritt zugesetzt. Ein geeigneter Stabilisator ist Methyl-ethylhydrochinon (MEHQ).

[0041] Die Haftklebstoff-Formulierung wird durch Mischen der oben aufgeführten Komponenten in einem geeigneten Gefäß hergestellt.

[0042] Die bevorzugte Formulierung ist im ungehärteten Zustand fließfähig und wird durch Spritzen, Streichen, Wischen (oder eine andere geeignete Methode) auf ein geeignetes Substrat, beispielsweise einen Trägerstreifen für ein Klebeband oder -etikett, aufgebracht. Haftklebstoffe werden beispielsweise in Abdeckband, Verpackungsband, Versiegelungsbändern, transparenten Bändern, medizinischen Bändern, selbstklebenden ablösbaren Notizen und selbstversiegelnden Umschlägen und Verpackungen sowie DVDs verwendet. Zu den Substraten, auf die der Haftklebstoff aufgebracht werden kann, gehören Papier, flexible Polymerfolie, steife Kunststoffe, Metall (z.B. Metallfolien oder -bleche), Keramik, Glas und Holz.

[0043] Bei dem Verfahren zum Beschichten eines Substrats gemäß der vorliegenden Erfindung bringt man die gegebenenfalls einen Photoinitiator enthaltende Haftklebstoff-Formulierung auf die Oberfläche des Substrats auf und läßt danach eine Strahlungsquelle einwirken, bis sich auf dem Substrat ein anhaftender trockener polymerisierter Film gebildet hat. Zur Initiierung der Härtung der Formulierungen geeignete Strahlungsenergiequellen sind in der Literatur ausgiebig beschrieben und dem Fachmann gut bekannt. Hierzu gehören Quellen von korpuskulärer und nichtkorpuskulärer Strahlung, die Wellenlängen von weniger als 700 Nanometer produzieren.

[0044] Besonders gut geeignet ist aktinische Strahlung im Bereich von 180–440 nm, die zweckmäßigerweise durch Verwendung einer von mehreren im Handel erhältlichen UV-Quellen, die speziell für diesen Zweck vorgesehen sind, erhältlich ist. Hierzu gehören Nieder-, Mittel- und Hochdruck-Quecksilberdampf lampen, He-Cd- und Ar-Laser und Xenonlichtbogenlampen. Photoinitiatorsysteme mit einer entsprechenden Empfindlichkeit gegenüber Licht in diesem Wellenband werden normalerweise in die Formulierung eingearbeitet und führen zur Bildung von reaktiven Spezies, die die radikalische Polymerisation initiieren können. Ebenso kann die radikalische Polymerisation durch Bestrahlen der Formulierung mit einem Elektronenstrahl ohne Verwendung eines Photoinitiators hergestellt werden. Besonders gut eignet sich für diesen Zweck ein Gerät, das zur Erzeugung eines Vorhangs von Elektronen mit Energien zwischen 150 und 300 KeV befähigt ist, dessen Verwendung in der Literatur gut dokumentiert ist.

[0045] Besonders bevorzugte Strahlungsquellen emittieren elektromagnetische Strahlung überwiegend im UV-Band. Bei Verwendung einer derartigen Quelle enthält die polymerisierbare Zusammensetzung vorzugsweise einen gegenüber UV-Strahlung empfindlichen Photoinitiator.

[0046] Die zur Härtung der Zusammensetzung notwendige Strahlungsmenge wird natürlich vom Bestrahlungswinkel, der Dicke der aufzubringenden Beschichtung und der Menge polymerisierbarer Gruppen in der Beschichtungszusammensetzung sowie der An- oder Abwesenheit eines radikalisch initiierenden Katalysators abhängen. Für eine gegebene Zusammensetzung wird die erforderliche Strahlungsmenge und -dauer am besten durch Versuche bestimmt, bei denen die Menge strahlungsempfindlicher pi-Bindungen bestimmt wird, die nach Einwirkung der Strahlungsquelle nicht gehärtet ist. In der Regel wird ein UV-Quelle mit einer Wellenlänge zwischen 20 und 420 nm (z.B. eine gefilterte Quecksilberlichtbogenlampe) auf beschichtete Oberflächen auf einem Beförderungssystem gerichtet, welches eine für das Strahlungsabsorptionsprofil der Zusammensetzung (welches durch den gewünschten Härtingsgrad, die Dicke der zu härtenden Beschichtung und die Polymerisationsrate der Zusammensetzung beeinflusst wird) geeignete Geschwindigkeit des Durchgangs unter der UV-Quelle bereitstellt.

[0047] Die Güte der erhaltenen Haftklebstoffbeschichtung wird durch Eigenschaften wie „Schälhaftung“, „Schnellklebkraft“, „Rollkugelleblichkeit“ und „Scherhaftung“ bestimmt.

[0048] Die Schälhaftung ist die Kraft, die zum Ablösen eines Haftklebebands von einer Platte oder seinem eigenen Träger bei einem spezifizierten Winkel und einer spezifizierten Geschwindigkeit erforderlich ist. Die Schälhaftung kann gemäß der Prüfnorm PSTC-1 des Pressure Sensitive Tape Council gemessen werden.

[0049] Die Schnellklebkraft ist die Eigenschaft eines Haftklebebands, die das sofortige Haften des Bands auf einer Oberfläche ohne externen Druck zur Gewährleistung eines gründlicheren Kontakts verursacht. Gemäß der Normprüfung PSTC-5 wird die Schnellklebkraft als die Widerstandskraft gegen Abziehen eines Bands in einem Winkel von 90° von einer Normoberfläche, auf die es ohne anderen Druck als das Gewicht des Bands selbst aufgebracht worden ist, gemessen.

[0050] Bei der Rollkugelleblichkeitsprüfung PSTC-6 wird die Klebrigkeit des Klebebands gemessen, wenn die Haftung nicht so groß ist, daß man mit der standardmäßigen Schälhaftungsmethode eine Ablesung erhält.

[0051] Die Scherhaftung ist definiert als die Kraft, die zum Abziehen des Haftklebebands von einer flachen Normoberfläche parallel zur Oberfläche, auf der es mit einem bestimmten Druck befestigt worden ist, erforderlich ist. Gemäß der Normprüfung PSTC-7 wird die Scherhaftung als die Zeit, die zum Abziehen einer Normfläche Band von einer Prüfplatte unter einer Normbelastung erforderlich ist, oder als der Weg, den das Band in einer gegebenen Zeit auf einer Prüfplatte unter einer Normbelastung abgelöst worden ist, gemessen.

[0052] Die folgenden Beispiele sollen verschiedene Aspekte der vorliegenden Erfindung erläutern. Das folgende Vergleichsbeispiel A illustriert eine Haftklebstoff-Formulierung ohne den erfindungsgemäßen Haftvermittler.

BEISPIEL 1

Synthese von Urethanacrylat-Oligomer

[0053] In einem 500 ml-Glaskessel wird eine Menge von 0,1 mol isocyanatterminiertem Prepolymer und 0,1 ml Dibutylzinnlaurat vorgelegt. Die Mischung wurde unter Durchleiten von Luft auf 70°C erhitzt, wonach unter Rühren der Mischung bei 200 U/min eine Lösung von Diol (0,05 mol) zugetropft wurde. Nach zwei Stunden Reaktion wurde Hydroxyethylacrylat (0,1 mol) zur Verkappung des restlichen Isocyanats zugegeben und die Temperatur des Kessels auf 77°C erhöht. Nach weiteren zwei Stunden wurde eine Probe zur Analyse entnommen. Der Rest wurde in eine Flasche überführt und im Dunkeln aufbewahrt.

BEISPIEL 2

Synthese von Haftvermittler

[0054] Eine Menge von 61,43 g Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurde mit 0,11 g Methylethylhydrochinon (MEHQ) und 0,375 g Triphenylphosphin (TPP) vermischt. Zu dieser Mischung wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten 94,50 g n-Octenylbernsteinsäureanhydrid getropft. Während der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 88°C erhöht. Nach der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 100°C erhöht. Über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg wurde Luft in die Reaktionsmischung geleitet. Es wurde eine Menge von insgesamt 150,3 g Produkt gewonnen. Das Produkt hat eine Viskosität von 200 cPs (0,2 Pa·s) (Brookfield, Spindel Nr. 3) und eine Dichte von 1,03 g/ml.

BEISPIEL 3

Synthese von Haftvermittler

[0055] Eine Menge von 68,00 g Hydroxypropylmethacrylat wurde mit 0,11 g MEHQ und 0,375 g TPP vermischt. Zu dieser Mischung wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten 94,50 g n-Octenylbernsteinsäureanhydrid getropft. Während der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 88°C erhöht. Nach der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 100°C erhöht. Über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg wurde Luft in die Reaktionsmischung geleitet. Es wurde eine Menge von insgesamt 161,0 g Produkt gewonnen. Das Produkt hat eine Viskosität von 300 cPs (0,3 Pa·s) (Brookfield, Spindel Nr. 3) und eine Dichte von 1,03 g/ml.

BEISPIEL 4

Synthese von Haftvermittler

[0056] Eine Menge von 36 g Hydroxypropylmethacrylat wurde mit 0,072 g MEHQ und 0,26 g TPP vermischt. Zu dieser Mischung wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten 66,5 g n-Dodecenybernsteinsäureanhydrid getropft. Während der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 88°C erhöht. Nach der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 100°C erhöht. Über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg wurde Luft in die Reaktionsmischung geleitet.

BEISPIEL 5

[0057] Es wurde ein Urethanoligomerharz hergestellt, das Adipinsäure/Neopentylglykopolyesterdiol/Isophorondiisocyanat/Hydroxyethylacrylat enthielt.

[0058] Zur Herstellung des Urethanoligomers wurden Adipinsäure und Neopentylglykopolyesterdiol in einen Kolben gegeben und unter Spülen mit N₂ auf 65°C erhitzt. Dann wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten Isophorondiisocyanat (IPDI) zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde 1 Stunde auf 85°C erhöht. Dann wurde die Temperatur auf 70°C gesenkt und über einen Zeitraum von 10 Minuten 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) zugegeben. Dann wurde die Reaktionstemperatur 1 Stunde 45 Minuten auf 90°C erhöht. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 80°C abgekühlt und dann aus dem Kolben ausgetragen und aufbewahrt. Das erhaltene Harz war eine klare, hellgelb gefärbte viskose Substanz mit einer Viskosität von 64.906 cPs (64,9 Pa·s) (Brookfield-DVIII-Viskosimeter, Spindel Nr. 34, 0,5 U/min bei 60°C). Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des Harzes betrug 15.000 und das Verhältnis (M_w/M_n) des gewichtsmittleren Molekulargewichts zum zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) 3,7.

[0059] Das in diesem Beispiel hergestellte Urethanoligomerharz wird im folgenden als Urethanharz A bezeichnet.

BEISPIEL 6

[0060] Durch Mischen der folgenden Komponenten wurde eine Haftklebstoff-Formulierung hergestellt, wobei „phr“ für Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymer in der Zusammensetzung steht. Verbindung V ist, wie oben angegeben, der Octenylmono{1-methyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-1-methylethyl}ester von Butandisäure.

Komponente	Gewichtsteile
Urethanharz A (Beispiel 5)	34
Reaktives Verdünnungsmittel (Photomer 8061)	6

Haftvermittler (Verbindung V)	6
Kettenverlängerungsmittel (PH 4003)	23
Klebrigmacher (Norsolene S- 115)	20
Stabilisator (MEHQ)	0,1 phr
Antioxidans (Irganox 1010)	1
Photoinitiator (Darocur 1173)	10

[0061] Die Haftklebstoff-Formulierung hierin wurde dann auf eine Polymerfolie aufgetragen und mit einer F300SD-UV-Birne bei 25 ft/min (7,62 m/min) gehärtet, was ein Haftklebeband ergab. Das Band wurde dann nach den Normprüfmethoden PSTC-1 auf Schälfestigkeit, PSTC-5 auf Schlingenwert und PSTC-7 auf Scherfestigkeit geprüft.

[0062] Der gehärtete Haftklebstoff wies die folgenden Eigenschaften auf:

180-Schälfestigkeit	1370 g/Zoll (539 g/cm)
Schlingenwert	1420 g/Zoll ² (220 g/cm ²)
Scherfestigkeit	1780 min

BEISPIEL 7

[0063] Durch Mischen der folgenden Komponenten wurde eine Haftklebstoff-Formulierung hergestellt.

Komponente	Gewichtsteile
Urethanharz A	37
Photomer 8061	6,5
Verbindung V	6,5
PH 4003	24,8
Norsolene S-115	21,8
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1,2
Darocur 1173	2,2

[0064] Die Formulierung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 6 auf eine Polymerfolie aufgetragen und gehärtet. Das Haftklebeband wurde dann auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 6 geprüft. Der gehärtete Haftklebstoff wies die folgenden Eigenschaften auf:

180-Schälfestigkeit	1540 g/Zoll (606 g/cm)
Schlingenwert	1080 g/Zoll ² (1689 g/cm ²)
Scherfestigkeit	> 10.000 min

BEISPIEL 8

[0065] Durch Mischen der folgenden Komponenten wurde eine Haftklebstoff-Formulierung hergestellt.

Komponente	Gewichtsteile
Urethanharz A	35,5
Photomer 8061	6,3
Verbindung V	6,3
PH 4003	23,8
Norsolene S-115	20,8
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1,0
Darocur 1173	6,3

[0066] Die Formulierung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 6 auf eine Polymerfolie aufgetragen und gehärtet. Das Haftklebeband wurde dann auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 6 geprüft. Der gehärtete Haftklebstoff wies die folgenden Eigenschaften auf:

180-Schälfestigkeit	1400 g/Zoll (551 g/cm)
Schlingenwert	1440 g/Zoll ² (232 g/cm ²)
Scherfestigkeit	5660 min

VERGLEICHBSBEISPIEL A

[0067] Durch Mischen der folgenden Komponenten, die keinen Haftvermittler enthalten, wurde eine Haftklebstoff-Formulierung hergestellt.

Komponente	Gewichtsteile
Urethanharz A	34
Photomer 8061	6
PH 4003	29
Norsolene S-115	20
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1
Darocur 1173	10

[0068] Die Formulierung wurde auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 6 auf eine Polymerfolie aufgetragen, gehärtet und geprüft. Der gehärtete Haftklebstoff wies die folgenden Eigenschaften auf:

180-Schälfestigkeit	742 g/Zoll (292 g/cm)
Schlingenwert	863 g/Zoll ² (134 g/cm ²)
Scherfestigkeit	5000 min

[0069] Wie aus nachstehender Tabelle III ersichtlich ist, in der die Testergebnisse aus den Beispielen 6, 7 und 8 und Vergleichsbeispiel A zusammengestellt sind, werden die Eigenschaften des gehärteten Haftklebstoffs, insbesondere hinsichtlich der 180°-Schälfestigkeit und des Schlingenwerts, durch Einarbeitung des erfindungsgemäßen Haftvermittlers in die Haftklebstoff-Formulierung erheblich verbessert.

TABELLE III

Beispiel	Schälfestigkeit (g/Zoll)	Schlingenwert (g/Zoll ²)	Scher- festigkeit (min)
6	1370 (539 g/cm)	1420 (220 g/cm ²)	1780
7	1540 (606 g/cm)	1080 (169 g/cm ²)	>10.000
8	1400 (551 g/cm)	1440 (232 g/cm ²)	5660
Vgl.- Bsp. A	742 (299 g/cm)	863 (134 g/cm ²)	5000

VERGLEICHBSBEISPIEL B

[0070] Ein im Handel von der Firma Manco erhältliches Abdeckband mit geringer Festigkeit wurde gemäß den Prüfmethode aus obigem Beispiel 6 auf 180°-Schälfestigkeit und Schlingenwert geprüft. Das Abdeckband besaß eine Schälfestigkeit von 830 g/Zoll und einen Schlingenwert von 440 g/in².

VERGLEICHBSBEISPIEL C

[0071] Ein im Handel von der Firma 3M unter der Bezeichnung Scotch® 3750 erhältliches Verpackungsband mit hoher Festigkeit wurde gemäß den Prüfmethode aus obigem Beispiel 6 auf 180°-Schälfestigkeit und Schlingenwert geprüft. Das Verpackungsband besaß eine Schälfestigkeit von 1090 g/Zoll (429 g/cm) und einen Schlingenwert von 1250 g/in² (194 g/cm²). Wie ersichtlich ist, besaß der aus der erfindungsgemäßen Formulierung hergestellte Haftklebstoff eine größere Schälfestigkeit und einen größeren Schlingenwert als das im Handel erhältliche Produkt.

Patentansprüche

1. Durch Energiezufuhr härtbare polymerbildende Zusammensetzung, enthaltend:
 - a) ein ungesättigtes Oligomerharz und
 - b) eine Verbindung der allgemeinen Formel: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$ worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht, R^2 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ und R^8 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder polycycloaliphatischen Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ und R^8 von Wasserstoff verschieden ist, und n für 0 oder 1 steht.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der R^1 für Methyl steht.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der R^2 für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ steht.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der $n = 0$ und eine der Gruppen $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ und R^8 für $-\text{C}_8\text{H}_{15}$ steht.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in der R^1 für Wasserstoff steht und R^2 für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ steht.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in der R^1 für Wasserstoff steht und R^2 für $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ steht.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in der R^1 für Methyl steht und R^2 für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ steht.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, in der R^1 für Methyl steht und R^2 für $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ steht.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der $n = 0$ und eine der Gruppen $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ und R^6 für $-\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ steht.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, in der R¹ für Wasserstoff steht und R² für -CH₂CH₂- oder -CH₂C(CH₃)H- steht.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, in der R¹ für Methyl steht und R² für -CH₂CH₂- oder -CH₂C(CH₃)H- steht.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11, in der es sich bei dem Oligomerharz um ein difunktionelles aromatisches Urethanacrylat handelt.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11, die ferner einen Klebrigmacher enthält.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der es sich bei dem Klebrigmacher um eine aus der Gruppe bestehend aus natürlichen Terpenen, synthetischen Terpenen, phenolmodifizierten Terpenen, Tallöl, Balsamharz, Wurzelharz, Glycerinestern von Kolophonium, Pentaerythritestern von Kolophonium, Polyvinylcyclohexan und Poly(*t*-butylstyrol) ausgewählte Verbindung handelt.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der es sich bei dem Klebrigmacher um ein Kohlenwasserstoffharz handelt.
16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11, die ferner einen Polymerisationsinitiator enthält.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, in der es sich bei dem Polymerisationsinitiator um einen Photoinitiator aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, Benzildimethylketal, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on, 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholinopropanonyl)-9-butylcarbazol, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 4-Chlorthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 4-Isopropylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin, 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-n-butoxyethylester und Kombinationen davon handelt.
18. Haftklebstoff, gebildet durch Bestrahlung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–11 mit einer polymerhärtenden Dosis polymerhärtender Strahlung.
19. Haftklebstoff nach Anspruch 18, bei dem es sich bei der polymerhärtenden Strahlung um UV-Strahlung handelt.
20. Aufklebbarer Artikel, umfassend ein Substrat und den auf dem Substrat aufgetragenen Haftklebstoff nach Anspruch 18.
21. Aufklebbarer Artikel nach Anspruch 20, bei dem das Substrat ein Material aus der Gruppe bestehend aus Papier, Polymerfolie, Metall, Keramik, Glas und Holz umfaßt.
22. Aufklebbarer Artikel nach Anspruch 20 mit einer Schälfestigkeit von mindestens 539,37 g/cm (1.370 g/Zoll) aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen