



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 113 T2** 2007.02.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 539 896 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 113.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/13551**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 761 019.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/000961**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.05.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 4/06** (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02013604 **19.06.2002** **EP**

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**GRAICHEN, H., Andreas, 40721 Hilden, DE; GOEB,
R., Siegfried, 47877 Willich, DE**

(54) Bezeichnung: **STRAHLUNGSHURTBARER, LÖSUNGSMITTELFREIER UND AUFDRUCKBARER VORGUNGER
EINES HAFTKLEBMITTELS**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen freiradikalisch strahlungshärtbaren, lösungsmittelfreien und druckfähigen Vorläufer eines Haftklebers. Die vorliegende Erfindung betrifft auch den Haftkleber, der durch Härten des Vorläufers durch aktinische Strahlung und insbesondere durch UV-Strahlung erhältlich ist, sowie ein Verfahren zum Zusammenfügen eines ersten Substrats mit einem zweiten Substrat unter Verwendung des Vorläufers beziehungsweise des Haftklebers.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Haftkleber können als vorgehärtete Klebetapes, die zu der erforderlichen Form gestanzt sein können, auf ein Substrat aufgebracht werden. Obwohl diese Technik für viele technische Anwendungen zweckmäßig ist und üblicherweise keinen speziellen in-situ-Härtungsschritt benötigt, kann sie in anderen technischen Anwendungen aus den folgenden Gründen nachteilig sein:

- Doppelseitige Klebetapes erfordern üblicherweise die Verwendung von einem oder mehreren Trennlintern, die nach Aufbringung des Klebetapes weggeworfen werden müssen. Wenn das Klebetape zu einer gewünschten Form gestanzt wird, muss das überschüssige Tape auch weggeworfen werden.
- Insbesondere in der Elektronikindustrie werden die Formen der zu klebenden Substrate tendenziell kleiner und komplizierter, so dass das Stanzen der Klebetapes eher schwieriger und technisch anspruchsvoller wird.

[0003] Es ist in Betracht dessen vorgeschlagen worden, Flüssigkleber zu verwenden, die beispielsweise durch ein Druckverfahren aufgebracht werden können. US-B1-6,180,200 offenbart beispielsweise eine hybrid-freiradikalisch und kationisch härtbare Haftklebezusammensetzung, die durch Siebdruck aufgebracht werden kann und zum Bonding von DVDs verwendet wird. Die Zusammensetzung umfasst Acrylatoligomere und gegebenenfalls Acrylatmonomere, die mit einem kationischen Epoxyharzsystem copolymerisiert werden. Die Acrylatkomponente der Zusammensetzung wird durch UV-Strahlung gehärtet. Danach werden die beiden DVD-Hälften zusammengepresst und die Epoxykomponente der Zusammensetzung härtet kationisch weiter. Die "Dunkel"-Härtungszeit der Epoxykomponente beträgt in der Regel 24 Stunden, was allerdings für viele Anwendungen nicht akzeptabel ist.

[0004] JP-A-2001/226,645 offenbart eine Zusammensetzung, die ein Acrylatoligomer, ein Acrylatmonomer und einen Photoinitiator umfasst. Die Zusammensetzung hat eine Viskosität zwischen 300 und 600 mPa·s, so dass sie beispielsweise durch Gravuroffsetdruck aufgebracht werden kann. Die Zusammensetzung liefert nach dem Härten ein Polymermaterial, das geringfügig selbstklebend ist, jedoch keine Haftklebeeigenschaften zeigt.

[0005] US-A-4,174,307 und US-A-4,305,854 offenbaren eine bei Raumtemperatur durch UV-Strahlung härtbare, monomere, im Wesentlichen wasserunlösliche Zusammensetzung, die Polyurethanverbindungen mit zwei oder mehr olefinisch ungesättigten Gruppen und einen Photoinitiator umfasst. Die Zusammensetzungen können gedruckt und beispielsweise als Vehikel für Drucktinten verwendet werden. Die Scherungswerte der gehärteten Polymere erfüllen jedoch nicht alle praktischen Anforderungen.

[0006] Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen UV-härtbaren lösungsmittelfreien Vorläufer eines Haftklebers bereitzustellen, der durch Drucktechniken, wie beispielsweise Siebdruck oder Flexodruck, aufgebracht werden kann und die Mängel der Zusammensetzungen des Standes der Technik nicht oder lediglich in geringerem Ausmaß zeigt. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen derartigen Vorläufer zu liefern, der in kurzen Härtingszeiten von vorzugsweise weniger als 5 Minuten und besonders bevorzugt weniger als 1 Minute gehärtet werden kann. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen derartigen Vorläufer bereitzustellen, der nach dem Härten einen Haftkleber mit hohen statischen Scherungswerten von verschiedenen Substraten einschließlich ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und/oder hohe Temperaturwerte des Adhäsionsversagens durch Scherung (SAFT-Werte) von verschiedenen Substraten einschließlich rostfreiem Stahl liefert. Andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung lassen sich der folgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung entnehmen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft einen freiradikalisch strahlungshärtbaren, lösungsmittelfreien und druckfähigen Vorläufer eines Haftklebers, wobei der Vorläufer umfasst:

- (i) 30 bis 75 Gew.-% von einer oder mehreren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen, wobei mindestens eine der Oligomerverbindungen mindestens eine Urethanbindung umfasst,
- (ii) 0 bis 15 Gew.-% von einer oder mehreren poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen,
- (iii) 5 bis 45 Gew.-% von einer oder mehreren UV-härtbaren Monomerverbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% von einer oder mehreren Monomerverbindungen, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Gruppen umfassen, und
- (v) eine wirksame Menge von einem oder mehreren freiradikalischen Photoinitiatoren,

wobei die Prozentsätze, die Gewichtsprozentsätze in Bezug auf die Masse des Vorläufers sind, so gewählt werden, dass der Vorläufer eine dynamische Viskosität bei 20°C und mit einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ zwischen 300 und 15.000 mPa·s hat und wobei die UV-härtbaren Monomere der Komponenten (iii) und (iv) mindestens eine UV-härtbare Monomerverbindung, deren Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 0°C aufweist, in einer Menge von bis zu 40 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers umfassen.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen Haftkleber, der erhältlich ist, indem der erfindungsgemäße Vorläufer aktinischer Strahlung und insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt wird.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Kleben eines UV-transparenten Substrats an ein anderes Substrat, umfassend die Schritte:

- (i) Aufbringen des erfindungsgemäßen Vorläufers auf eines der Substrate,
- (ii) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf den Vorläufer unter Verwendung einer Strahlungsdosis, so dass der Vorläufer nur teilweise gehärtet wird,
- (iii) Unterbrechen der Behandlung mit aktinischer und/oder UV-Strahlung und Zusammenstellen der beiden Substrate gegeneinander, wobei der teilweise polymerisierte Vorläufer sandwichartig zwischen den beiden Substraten liegt, und
- (iv) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf die Zusammenstellung durch das UV-transparente Substrat hindurch unter Verwendung einer Strahlungsdosis, die ausreichend hoch ist, um den Vorläufer vollständig zu härten.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Kleben eines ersten Substrats an ein zweites Substrat, umfassend die Schritte:

- (i) Aufbringen des erfindungsgemäßen Vorläufers auf ein Substrat,
- (ii) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf den Vorläufer, um den Vorläufer vollständig zu härten,
- und (iii) Kleben des zweiten Substrats an den freiliegenden Haftkleber an dem ersten Substrat.

Kurze Beschreibung der Figur

[0011] **Fig. 1** zeigt die dynamische Viskosität des Vorläufers von Beispiel 19 als Funktion der Schergeschwindigkeit, wobei die obere Kurve für einen Aufwärtsscan (im Zeitverlauf zunehmende Schergeschwindigkeit) und die untere Kurve für einen Abwärtsscan (im Zeitverlauf abnehmende Schergeschwindigkeit) steht.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

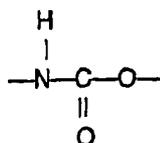
[0012] Der Begriff Oligomerverbindungen bezieht sich, wie hier zuvor und nachfolgend verwendet, auf polymere Verbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht mit einem durchschnittlichem Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) zwischen 1000 und 35.000 und insbesondere zwischen 1.000 und 30.000. Oligomere Verbindungen sind in der Regel bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck flüssig, wobei die dynamische Viskosität vorzugsweise unter 500 Pa·s und insbesondere unter 200 Pa·s bei 20°C und einer Schergeschwindigkeit von s⁻¹ liegt.

[0013] Der Begriff Monomerverbindungen bezieht sich, wie hier zuvor und nachfolgend verwendet, auf Bausteine mit niedrigem Molekulargewicht, die an einer Polymerisationsreaktion unter Bildung eines polymeren Materials teilnehmen können. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) der Monomerverbindungen liegt vorzugsweise unter 1.000 und insbesondere unter 750. Ethylenisch ungesättigte Monomere können ein Polymer bilden, indem sie nach einem freiradikalischen Polymerisationsmechanismus mit sich selbst reagieren.

[0014] Im Falle der Oligomere bezieht sich der Begriff "mono(meth)acrylat-funktional", wie zuvor und nachfolgend verwendet, auf Oligomere mit einer durchschnittlichen Mono(methacrylat)funktionalität zwischen 0,7 und 1,3, insbesondere zwischen 0,8 und 1,2 und besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1,1. Im Falle der Oligomere bezieht sich der Begriff "poly(meth)acrylat-funktional", wie zuvor und nachfolgend verwendet, auf Oligomere mit einer durchschnittlichen Acrylatfunktionalität von mindestens 1,5 und insbesondere mindestens 1,8. Die durchschnittliche (Meth)acrylatfunktionalität derartiger poly(meth)acrylat-funktionaler Oligomere ist vorzugsweise niedriger als 5, insbesondere niedriger als 3 und besonders bevorzugt niedriger als 2,5.

[0015] Ein Substrat wird hier zuvor und danach als mindestens partiell (oder teilweise) transparent für aktinische Strahlung und/oder UV-Strahlung bezeichnet, wenn das Verhältnis der Intensität dieser aktinischen Strahlung und/oder UV-Strahlung nach Passieren des mindestens partiell transparenten Substrats mindestens 50% und insbesondere mindestens 60% in Bezug auf die Intensität der einfallenden Strahlung ist.

[0016] Der erfindungsgemäße freiradikalisch strahlungshärtbare, lösungsmittelfreie und druckfähige Vorläufer umfasst als erste Komponente (i) ein oder mehrere monomethacrylat-funktionale Oligomerverbindungen, wobei mindestens eine der Oligomerverbindungen mindestens eine Urethanbindung umfasst:



[0017] Die erfindungsgemäß brauchbaren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomere können verzweigt oder im Wesentlichen linear sein, und die (meth)acrylat-funktionale(n) Gruppe beziehungsweise Gruppen kann bzw. können endständige Gruppen und/oder seitenständige Seitengruppen sein, die an das Oligomergrundgerüst gebunden sind. Die Zusammensetzung des oligomeren Grundgerüst ist nicht kritisch und kann beispielsweise auf einem Polyether, Polyester einschließlich Polycarbonat, Polyolefin oder einem Copolymer davon basieren. Es ist auch möglich, dass das oligomere Grundgerüst einen oder mehrere oligomere Blöcke umfasst, wie beispielsweise Polyether- oder Polyesterblöcke, die miteinander verbunden sind, beispielsweise mittels Urethanbindungen.

[0018] Das oligomere Grundgerüst der mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (i) wird vorzugsweise so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur eines durch Polymerisieren dieser Oligomere erhaltenen Homopolymers zwischen -30 und 100°C und insbesondere zwischen -30 und 70°C liegt.

[0019] Das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) der mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen von Komponente (i) liegt vorzugsweise zwischen 1.500 und 35.000 und insbesondere zwischen 3.000 und 30.000.

[0020] Mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomere können nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden.

[0021] Mono(meth)acrylat-funktionale Polyetheroligomere können beispielsweise erhalten werden, indem cyclische Ethermonomere, wie beispielsweise Oxirane, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, oder Tetrahydrofuran unter Verwendung von α,ω -hydroxy(meth)acrylat-funktionalen Verbindungen, wie HEA oder HEMA (2-Hydroxyethyl(meth)acrylat) als Starter- oder Terminierungsverbindung polymerisiert werden. Die Reaktion liefert eine α,ω -hydroxy-mono(meth)acrylat-funktionale Polyetheroligomerverbindung.

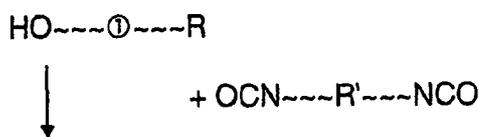
[0022] Mono(meth)acrylat-funktionale Polyesteroligomere können beispielsweise erhalten werden, indem beispielsweise cyclische Ester, wie beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Pivalolacton, unter Verwendung von α,ω -hydroxy(meth)acrylat-funktionalen Verbindungen, wie HEA oder HEMA, als Start- oder Terminierungsverbindung polymerisiert werden. Die Reaktion liefert eine α,ω -hydroxy-mono(meth)acrylat-funktionale Polyesteroligomerverbindung.

[0023] Die oben spezifizierten Verfahren, die mono(meth)acrylat-funktionale Oligomere liefern, sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie zu begrenzen. Der Fachmann kann leicht andere synthetische Verfahren zur Herstellung von mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomeren identifizieren und anwenden, die ein Polyether-, Polyester-, Polyether/Polyester- oder ein anderes Grundgerüst umfassen.

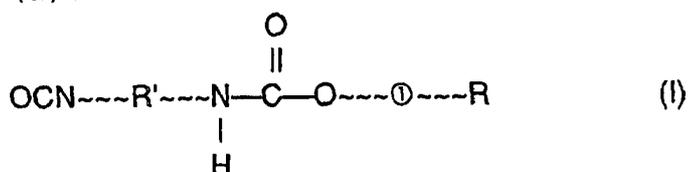
[0024] Mindestens eines der mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomere umfasst mindestens eine und insbe-

sondere mindestens zwei Urethanbindungen.

[0025] Mono(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, können erhalten werden, indem eine monohydroxy-funktionale Oligomerverbindung in einem ersten Schritt (a) mit einer Diisocyanatverbindung im Überschuss umgesetzt wird.

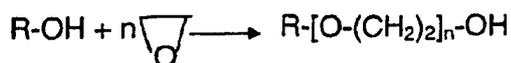


Schritt (a):



[0026] In der Reaktionsstufe (a) bezeichnen (1) und R' schematisch das Gerüst beziehungsweise die Molekülstruktur der monohydroxy-funktionalen Oligomerverbindung und der Diisocyanatverbindung. Die monohydroxy-funktionale Oligomerverbindung kann beispielsweise ein monohydroxy-funktionales Polyether- beziehungsweise Polyesteroligomer sein.

[0027] Monohydroxy-funktionale Polyetheroligomere können beispielsweise erhalten werden, indem cyclische Ether, wie beispielsweise Oxirane oder Tetrahydrofurane, mit einer Alkoholverbindung R-OH als Start- oder Terminierungsverbindung umgesetzt werden. Dies kann wie folgt beispielhaft dargestellt werden:

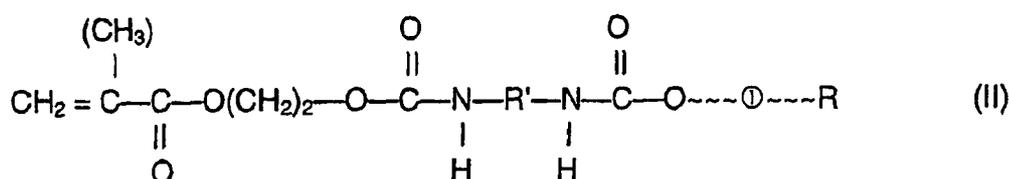
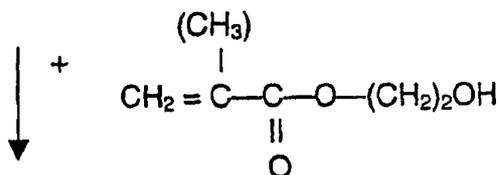
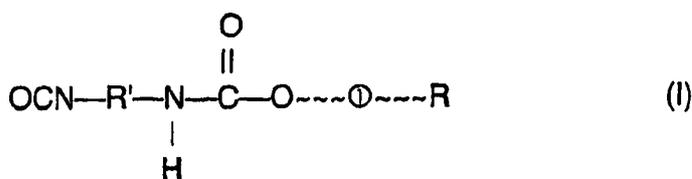


wobei R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist.

[0028] Monohydroxy-funktionale Polyesteroligomere können in ähnlicher Weise beispielsweise erhalten werden, indem cyclische Ester, wie beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Pivalolacton, mit einer Alkoholverbindung als Start- oder Terminierungsverbindung umgesetzt werden. Monohydroxy-funktionale Polyesteroligomere können auch beispielsweise durch eine Veresterung beziehungsweise Umesterung von α,ω -hydroxycarbonsäure-funktionalen Polyesteroligomeren erhalten werden.

[0029] Die in Schritt (a) verwendeten Diisocyanatverbindungen umfassen vorzugsweise 1–5-, insbesondere 1–2-Diisocyanatverbindungen, die vorzugsweise aus einer Gruppe von Diisocyanaten ausgewählt sind, die 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Cyclopentyl-1,3-diisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexen-1,4-diisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat), 2,2-Diphenylpropan-4,4'-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, Xyloldiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat, Azobenzol-4,4'-diisocyanat, m- oder p-Tetramethylxyloldiisocyanat und 1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat umfasst.

[0030] Die so erhaltene mono-isocyanat-funktionale Oligomerverbindung der Formel I wird danach in Schritt (b) mit einer α,ω -hydroxy-(meth)acrylat-funktionalen Verbindung, wie beispielsweise HEA oder HEMA, umgesetzt, um eine mono(meth)acrylat-funktionale Oligomerverbindung der Formel II zu liefern, die in Komponente (i) des Vorläufers der vorliegenden Erfindung brauchbar ist.



[0031] Die (Meth)acrylat-Funktionalität der so erhaltenen Verbindung II ist im Wesentlichen 1.

[0032] Es ist alternativ auch möglich, mono(meth)acrylat-funktionale Oligomerverbindungen herzustellen, indem ein monohydroxy-funktionales Oligomer, wie beispielsweise ein monohydroxy-funktionales Polyetheroligomer oder ein monohydroxy-funktionales Polyesteroligomer, mit einer α,ω -isocyanato-(meth)acrylat-funktionalen Verbindung umgesetzt wird, beispielsweise Isocyanatoethyl(meth)acrylat.

[0033] Mono(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, können beispielsweise auch erhalten werden, indem (a)' eine oder mehrere α,ω -Dihydroxyoligomerverbindungen mit einer oder mehreren Diisocyanatverbindungen im Überschuss umgesetzt werden, so dass ein oder mehrere Addukte einer α,ω -Dihydroxyoligomerverbindung mit zwei Diisocyanatverbindungen gebildet werden, während die Polyurethanpolymerisationsnebenreaktion effektiv unterdrückt wird, (b)' ein Überschuss der resultierenden Addukte mit einer α,ω -hydroxy-(meth)acrylat-funktionalen Verbindung, wie beispielsweise HEA oder HEMA, umgesetzt wird und (c)' das Reaktionsprodukt von Schritt (b)' mit einer oder mehreren monohydroxy-funktionalen Verbindungen, wie beispielsweise Alkoholen, umgesetzt wird, um eine mono(meth)acrylat-funktionale Oligomerverbindung der Formel III zu liefern, die in der Komponente (i) der vorliegenden Erfindung brauchbar ist.

[0034] Die in Schritt (a) verwendeten α,ω -Dihydroxyoligomerverbindungen sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, die α,ω -Dihydroxypolyesteroligomere (einschließlich α,ω -Dihydroxypolycarbonatoligomeren) und α,ω -Dihydroxypolyetheroligomere umfasst, die jeweils an beiden Enden Hydroxygruppen tragen. Es ist auch möglich, wenn auch weniger bevorzugt, dihydroxy-funktionale Oligomerverbindungen mit zwei nicht endständigen Hydroxylgruppen zu verwenden.

[0035] Das durchschnittliche Molekulargewicht der dihydroxy-funktionalen Oligomerverbindung wird vorzugsweise so gewählt, dass das gewünschte durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) des resultierenden monoacrylat-funktionalen Oligomers erhalten wird. Das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der dihydroxy-funktionalen Oligomerverbindungen liegt vorzugsweise zwischen 800 und 34.000 und insbesondere zwischen 1.000 und 30.000.

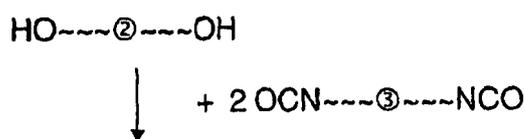
[0036] In Schritt (a)' kann auch mehr als eine dihydroxy-funktionale Oligomerverbindung verwendet werden, obwohl es üblicherweise bevorzugt ist, zwischen 1 und 5 und insbesondere zwischen 1 und 3 der dihydroxy-funktionalen Oligomerverbindungen zu verwenden. Eine geringere Menge von einer oder mehreren tri- oder höheren hydroxy-funktionalen Oligomerverbindungen kann zusätzlich zu den dihydroxy-funktionalen Oligomerverbindungen verwendet werden, obwohl dies üblicherweise nicht bevorzugt ist, weil die Funktionalität des resultierenden mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomers schwieriger zu kontrollieren ist.

[0037] Die dihydroxy-funktionalen Polyesteroligomerverbindungen werden vorzugsweise aus einem oder mehreren Alkoholen hergestellt, die mindestens 2 Hydroxylgruppen und eine oder mehrere Dicarbonsäuren enthalten. Zu bevorzugten Beispielen für difunktionale Alkohole gehören Ethylenglykol, 1,3- und 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methylpentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Pentandiol und 1,12-Dodecandiol. Die Dicarbonsäuren sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, die Adipin-, Bernstein-, Sebacin-, Kork-, Methyladipin-, Glutar-, Pimelin-, Azelain-, Thiodipropion-, Citracon- und aromatische Dicarbonsäuren umfasst, wie beispielsweise Terephthal- und Phthalsäure. Hydroxycarbonsäuren, Lactone und Carbonate, wie beispielsweise ϵ -Caprolacton und 3-Hydroxybuttersäure, können ferner zur Herstellung von Polyesterdiolen verwendet werden.

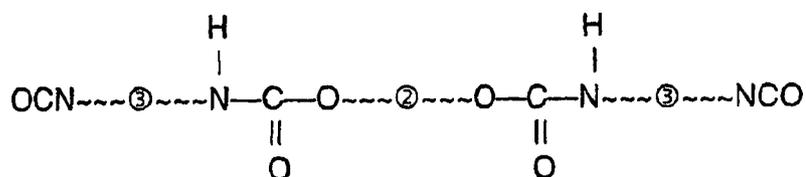
[0038] Die dihydroxy-funktionalen Polyetheroligomerverbindungen sind vorzugsweise Kondensationsprodukte von einem oder mehreren Alkylenglykolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,5-Pentandiol. Bevorzugte dihydroxyfunktionale Polyetheroligomerverbindungen werden ferner aus Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten.

[0039] Die oben im Zusammenhang mit Schritt (a) beispielhaft angegebenen Diisocyanatverbindungen können auch in Schritt (a)' verwendet werden.

[0040] Die Diisocyanatverbindungen werden in Schritt (a)' im Überschuss in Bezug auf die dihydroxy-funktionalen Oligomerverbindungen verwendet, so dass die Polyurethan-Polymerisationsnebenreaktion effektiv unterdrückt wird. Vorzugsweise werden pro Mol der einen oder mehreren α,ω -Dihydroxyoligomerverbindungen mindestens 2 und insbesondere mindestens 5 Mol und besonders bevorzugt mindestens 8 Mol von einer oder mehreren Diisocyanatverbindungen verwendet. Die Reaktion von Schritt (a) kann schematisch wie folgt veranschaulicht werden:



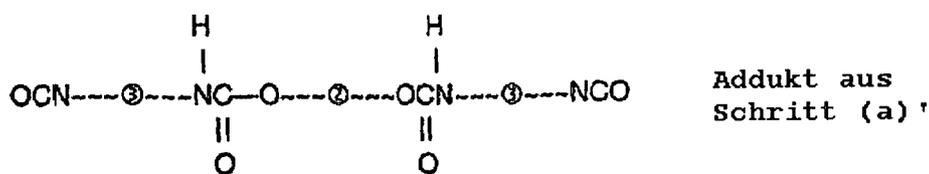
Schritt (a)':



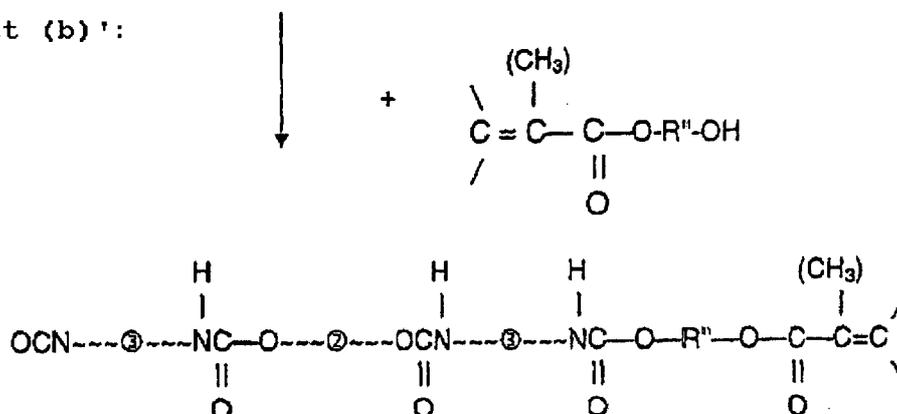
worin ---(2)--- und ---(3)--- schematisch das Grundgerüst beziehungsweise die Molekülstruktur der α,ω -Dihydroxyoligomerverbindung beziehungsweise der Diisocyanatverbindung bezeichnen.

[0041] Ein Überschuss des in Schritt (a)' erhaltenen Addukts wird in Schritt (b)' mit einer α,ω -hydroxy(meth)acrylat-funktionalen Verbindung, wie beispielsweise HEA oder HEMA, umgesetzt. Zu anderen geeigneten α,ω -hydroxy-(meth)acrylat-funktionalen Monomeren gehören beispielsweise Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat.

[0042] Die Reaktion von Schritt (b)' kann schematisch wie folgt veranschaulicht werden:

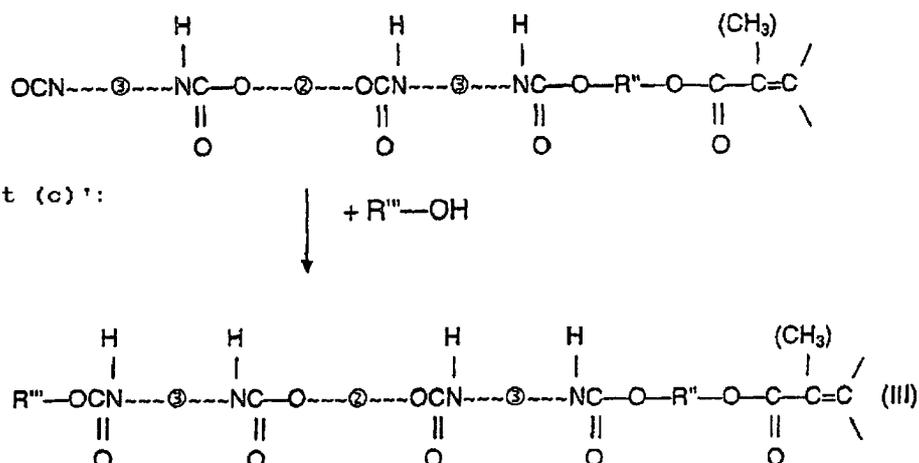


Schritt (b) ':



wobei R'' beispielsweise eine gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe ist.

[0043] In einem letzten Schritt (c)' wird das Reaktionsprodukt von Schritt (b)' mit einem monohydroxy-funktionalen Monomer, wie beispielsweise einer Alkoholverbindung, umgesetzt, um die mono(meth)acrylat-funktionale Oligomerverbindung der Formel III bereitzustellen, die in Komponente (i) der vorliegenden Erfindung brauchbar ist. Dieser Reaktionsschritt kann wie folgt schematisch dargestellt werden:



wobei R''' beispielsweise eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist.

[0044] Der Fachmann kann die Reaktionsbedingungen leicht so wählen, dass die (Meth)acrylatfunktionalität der Verbindung der Formel III zwischen 0,9 und 1,3 und insbesondere zwischen 0,9 und 1,2 liegt.

[0045] Die oben beschriebenen speziellen Reaktionsmechanismen und die spezifischen Beispiele für α,ω -Dihydroxyoligomerverbindungen, Diisocyanate, α,ω -hydroxy-mono(meth)acrylat-funktionale Monomerverbindungen und (mono)hydroxy-funktionale Monomerverbindungen, die oben offenbart sind, sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen, ohne sie zu begrenzen. Der Fachmann kann leicht und ohne irgendeine erfinderrische Anstrengung andere Reaktionsverfahren und Verbindungen als die oben beispielhaft verwendeten nutzen.

[0046] Mono(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, sind beispielsweise von der Rahn AG, Zürich, Schweiz, im Handel erhältlich. GENOMER 4188 ist eine Mischung, die aus 80 Gew.-% eines auf monoacrylat-funktionalen Polyester basierenden Oligomers, das mindestens eine Urethanbindung umfasst, und 20 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat besteht; das Oligomer, welches GENOMER 4188 umfasst, hat ein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) von etwa 8.000, und die durchschnittliche Acrylatfunktionalität ist $1 \pm 0,1$.

[0047] Das mono(meth)acrylat-funktionale Oligomer mit mindestens einer Urethanbindung hat vorzugsweise mindestens 2 und insbesondere mindestens 4 Urethanbindungen.

[0048] Die Komponente (i) des erfindungsgemäßen Vorläufers umfasst vorzugsweise zwischen 1 und 5, insbesondere zwischen 1 und 4 und besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 von einem oder mehreren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomeren. In einer bevorzugten Ausführungsform des Vorläufers der vorliegenden Erfindung liegt die Masse von einem oder mehreren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomeren mit mindestens einer Urethanbindung in Bezug auf die Masse der Komponente (i) zwischen 60 und 100% und bevorzugter zwischen 80 und 100%.

[0049] Komponente (i) des erfindungsgemäßen Vorläufers umfasst zwischen 30 und 75 Gew.-% von einer oder mehreren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen in Bezug auf die Masse des Vorläufers, wobei mindestens eine der Oligomerverbindungen mindestens eine Urethaneinheit umfasst. Die Viskosität des Vorläufers neigt dazu, zu hoch zu werden, wenn die Menge an Komponente (i) in Bezug auf die Masse des Vorläufers 75 Gew.-% übersteigt, so dass der Vorläufer dazu neigt, seine Druckfähigkeit zu verlieren. Die Verwendung eines sehr hohen Prozentsatzes an Komponente (i) von mehr als 75 Gew.-% und das Auswählen der Oligomerverbindungen der Formel (I) in einer Weise, so dass sie ein sehr niedriges durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) aufweisen, ist auch nicht möglich, weil dies dazu neigt, die Leistung der resultierenden Haftkleber nachteilig zu beeinflussen. Wenn die Menge an Komponente (i) in Bezug auf die Masse des Vorläufers weniger als 30 Gew.-% beträgt, neigt die Viskosität des Vorläufers dazu, zu niedrig zu sein, und der resultierende Kleber neigt dazu, nachteilige Eigenschaften zu zeigen, wie beispielsweise eine unzureichende Kohäsionsfestigkeit.

[0050] Der erfindungsgemäße freiradikalisch strahlungshärtbare, lösungsmittelfreie und druckfähige Vorläufer der vorliegenden Erfindung umfasst als eine zweite optionale Komponente (ii) eine oder mehrere poly(meth)acrylat-funktionale Oligomerverbindungen in einer Menge zwischen 0 und 15 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers.

[0051] Die erfindungsgemäß brauchbaren poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomere können verzweigt oder im Wesentlichen linear sein, und die (meth)acrylat-funktionale(n) Gruppe(n) kann bzw. können endständige Gruppen und/oder seitenständige Seitengruppen sein, die an das Polymergrundgerüst gebunden sind.

[0052] Die Zusammensetzung des Oligomergrundgerüst ist nicht kritisch und kann beispielsweise auf einem Polyether, Polyester, Polycarbonat, Polyolefin oder einem Copolymer davon basieren. Es ist auch möglich, dass das Oligomergrundgerüst ein oder mehrere oligomere Blöcke umfasst, die miteinander beispielsweise über Urethanbindungen verbunden sind.

[0053] Das oligomere Grundgerüst der poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (ii) wird vorzugsweise so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur eines durch Polymerisieren dieser Oligomere erhaltenen Homopolymers zwischen -30 und 100° und insbesondere zwischen -30 und 70°C liegt.

[0054] Das durchschnittliche Molekulargewicht der poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen von Komponente (ii) liegt vorzugsweise zwischen 1.000 und 35.000 und insbesondere zwischen 1.000 und 30.000.

[0055] Poly(meth)acrylat-funktionale Oligomere können nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden. Di(meth)acrylat-funktionale Polyesteroligomere können beispielsweise erhalten werden, indem α,ω -di(carbonylhydroxy)funktionale Polyesteroligomere mit Diisocyanaten und anschließend mit α,ω -hydroxy(meth)acrylat-funktionalen Verbindungen umgesetzt werden, wie beispielsweise HEA oder HEMA. Di(meth)acrylat-funktionale Polyesteroligomere können auch erhalten werden, indem α,ω -dihydroxy-funktionale Polyesteroligomere mit α,ω -isocyanato-(meth)acrylat-funktionalen Verbindungen umgesetzt werden, wie beispielsweise Isocyanatoethyl(meth)acrylat.

[0056] Mindestens eines der poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomere umfasst mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und besonders bevorzugt mindestens vier Urethanbindungen.

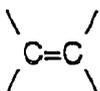
[0057] Di(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, können beispielsweise erhalten werden, indem das obige Addukt aus Schritt (a)' mit einer oder mehreren α,ω -hydroxy(meth)acrylat-funktionalen Verbindungen, wie beispielsweise HEA oder HEMA, im Überschuss umgesetzt wird. Verfahren zur Herstellung von poly(meth)acrylat-funktionalen Urethanoligomeren sind beispielsweise

auch in US-A-5,847,021 offenbart.

[0058] Poly(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, sind im Handel erhältlich, beispielsweise von Sartomer Co., Exton, PA, USA, als Sartomer CN 966 oder Sartomer CV 965 und von Radcure Co., Louisville, KY, USA, als Ebecryl 230. Poly(meth)acrylat-funktionale Oligomere, die mindestens eine Urethanbindung umfassen, sind auch von Rahn AG, Zürich, Schweiz, unter der Handelsbezeichnung GENOMER erhältlich. GENOMER 4269, das beispielsweise in den nachfolgend beschriebenen Beispielen verwendet wird, ist eine Mischung, die 80 Gew.-% eines diacrylat-funktionalen Polyesterurethanoligomers umfasst.

[0059] Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Vorläufers umfasst zwischen 0 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers, von einer oder mehreren poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen. Wenn die Masse der Komponente (ii) höher als 15 Gew.-% ist, neigt der resultierende Kleber dazu, nachteilige Eigenschaften zu zeigen, wie beispielsweise eine unzureichende Schäl- und Scherfestigkeit. Bei einer Masse von mehr als 15 Gew.-% zeigt der resultierende Kleber auch in der Regel keine Klebrigkeit bei Raumtemperatur und neigt dazu, kein Haftkleber zu sein. Die Klebrigkeit kann quantitativ durch den Polyken™-Sondenklebrigkeitstest bewertet werden, der in dem nachfolgenden Testabschnitt beschrieben ist. Vollständig gehärtete Vorläufer mit einer Klebrigkeit von weniger als 100 g und insbesondere weniger als 50 g werden als im Wesentlichen klebfrei angesehen.

[0060] Der erfindungsgemäße freiradikalisch strahlungshärtbare, lösungsmittelfreie und druckfähige Vorläufer umfasst als dritte Komponente (iii) eine oder mehrere Monomerverbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe



umfassen, in einer Menge zwischen 5 und 45 Gew.-%. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Gruppen sind Vinyl-, Vinylen-, Allyl- und insbesondere (Meth)acrylatgruppen.

[0061] Erfindungsgemäß brauchbare Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen, können hinsichtlich ihrer Polarität oder hinsichtlich der Glasübergangstemperatur eines Homopolymers unterschieden werden, das durch radikalisches Polymerisieren des jeweiligen Monomers erhalten wird.

[0062] Der Begriff polare Monomere beinhaltet sowohl mäßig polare als auch stark polare Monomere. Polarität (das bedeutet Wasserstoffbindungsfähigkeit) wird oft durch den Gebrauch von Begriffen wie "stark", "mäßig" oder "schwach" beschrieben. Druckschriften, die diese und andere Löslichkeitsbegriffe beschrieben, sind Paint Testing Manual, 3. Auflage, G. G. Seward, Herausgeber, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, USA, und "A Three-Dimensional Approach to Solubility", Journal of Paint Technology, Band 38, Nr. 496, Seiten 269–280.

[0063] Zu geeigneten Beispielen für schwach polare Monomere gehören beispielsweise lineare oder verzweigte, monofunktionale, ungesättigte Acrylate oder Methacrylate von nicht-tertiären Alkylalkoholen, deren Alkylgruppen 4 bis 15 und insbesondere 4 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen. Zu Beispielen für diese niederen Alkylacrylate, die erfindungsgemäß verwendet werden, gehören n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Methylbutylacrylat, Isononylacrylat, n-Nonylacrylat, Isoamylacrylat, n-Decylacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Isobornylacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat, Dodecylacrylat, Ethoxy-ethoxyethylacrylat und 2-Acrylsäure-2-((butylamino)carbonyl)oxyethylester, jedoch nicht auf diese beschränkt. Zu bevorzugten niederen Acrylat- und Methacrylastern gehören Isooctylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isononylacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat und Dodecylacrylat.

[0064] Zu mäßig polaren und stark polaren Monomeren, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamide, N-Vinyllactame, wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Acryloylmorpholin und Dimethylaminopropylmethacrylat.

[0065] Monomere mit niedriger T_g mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und einer Glasübergangstemperatur des entsprechenden Homopolymers von weniger als 0°C, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen beispielsweise n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Caprolactonacrylat, Isodecylacrylat, Tridecylacrylat, Laurylmethacrylat, Methoxy-polyethylenglykolmo-

nomethacrylat, Laurylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Ethoxy-ethoxyethylacrylat und ethoxyliertes Nonylacrylat. Besonders bevorzugt sind 2-Ethylhexylacrylat, Ethoxy-ethoxyethylacrylat, Tridecylacrylat und ethoxyliertes Nonylacrylat.

[0066] Zu Monomeren mit hoher T_g und einer ethylenisch ungesättigten Gruppe sowie einer Glasübergangstemperatur des entsprechenden Homopolymers von 50°C oder mehr, die in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, gehören beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Isobornylacrylat, Acryloylmorpholin, Isobornylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat und Acrylamid. Besonders bevorzugt sind N-Vinylpyrrolidon und Acryloylmorpholin.

[0067] Die Menge der stark und mäßig polaren Monomerverbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen, ist in Bezug auf die Masse der Verbindungen von Komponente (iii) vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 12,5 Gew.-%.

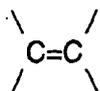
[0068] Die Menge des einen oder der mehreren schwach polaren Monomere, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen, beträgt in Bezug zu der Masse des Vorläufers vorzugsweise mindestens 3,5 Gew.-% und insbesondere mindestens 5,0 Gew.-%.

[0069] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Summe der Mengen der höheren (meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (ii) und der mono(meth)acrylat-funktionalen Monomere mit einer T_g von mehr als 50°C der Komponente (iii) weniger als 17,5 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers. Wenn die durchschnittliche (Meth)acrylatfunktionalität der höheren (meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (ii) höher als 2,5 ist, beträgt die Summe der Mengen dieser höheren (meth)acrylat-funktionalen Oligomere und der mono(meth)acrylat-funktionalen Monomere mit einer T_g von mehr als 50°C vorzugsweise weniger als 12,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers. Wenn die Summe der Mengen der höheren (meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (ii) und der mono(meth)acrylat-funktionalen Monomere mit einer T_g von 50°C oder mehr so gewählt wird, dass sie oberhalb der obigen Grenzwerte liegt, neigen die durch Polymerisieren des Vorläufers erhaltenen Reaktionsprodukte dazu, keine Haftkleber zu sein.

[0070] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Menge der mono(meth)acrylat-funktionalen Monomere der Komponente (iii) mit einer T_g von 0°C oder weniger zwischen 5 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 35 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 15 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers.

[0071] Komponente (iii) des erfindungsgemäßen Vorläufers umfasst zwischen 5 und 45 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers, von einer oder mehreren Monomerverbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen. Die Viskosität des Vorläufers neigt dazu, zu niedrig zu werden, wenn die Menge an Komponente (iii) in Bezug auf die Masse des Vorläufers 45 Gew.-% übersteigt. Die Verwendung eines sehr hohen Prozentsatzes der Komponente (iii) von mehr als 45 Gew.-% neigt auch dazu, Kleber zu ergeben, die nachteilige Werte der Schälfestigkeit und Kohäsionsfestigkeit zeigen. Wenn die Menge an Komponente (iii) in Bezug auf die Masse des Vorläufers unter 5 Gew.-% liegt, neigt die Viskosität des Vorläufers dazu, zu hoch zu sein, so dass der Vorläufer dazu neigt, seine Druckfähigkeit zu verlieren. Der resultierende Kleber ist eher kautschukartig und zeigt in der Regel keine viskoelastischen Eigenschaften, das bedeutet, dass er dazu neigt, kein Haftkleber zu sein.

[0072] Der erfindungsgemäße freiradikalisch strahlungshärtbare, lösungsmittelfreie und druckfähige Vorläufer umfasst als vierte optionale Komponente (iv) eine oder mehrere Monomerverbindungen, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Gruppen



umfassen, in einer Menge zwischen 0 und 5 Gew.-%.

[0073] Beispiele für geeignete Monomerverbindungen, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Gruppen umfassen, sind C_2 - C_{12} -Kohlenwasserstoffdioldiacrylate, wie 1,6-Hexandioldiacrylat, C_4 - C_{14} -Kohlenwasserstoffdivinylether, wie Hexandioldivinylether, und C_3 - C_{12} -Kohlenwasserstofftrioletriacylate, wie Trimethylolpropantriacylat. Bevorzugt sind zwei oder höhere acrylat-funktionale Monomere und insbesondere di- oder triacrylat-funktionale Monomere.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge der Monomere mit einer ungesättigten Ethylenfunktionalität von zwei oder mehr und insbesondere mit einer (Meth)acrylatfunktionalität von 2 oder 3 weniger als 4,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers. Die Summe der Mengen der poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomere der Komponente (ii) und der Monomere der Komponente (iv) mit einer ungesättigten Ethylenfunktionalität von zwei oder mehr beträgt vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 12,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%.

[0075] Komponente (iv) des erfindungsgemäßen Vorläufers umfasst zwischen 0 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers, von einer oder mehreren Monomerverbindungen, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Gruppen umfassen. Wenn die Masse der Komponente (iv) höher als 5 Gew.-% ist, neigt der resultierende Kleber dazu, nachteilige Eigenschaften zu zeigen, wie beispielsweise eine unzureichende Schäl- und Scherfestigkeit.

[0076] Komponenten (iii) und (iv) der erfindungsgemäßen Vorläufer umfassen mindestens eine UV-härtbare Monomerverbindung, deren Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 0°C aufweist, in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Vorläufers.

[0077] Der freiradikalisch strahlungshärtbare, lösungsmittelfreie und druckfähige Vorläufer der vorliegenden Erfindung umfasst eine effektive Menge von einem oder mehreren freiradikalischen Photoinitiatoren. Es kann zum Härten des erfindungsgemäßen Vorläufers aktinische Strahlung von jedweder Quelle und von jedwedem Typ verwendet werden, wobei Lichtquellen gegenüber Elektronenstrahlquellen bevorzugt sind. Das Licht kann in Form paralleler Strahlen oder divergenter Strahle vorliegen. Da viele Photoinitiatoren, die freie Radikale erzeugen, ihr Absorptionsmaximum im ultravioletten (UV)-Bereich haben, wird die Lichtquelle vorzugsweise so gewählt, dass sie eine effektive Menge derartiger Strahlung emittiert. Zu geeigneten Lichtquellen gehören Kohlelichtbogenlampen, Quecksilberdampflampen, Fluoreszenzlampen, die Ultraviolettllicht emittierende Phosphore umfassen, Argonglühlampen und Flutlichtlampen für die Photographie. Bevorzugt sind Hochintensitätslichtquellen mit einer Intensität von mindestens 80 mJ/cm² und insbesondere mindestens 100 mJ/cm².

[0078] Die Menge der freiradikalischen Photoinitiatorverbindung oder -verbindungen wird in Hinsicht auf die Emissionscharakteristika und die Intensität der Lichtquelle und in Hinsicht auf die spektrale Sensitivität der freiradikalischen Photoinitiatoren gewählt. Die Menge der Photoinitiatoren der Komponente (v) in Bezug auf die Masse des Vorläufers liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 12,5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%.

[0079] Die erfindungsgemäß geeigneten Photoinitiatoren beinhalten sowohl Typ I als auch Typ II Photoinitiatoren.

[0080] Photoinitiatoren vom Typ I sind so definiert, dass sie bei Bestrahlung im Wesentlichen eine unimolekulare Bindungsspaltungsreaktion eingehen und dadurch freie Radikale ergeben. Geeignete Typ I Photoinitiatoren sind aus einer Gruppe ausgewählt, die aus Benzoinethern, Benzilketalen, α -Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxyalkylphenonen und Acylphosphinoxiden besteht. Geeignete Typ I Photoinitiatoren sind im Handel erhältlich, beispielsweise als Esacure KIP 100 von Lamberti Spa, Gallarate, Italien, oder als Irgacure 651 von Ciba-Geigy, Lautertal, Deutschland.

[0081] Photoinitiatoren vom Typ II sind so definiert, dass sie im Wesentlichen eine bimolekulare Reaktion eingehen, wobei die Photoinitiatoren in einem angeregten Zustand mit einer als Coinitiator wirkenden zweiten Verbindung in Wechselwirkung treten, um freie Radikale zu erzeugen. Geeignete Typ II Photoinitiatoren sind aus einer Gruppe ausgewählt, die Benzophenone, Thioxanthone und Titanocene umfasst. Geeignete Coinitiatoren sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, die amin-funktionale Monomere, Oligomere oder Polymere umfasst, wobei amin-funktionale Monomere und Oligomere bevorzugt sind. Es können sowohl primäre als auch sekundäre und tertiäre Amine verwendet werden, wobei tertiäre Amine bevorzugt sind. Geeignete Typ II Photoinitiatoren sind im Handel erhältlich, beispielsweise als Esacure TZT von Lamberti Spa., Gallarate, Italien, oder als 2- oder 3-Methylbenzophenon von Aldrich Co., Milwaukee, WI, USA.

[0082] Geeignete Amin-Coinitiatoren sind im Handel erhältlich, beispielsweise als GENOMER 5275 von Rahn AG, Zürich, Schweiz.

[0083] Die oben gegebenen Definitionen der Photoinitiatoren vom Typ I und Typ II schließen Photoinitiatoren ein, die für eine gegebene Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Vorläufers eine unimolekulare bezie-

ungsweise bimolekulare Reaktion in einem überwiegenden Ausmaß von vorzugsweise mindestens 60%, insbesondere mindestens 75% und besonders bevorzugt mindestens 85 eingehen.

[0084] Wenn der erfindungsgemäße Vorläufer aktinischer Strahlung und insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt wird, wird der Vorläufer nach einem freiradikalischen Polymerisationsmechanismus gehärtet. Das Vorschreiten der freiradikalischen Härtingsreaktion kann überwacht werden, indem der Grad gemessen wird, bis zu dem die ungesättigten C-C-Doppelbindungen in der (meth)acryl-funktionalen Gruppe/den (meth)acryl-funktionalen Gruppen der Oligomerkomponenten (i) beziehungsweise (ii) und in der ethylenisch ungesättigten Gruppe bzw. den ethylenisch ungesättigten Gruppen der Monomerkomponenten (iii) beziehungsweise (iv) als Funktion der Zeit während der Bestrahlung verbraucht werden, wie im nachfolgenden experimentellen Abschnitt detailliert beschrieben wird.

[0085] Der erfindungsgemäße Vorläufer wird hier zuvor und nachfolgend als "vollständig gehärtet" bezeichnet, wenn der Grad des Verbrauchs der ungesättigten C-C-Doppelbindung in der/den (Meth)acrylatgruppe(n) der oligomeren Verbindungen und der ethylenisch ungesättigte(n) Gruppe(n) der monomeren Verbindungen der jeweiligen Komponenten (i) bis (iv) 90% oder mehr beträgt. Die erforderliche Bestrahlungszeit, um einen Verbrauchsgrad von mindestens 90% zu erhalten, wird hier zuvor und nachfolgend als Härtingszeit bezeichnet.

[0086] Der Vorläufer der vorliegenden Erfindung geht nach vollständigem Härten in einen Haftkleber über. Der Verbrauchsgrad der ungesättigten C-C-Doppelbindung in der (Meth)acrylatgruppe der oligomeren Verbindungen und der ethylenisch ungesättigten Gruppen der monomeren Verbindungen der jeweiligen Komponenten (i) bis (iv) in dem vollständig gehärteten Vorläufer der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise mindestens 97%, insbesondere mindestens 98,5% und besonders bevorzugt mindestens 99,5%.

[0087] Der erfindungsgemäße Vorläufer kann durch aktinische Strahlung und besonders bevorzugt UV-Lichtstrahlung unter Verwendung verschiedener Härtingsverfahren freiradikalisch gehärtet werden.

[0088] In einem ersten Verfahren, das auch als "zweistufiges" oder "geschlossenseitiges" Härtingsverfahren bezeichnet wird, wird der Vorläufer beispielsweise auf die Oberfläche eines ersten Substrats aufgebracht und partiell gehärtet. Hierfür ist die auf den Vorläufer angewendete Strahlungsdosis nur ein Teil der Dosis, die zum vollständigen Härten des Vorläufers erforderlich ist. Die Dosis der aktinischen Strahlung und insbesondere der UV-Strahlung während des ersten partiellen Härtingschritts wird vorzugsweise so gewählt, dass das durchschnittliche Ausmaß des Verbrauchs der C-C-Doppelbindung der ethylenisch ungesättigten Gruppen beziehungsweise der (Meth)acrylgruppen vorzugsweise etwa 30 bis 80% und insbesondere etwa 50 bis 80% beträgt.

[0089] Die Dosis der aktinischen Strahlung und insbesondere der UV-Strahlung wird unabhängig von der Bestimmung des Ausmaßes des Verbrauchs der C-C-Doppelbindungen in der (den) ethylenisch ungesättigten und (Meth)acrylgruppe beziehungsweise -gruppen so gewählt, dass der partiell gehärtete Vorläufer ein makroskopisches Kaltfließverhalten zeigt. Das Kaltfließen wird nach dem Messverfahren gemessen, das in dem folgenden experimentellen Abschnitt spezifiziert ist. Die erste Bestrahlungsdosis wird vorzugsweise so gewählt, dass der partiell gehärtete Vorläufer eine prozentuale Änderung des Durchmessers einer Probe des strahlungshärtbaren Vorläufers von mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 25% und besonders bevorzugt mindestens 30 zeigt, wenn ihr Strömungswiderstand nach dem Verfahren 1, das in dem folgenden Testabschnitt beschrieben ist, nach einer Verweilzeit von 3 Tagen bei 23°C gemessen wird.

[0090] Nach dem ersten Bestrahlungsschritt wird ein zweites Substrat auf das erste Substrat aufgebracht, welches den partiell gehärteten Vorläufer trägt, und das zweite Substrat wird vorzugsweise in Kontakt mit dem ersten Substrat gepresst. Anschließend wird der Vorläufer weiterer aktinischer Strahlung und/oder insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt, um den Vorläufer vollständig zu härten.

[0091] In dem oben beschriebenen zweistufigen oder geschlossenseitigen Verfahren kann der Vorläufer des Haftklebers alternativ auch auf die Oberflächen beider Substrate aufgebracht werden.

[0092] Bei dem geschlossenseitigen Härtingsverfahren muss mindestens eines der Substrate mindestens teilweise transparent für die zum Härten verwendete aktinische Strahlung, das heißt insbesondere für UV-Strahlung, sein, damit der partiell gehärtete Vorläufer nach Zusammenstellen der Substrate weitergehärtet werden kann. Der Grad der Transparenz für aktinische Strahlung und insbesondere UV-Strahlung hängt von verschiedenen Parametern ab, zu denen der Absorptionskoeffizient des jeweiligen Materials des Substrats, die

Dicke des Substrats und die Spektralzusammensetzung und Intensität der Strahlung gehören. Der Fachmann wird diese Parameter und das Material von mindestens einem der Substrate so wählen, dass der Vorläufer innerhalb von weniger als 5 Minuten, insbesondere innerhalb von weniger als 3 Minuten und besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 1 Minute vollständig gehärtet ist. Es wurde als Daumenregel beobachtet, dass die Intensität der aktinischen Strahlung und insbesondere der UV-Strahlung nach Passieren des mindestens teilweise transparenten Substrats vorzugsweise mindestens 50 und insbesondere mindestens 60% in Bezug auf die Intensität der einfallenden Strahlung beträgt.

[0093] Zu geeigneten Materialien zur Verwendung als UV-transparentes Substrat gehören beispielsweise UV-transparente Polymermaterialien, wie Polyolefine, Polyester (einschließlich Polycarbonaten), Polyacrylate, Polyurethane und Glas.

[0094] Bei dem geschlossenseitigen Härtingsverfahren der vorliegenden Erfindung können sowohl Typ I Photoinitiatoren als auch Typ II Photoinitiatoren/Coinitiator-Systeme verwendet werden, und es ist auch möglich, eine Kombination aus Typ I Photoinitiatoren und Typ II Photoinitiatoren/Coinitiator-Systeme zu verwenden. Bevorzugt ist die Verwendung von Typ I Photoinitiatoren.

[0095] Das geschlossenseitige Härtingsverfahren der vorliegenden Erfindung liefert eher Hochleistungs-Haftklebebindungen, die durch hohe statische Scherungswerte und hohe T-Abschälwerte gekennzeichnet wird. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung nehmen an, dass diese vorteilhaften Eigenschaften der Haftklebebindung möglicherweise durch den Bonding-Mechanismus unterstützt werden, wobei die Substrate zusammengestellt werden, während der Vorläufer nur partiell gehärtet ist und ein makroskopisches Fließverhalten zeigt, das zu guten Durchtränkungeigenschaften führt.

[0096] Das geschlossenseitige Härtingsverfahren der vorliegenden Erfindung liefert somit Haftklebebindungen mit vorteilhaften Eigenschaften, während die Zusammensetzung der Photoinitiatorkomponente (v) des Vorläufers dieses Klebers weniger kritisch ist. Andererseits muss mindestens eines der Substrate, das eine Zusammenstellung bildet, mindestens teilweise transparent für die aktinische Strahlung und insbesondere für die UV-Strahlung sein.

[0097] In einem zweiten Verfahren zum Härten des erfindungsgemäßen Vorläufers, das als "einstufiges" oder "offenseitiges" Härtingsverfahren bezeichnet wird, wird der Vorläufer in einem ersten Schritt auf die Oberfläche eines ersten Substrats einer Zusammenstellung aufgetragen und vollständig gehärtet, indem er aktinischer Strahlung und vorzugsweise UV-Strahlung ausgesetzt wird, um einen Haftkleber bereitzustellen. Das zweite Substrat kann dann in einem zweiten Schritt mit der freiliegenden Oberfläche des Haftklebers auf dem ersten Substrat zusammengestellt werden.

[0098] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben festgestellt, dass bei dem einstufigen oder offenseitigen Härtingsverfahren vorzugsweise erforderlich ist, dass die Photoinitiatorkomponente (v) des Vorläufers der vorliegenden Erfindung sowohl mindestens einen Typ I Photoinitiator als auch mindestens ein Typ II Photoinitiator/Coinitiator-System enthält. Wenn in der Photoinitiatorkomponente (v) des Vorläufers keine Typ I Photoinitiatorverbindung enthalten ist, werden ungünstige Härtingszeiten erhalten. In diesem Fall neigt der resultierende Kleber auch dazu, weniger vorteilhafte Werte für die statische Scherfestigkeit zu zeigen. Die Klebebindung, die erhalten wird, wenn die Photoinitiatorkomponente (v) des Vorläufers keinen Typ II Photoinitiator und/oder irgendeine Coinitiatorverbindung enthält, zeigt üblicherweise Werte für statische Scherung und/oder T-Abschälfestigkeit, die nicht allen praktischen Anforderungen entsprechen.

[0099] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, dass Vorläufer der vorliegenden Erfindung, die mindestens eine Typ I Photoinitiatorverbindung und mindestens ein Typ II Photoinitiator/Coinitiator-System umfassen, gehärtet werden können, so dass der Vorläufer zu einem Haftkleber umgesetzt wird und/oder in einer Weise, so dass der Vorläufer innerhalb von weniger als 5 Minuten, insbesondere innerhalb von weniger als 3 Minuten und besonders bevorzugt innerhalb von weniger als 1 Minute vollständig gehärtet wird. Der so erhaltene Haftkleber zeigt vorteilhafte Eigenschaften und insbesondere vorteilhafte Werte für die statische Scherfestigkeit und/oder die T-Abschälfestigkeit.

[0100] Das Verhältnis der Masse der Typ II Photoinitiatorverbindungen zu der Masse der Typ I Photoinitiatorverbindungen variiert vorzugsweise von 0,1 bis 10 und insbesondere 0,2 bis 4.

[0101] Es ist auch vorteilhaft, dass sowohl das offenseitige Härtingsverfahren als auch das geschlossenseitige Härtingsverfahren der vorliegenden Erfindung unter Umgebungsbedingungen, das heißt nicht-inerten Be-

dingungen, durchgeführt werden können.

[0102] Die Photoinitiatorkomponente (v) umfasst vorzugsweise 1 bis 3 und insbesondere 1 oder 2 Typ I Photoinitiatorverbindungen und/oder in Abhängigkeit von dem verwendeten Härtingsverfahren, wie bereits beschrieben, 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Typ II Photoinitiatoren und vorzugsweise geeignete Coinitiatoren. Komponente (v) umfasst vorzugsweise keine von freiradikalischen Photoinitiatoren verschiedenen Photoinitiatorverbindungen.

[0103] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Vorläufer:

- 55–70 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (i),
- 20–35 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (iii), und
- eine effektive Menge der Photoinitiatorkomponente.

[0104] Der vollständig gehärtete Vorläufer der ersten bevorzugten Ausführungsform zeigt insbesondere vorteilhafte Werte für Schäladhäsion und Klebrigkeit.

[0105] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Vorläufer:

- 40–70 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (i),
- 1–10 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (ii),
- 15–30 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (iii), und
- eine effektive Menge der Photoinitiatorkomponente.

[0106] Der vollständig gehärtete Vorläufer der zweiten bevorzugten Ausführungsform zeigt insbesondere verbesserte Scherleistung.

[0107] In einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Vorläufer:

- 45–65 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (i),
- 1–10 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (ii),
- 15–25 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (iii) mit einer $T_g < 0^\circ\text{C}$, und 1–10 Gew.-% von einer oder mehreren Verbindungen der Komponente (iii) mit einer $T_g > 50^\circ\text{C}$, und
- eine effektive Menge der Photoinitiatorkomponente,

wobei die Summe der Massen von Komponente (ii) und der Masse der Verbindungen der Komponente (iii) mit einer $T_g > 50^\circ\text{C} < 15$ Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers beträgt.

[0108] Der vollständig gehärtete Vorläufer der dritten bevorzugten Ausführungsform zeigt insbesondere verbesserte Scherleistung bei erhöhten Temperaturen und vorteilhafte Werte für die Temperatur des Versagens der Adhäsion durch Scherung (SAFT) an rostfreiem Stahl.

[0109] Die Vorläufer der vorliegenden Erfindung umfassen (meth)acrylat-funktionale Oligomerkomponenten (i) und (ii) und ethylenisch ungesättigte Monomerkomponenten (iii) und (iv), wobei Verbindungen (iii) und (iv) als reaktive Verdünnungsmittel angesehen werden können. Indem die Menge dieser Komponenten innerhalb der in Anspruch 1 angegebenen Grenzen variiert wird, kann die Viskosität des Vorläufers eingestellt werden, so dass er eine dynamische Viskosität bei 20°C und bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} zwischen 300 und 15.000 mPa·s zeigt.

[0110] Das Einstellen der dynamischen Viskosität innerhalb dieses Bereichs verleiht dem Vorläufer Druckfähigkeit. Es können viele verschiedene Druckverfahren verwendet werden, einschließlich Siebdruck, Flexodruck, Tiefdruck, Offsetdruck oder Tampondruck. Bevorzugt ist Siebdruck. Der Fachmann kann die Druckparameter in Hinsicht auf den Viskositätswert eines spezifischen Vorläufers leicht einstellen, wie beispielsweise die Maschenzahl der Drucksiebe im Fall von Siebdruck.

[0111] Die Viskosität des Vorläufers kann ferner eingestellt werden, indem oligomere beziehungsweise polymere unreaktive Additive zugefügt werden, wie beispielsweise Klebrigmacher einschließlich Kolophoniumestern, synthetischen Kohlenwasserstoffen und Terpenharzen und Plastifizierungsmitteln. Die Menge von einem oder mehreren Klebrigmachern in Bezug auf die Masse des Vorläufers kann bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 bis 35 Gew.-% sein. Es können auch oligomere beziehungsweise polymere Additive zugefügt werden, die eine oder mehrere photoaktivierbare Gruppen umfassen. Oligomere beziehungsweise polymere Additive dieses Typs sind im Handel erhältlich; beispielhafte Additive, die die vorliegende Erfindung veranschaulichen, ohne sie darauf zu begrenzen, sind in dem Abschnitt "In

den Beispielen verwendete Materialien", Unterabschnitt "Harzadditive" nachfolgend zusammengestellt. Oligomere beziehungsweise polymere Additive, die erfindungsgemäß brauchbar sind, zeigen vorzugsweise einen Ring-und-Kugel-Erweichungspunkt von mindestens 50°C. Das Acrylesterharz AC Resin 258, erhältlich von BASF, Ludwigshafen, Deutschland, ist ein Beispiel für ein kommerziell erhältliches Harz, das eine photoaktivierbare Gruppe umfasst.

[0112] Der erfindungsgemäße Vorläufer kann verschiedene Additive umfassen, wie beispielsweise Entschäumungsmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, Antistatikmittel, Verdickungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Färbungsmittel, Kettenübertragungsmittel und thixotrope Mittel. Die Menge dieser Additive, falls vorhanden, wird so gewählt, dass sie die Eigenschaften des Vorläufers, wie beispielsweise seine Viskosität, und/oder die Eigenschaften des beim Härten erhaltenen Haftklebers nicht nachteilig beeinflusst.

[0113] Zu bevorzugten Additiven gehören Entschäumungsmittel, die in einer Menge zwischen 0,01 und 10 Gew.-% und insbesondere in einer Menge zwischen 0,05 und 5 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers zugefügt werden können, um die Zeit herabzusetzen, die zum Entschäumen des gedruckten Vorläufers erforderlich ist.

[0114] Ein weiteres bevorzugtes Additiv umfasst Füllstoffe, wie beispielsweise hydrophile und/oder hydrophobe pyrogene Kieselsäure, die jeweils in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gew.-% und insbesondere in einer Menge zwischen 0,5 und 5 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers zugefügt werden können, um die Viskosität des Vorläufers einzustellen.

[0115] Der erfindungsgemäße Vorläufer ist lösungsmittelfrei, das heißt, dass er im Wesentlichen keine inerten Lösungsmittel umfasst, wie beispielsweise Methanol, Aceton, Dimethylsulfoxid, Tetrahydronaphthalin, Silane oder Toluol. Es ist jedoch möglich, wenn auch nicht bevorzugt, dass der Vorläufer geringe Mengen von einem oder mehreren dieser inerten Lösungsmittel in vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers umfasst, um das Durchtränken der Substrate zu verbessern.

[0116] Die Menge der optionalen Additivkomponente, die ein oder mehrere Additive umfasst, liegt vorzugsweise zwischen 0 Gew.-% und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 15 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers.

[0117] Gewichtsprozentsätze beziehen sich hier zuvor und nachfolgend auf die Gesamtmasse des Vorläufers, wenn nicht anders angegeben. Die Gewichtsprozentsätze der Komponenten (i) bis (v) (in dem Maße, in dem sie in einer speziellen Formulierung vorhanden sind) und gegebenenfalls der Additive und anderen Komponenten eines Vorläufers addieren sich zu 100 Gew.-%.

[0118] Die vorliegende Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert, die die Erfindung veranschaulichen sollen, ohne sie zu begrenzen.

[0119] Zuvor werden einige Testverfahren beschrieben, die in den Beispielen verwendet werden. Das Härten wird in allen Beispielen unter Umgebungsbedingungen bewirkt, wenn nicht anders angegeben.

In den Beispielen verwendete Materialien

Reaktive Oligomere

Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer, $M_w = 8.000$, erhältlich als GENOMER 4188 von Rahn AG (Zürich, Schweiz), als Mischung aus 80 Gew.-% monoacrylat-funktionalem Polyester-Urethan-Acrylat-Oligomer und 20 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat.

Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer, $M_w = 7.000$, erhältlich als GENOMER 4269 von Rahn AG (Zürich, Schweiz), als Mischung aus 80 Gew.-% diacrylat-funktionalem Polyester-Urethan-Acrylat-Oligomer und 20 Gew.-% 2-Acrylsäure-2-(((butylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122, siehe unten).

Acrylatiertes Oligoaminharz; Coinitiator, der zur Verwendung mit Esacure TZT geeignet ist, $M_w = 10.000$, erhältlich als GENOMER 5275 von Rahn AG (Zürich, Schweiz).

Reaktive Verdünnungsmittel

EHA – 2-Ethylhexylacrylat; T_g des entsprechenden Homopolymers -53°C ,

Et-EtEA – Ethoxy-ethoxyethylacrylat, erhältlich als Sartomer SR 256 von Cray Valley (Paris, Frankreich); T_g des entsprechenden Homopolymers -56°C ,
 HDDA – Hexandioldiacrylat,
 2-Acrylsäure-2-(((butylamino)carbonyl)oxy)ethylester, erhältlich als GENOMER 1122 von Rahn AG (Zürich, Schweiz); T_g des entsprechenden Homopolymers $+13^\circ\text{C}$,
 ACMO – Acryloylmorpholin, erhältlich von Rahn AG (Zürich, CH), T_g des entsprechenden Homopolymers $+135^\circ\text{C}$.

Photoinitiatoren

Typ 2 Photoinitiator, umfassend 80 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 20 Gew.-% Benzophenon, erhältlich als Esacure TZT von Lamberti SPA (Gallarate, Italien),
 Acryliertes Oligoaminharz, $M_w = 10.000$, erhältlich als GENOMER 5275 von Rahn AG (Zürich, Schweiz); Co-initiator für Esacure TZT,
 Typ 1 Photoinitiator, umfassend 70 Gew.-% Poly[2, hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]propan-1-on] und 30 Gew.-% 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, erhältlich als Esacure KIP 100 von Lamberti SPA (Gallarate, Italien).

Harzadditive

Regalite 7100 – teilweise hydrierter (70%) synthetischer Kohlenwasserstoff, Ring-und-Kugel-Erweichungspunkt (ASTM E 28) 100°C , erhältlich von Eastman Chemicals (Middleburg, Niederlande).
 Regalite 5100 – teilweise hydrierter (50%) synthetischer Kohlenwasserstoff, Ring-und-Kugel-Erweichungspunkt (ASTM E 28) 100°C , erhältlich von Eastman Chemicals (Middleburg, Niederlande).
 Regalite 9100 – teilweise hydrierter (90%) synthetischer Kohlenwasserstoff, Ring-und-Kugel-Erweichungspunkt (ASTM E 28) 100°C , erhältlich von Eastman Chemicals (Middleburg, Niederlande).
 Foral 105 – Kolophoniumester, Ring-und-Kugel-Erweichungspunkt (ASTM E 28) 105°C , erhältlich von Eastman Chemicals (Middleburg, Niederlande).
 Acrylesterharz – copolymerisiertes Acryloxybenzophenonderivat, T_g etwa -39°C , K-Wert 48–52 (ISO 1628), erhältlich als AC Resin 258 von BASF (Ludwigshafen, Deutschland).

Andere Additive

AEROSIL 200 – hydrophile pyrogene Kieselsäure, erhältlich von Degussa AG, (Düsseldorf, Deutschland).
 AEROSIL R972 – hydrophobe pyrogene Kieselsäure, erhältlich von Degussa AG, (Düsseldorf, Deutschland).
 Byk 055 – silikonfreies polymeres Entschäumungsmittel, erhältlich von BYK Chemie GmbH (Wesel, Deutschland).

Testverfahren

FÜR DEN UNGEHÄRTETEN VORLÄUFER DES HAFTKLEBERS

Viskosität (dynamisch)

[0120] Die Viskosität des Vorläufers des Haftklebers als Funktion der Schergeschwindigkeit wurde bei 20°C mit einem Kegel-und-Platten-Viskosimeter gemessen, das von Thermo Haake, Karlsruhe, Deutschland, als RHEOSTRESS RS75 im Handel erhältlich ist. Die dynamische Viskosität wurde als Funktion der Schergeschwindigkeit (s^{-1}) sowohl für einen Aufwärtsscan (Schergeschwindigkeit im Zeitverlauf zunehmend) als auch für einen Abwärtsscan (Schergeschwindigkeit im Zeitverlauf abnehmend) gemessen. Es wurde eine lineare Scangeschwindigkeit für einen Anstieg (aufwärts) oder eine Abnahme (abwärts) der Schergeschwindigkeit im Zeitverlauf von etwa $(4,4 \text{ s}^{-1}) \text{ s}^{-1}$ verwendet. Der Viskositätswert bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} wurde verwendet, um die rheologischen Eigenschaften des Vorläufers des Haftklebers zu bewerten. Wenn die beiden Kurven, die für den Aufwärtsscan und den Abwärtsscan erhalten wurden, sich unterschieden (thixotropes Verhalten), wurde der Viskositätswert bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} von dem Aufwärtsscan verwendet.

Prozentualer Verbrauch der ungesättigten C-C-Doppelbindung

[0121] Der Grad, bis zu dem die ungesättigten C-C-Doppelbindungen in den (meth)acrylat-funktionalen Gruppen der Oligomerkomponenten (i) und (ii) beziehungsweise der ethylenisch ungesättigten Gruppen der Mono-

merkomponenten (iii) und (iv) während des Härtens als Funktion der Zeit verbraucht wurden, wurde mittels Fouriertransformations-Infrarotspektroskopietechniken (FTIR) gemessen. Das aus der C-C-Doppelbindung der ethylenisch ungesättigte(n) Gruppe oder Gruppen der Monomerkomponenten (iii) und gegebenenfalls (iv) herrührende Signal dominiert üblicherweise das aus der C-C-Doppelbindung der (Meth)acrylgruppe oder -gruppen der oligomeren Komponenten (i) und gegebenenfalls (ii) herrührende Signal, weil infolge der inhärent kleineren geometrischen Ausdehnung der monomeren Verbindungen der Komponenten (iii) und (iv) im Vergleich zu jenen der oligomeren Verbindungen (i) und (ii) die Anzahl der monomeren Moleküle pro Volumeneinheit (das heißt, die Konzentration) und somit die Anzahl der monomeren C-C-Doppelbindungen pro Volumeneinheit inhärent die Zahl der oligomeren Moleküle und somit die Anzahl der oligomeren C-C-Doppelbindungen pro Volumeneinheit übersteigt. Es reicht daher üblicherweise aus, die Extinktion des aus der C-C-Doppelbindung der ethylenisch ungesättigten Gruppe oder Gruppen der Monomerkomponenten (iii) und gegebenenfalls (iv) herrührenden Signals zu überwachen. Für die FTIR-Messungen wurde eine Schicht des Vorläufers mit einer Dicke von 30 µm verwendet.

[0122] Wenn die ethylenisch ungesättigte Gruppe der Monomere der Komponente (iii) und gegebenenfalls (iv) eine Acrylatgruppe ist, kann der Grad des Verbrauchs beispielsweise gemessen werden, indem die Extinktion des Signals, das auf die ungesättigte C-C-Doppelbindung der Acrylatgruppe bei etwa 810 cm^{-1} zurückzuführen ist, als Funktion der Zeit gemessen wird.

[0123] Der prozentuale Verbrauch wurde als Prozentsatz der Doppelbindungen genommen, die während der Bestrahlung verschwanden, wobei der Wert vor der Bestrahlung als 0% genommen wurde.

[0124] Der Fachmann kann dieses Verfahren leicht anpassen, wenn Monomere in Komponenten (iii) und (iv) mit anderen ethylenisch ungesättigten Gruppen verwendet werden, wie beispielsweise Methacrylgruppen, Vinyl- oder Allylgruppen. In diesem Fall liegt das zu überwachende Signal der C-Doppelbindung bei einer anderen Wellenzahl.

FÜR HAFTKLEBER, DIE DURCH VOLLSTÄNDIGES HÄRTEN DES VORLÄUFERS ERHALTEN WERDEN

T-Abschälwert bei 23°C

[0125] Der Vorläufer des Haftklebers wurde mit einem Rakelbeschichter auf einen 175 µm dicken Polyesterfilm aufgebracht, um eine Schichtdicke von 50 µm zu ergeben, und mit einer UV-Strahlungsquelle gehärtet, die als Natograph Ltd – UV Dryer, Typ 90-0220-T8 von Natograph Ltd., Nottingham, UK, erhältlich ist, die üblicherweise zum Trocknen und Härten von Siebdrucktinten verwendet wird. Der als Melinex ST 726 von DuPont erhältliche Polyesterfilm wurde mit einer Acrylatgrundierung auf beiden Seiten grundiert und wie erhalten verwendet. Die Energiemenge, die auf die Schicht des Klebervorläufers auftraf, betrug (wenn nicht anders angegeben) 600 mJ/cm^2 , gemessen mit einem Lichtmessgerät, das im Handel als UVIMAP™ UM 365H S von Electronic Instrumentation and Technology (EIT), Sterling, VA, USA, erhältlich ist. Der Polyesterfilm, der die Schicht des Vorläufers des Haftklebers trug, wurde dann mit einer Straßengeschwindigkeit von 10 m/Minute unter den UV-Lampen durchgeführt. Die Verweilzeit der Probe unter den Lampen betrug etwa 2 Sekunden, was ausreichte, um den Vorläufer vollständig zu härten.

[0126] Die so erzeugte Haftkleberschicht wurde dann an einen weiteren Polyesterfilm (Melinex ST 726 wie oben) laminiert, so dass die gehärtete Haftkleberschicht zwischen zwei Polyesterschichten lag.

[0127] Diese Konstruktion wurde bei 23°C und 50 relativer Feuchtigkeit für eine Verweilzeit von 24 Stunden konditioniert. Dann wurde mit einem Zugprüfgerät mit einer Backentrenngeschwindigkeit von 305 mm/Minute ein T-Abschäl-Adhäsionstest gemäß dem Testverfahren ASTM (American Society for Testing and Materials) D1876-61T durchgeführt. Die zum Trennen der beiden Polyesterlagen erforderliche Kraft wurde in N/cm aufgezeichnet.

[0128] Der Test wurde drei Mal wiederholt und die Ergebnisse gemittelt.

180° Abschälwert von ABS

[0129] Der Vorläufer des Haftklebers wurde auf einen Polyesterfilm aufgebracht und vollständig gehärtet, wie oben in dem Testverfahren T-Abschälwert bei 23°C beschrieben wurde. Die Proben wurden nach einer Verweilzeit von 24 Stunden gemäß dem FINAT Testverfahren Nr. 1 getestet (FINAT = Federation International des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports, Den Haag, Nie-

derlande).

[0130] Anstelle des Testsubstrats aus Glas, das in dem Verfahren verlangt wurde, wurde eine Testplatte verwendet, die Acrylnitril-Butadien-Styrol- (ABS)-Terpolymer umfasste. Die Ergebnisse wurden in N/cm aufgezeichnet. Der Test wurde drei Mal wiederholt und die Ergebnisse gemittelt.

Statische Scherung (23°C) von ABS

[0131] Nach einer Verweilzeit von 24 Stunden wurde gemäß dem FINAT Testverfahren Nr. 8 (1995) ein statischer Scherungstest durchgeführt.

[0132] Der Vorläufer wurde als Schicht mit einer Dicke von 50 µm als Beschichtung auf einen Polyesterfilm (Melinex ST 726 von DuPont) mit einer Dicke von 175 µm aufgebracht und vollständig gehärtet, wie oben bei dem T-Abschältestverfahren beschrieben wurde.

[0133] Das so hergestellte Klebetape wurde dann (unter Verwendung einer 2 kg Walze) auf Testplatten aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) (anstelle von Glas, wie in dem Verfahren verlangt) in einer Weise laminiert, so dass die gebondete Fläche 2,54 cm × 1,27 cm betrug. Auf das Klebetape wurde eine Last von 1 kg ausgeübt, und die Zeit bis zum Bindungsversagen wurde in Minuten aufgezeichnet.

[0134] Der Test wurde wiederholt und die beiden Ergebnisse gemittelt.

Temperatur des Versagens der Adhäsion durch Scherung (SAFT) an rostfreiem Stahl

[0135] Proben für den Test der Temperatur des Versagens der Adhäsion durch Scherung (SAFT) wurden wie oben unter Statische Scherung bei 23°C beschrieben hergestellt. Das Testsubstrat war rostfreier Stahl (anstelle von Glas, wie in dem Verfahren verlangt), und es wurde eine Last von 500 g verwendet. Es wurde eine gebondete Fläche von 2,54 cm × 1,27 cm verwendet. Die Scherungsstation, die die Probe und das 500 g Gewicht trug, wurde in einen Umluftofen mit einer programmierbaren Temperaturvariation gestellt.

[0136] Der Ofen wurde 10 Minuten auf 25° gehalten und danach mit einer Geschwindigkeit von 0,5°C pro Minute auf eine Temperatur von 120°C erwärmt, was einer Gesamtheizzeit von 3 Stunden und 10 Minuten entsprach. Der Zeitpunkt, an dem die Klebebindung versagte und das Gewicht herunterfiel, wurde in Minuten aufgezeichnet. Der Test wurde wiederholt und die beiden Ergebnisse gemittelt.

[0137] Dann wurde die Temperatur des Versagens der Adhäsion durch Scherung (SAFT) unter Verwendung der folgenden Formel berechnet:

$$\text{SAFT in } ^\circ\text{C} = 0,5^\circ\text{C} (t-10) + 25^\circ\text{C}$$

Polyken™ Sondenklebrigkeitstest

[0138] Klebvorläufer wurden als Beschichtung auf Polyesterfilm aufgebracht und in einem einstufigen Verfahren unter Verwendung von UV-Belichtung von 600 mJ/cm² aus der in Beispiel 1 beschriebenen UV-Strahlungsquelle vollständig gehärtet.

[0139] Die so hergestellte, gehärtete Kleberschicht wurde dem Polyken™ Sondenklebrigkeitstest unterzogen (der allgemein in ASTM Spec. Publ. 360 (1963) und speziell in dem Testverfahren ASTM D14 "Pressure Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine" beschrieben ist).

[0140] Die polierte Sonde aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 5 mm wurde für einen Zeitraum von 1 Sekunde mit einer Kraft von 0,2 N in Kontakt mit der Probenoberfläche kommen gelassen. Die erforderliche Kraft, um die Sonde von der Probenoberfläche mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s zu entfernen, wurde in Gramm aufgezeichnet. Der Test wurde zwei Mal wiederholt und die drei Ergebnisse gemittelt.

FÜR TEILWEISE GEHÄRTETE VORLÄUFER (wie in Stufe 1 des geschlossenseitigen oder zweistufigen Verfahrens)

Kaltfließen (Fließwiderstand)

[0141] Eine Schicht des Vorläufers des erfindungsgemäßen Haftklebers mit einer Dicke von 50 µm wurde als Beschichtung auf einen Trennliner aufgebracht und unter Verwendung einer Dosis der aktinischen Strahlung oder vorzugsweise der UV-Strahlung, die zum vollständigen Härten des Vorläufers nicht ausreichte, teilweise gehärtet. Danach wurde ein zweiter Trennliner auf die Schicht des teilweise gehärteten Vorläufers laminiert.

[0142] Ein kreisförmiger Abschnitt des teilweise gehärteten Vorläufers, der von den beiden Trennlinern bedeckt war, mit 48 mm Durchmesser wurde ausgestanzt und auf einer ebenen Oberfläche eines Substrats angeordnet.

[0143] Auf den Abschnitt der Schicht des teilweise gehärteten Vorläufers zwischen den Trennlinern wurde 2 Stunden lang bei 120°C ein Gewicht von 500 g angeordnet. Das Kaltfließen wurde dann als prozentuale Änderung des Durchmessers dieses Abschnitts gemessen.

Beispiele

Beispiele 1–5

[0144] Die acrylat-funktionalen Oligomermaterialien wurden in Form der im Handel erhältlichen Mischung GENOMER 4188 und GENOMER 4269 in einem Glasgefäß kombiniert und 30 Minuten gemischt. Die restlichen Materialien wurden zugegeben, und die resultierende Mischung wurde eine weitere Stunde gerührt. Die Mengen der monobeziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 1 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltenen Mengen des Monomers EHA und 2-crylsäure-2-(((acrylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0145] Die Viskositätsmessungen erfolgten mit dem ungehärteten Vorläufer des Haftklebers gemäß dem Kegel-und-Platten-Verfahren zur Bestimmung der dynamischen Viskosität, das zuvor unter Testverfahren beschrieben wurde. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0146] Der Vorläufer des Haftklebers wurde mit einem Kerbstabbeschichter als Beschichtung auf einen 175 µm dicken Polyesterfilm (Polyethylenterephthalat oder PET, erhältlich als Melinex ST 726 von DuPont) aufgebracht, um eine Vorläuferschicht mit einer Dicke von etwa 50 µm zu ergeben. Die Vorläuferschicht wurde dann mit einem UV-Trockner, erhältlich als Natograph Ltd, UV Dryer, Typ 90-0220-T8, erhältlich von Natograph Ltd., Nottingham, UK, polymerisiert und vollständig gehärtet. Die Energiemenge, die auf die Schicht des Klebvorläufers auftraf, wurde mit einem Lichtmessgerät, das im Handel als WIMAPTM UM 365H S von Electronic Instrumentation and Technology (EIT), Sterling, VA, USA, erhältlich ist, gemessen und betrug 600 mJ/cm².

[0147] Die gehärtete Schicht des Haftklebers wurde sowohl im T-Abschäl- als auch im statischen Scherungsmodus getestet, wie unter Testverfahren beschrieben ist. Die Testergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 6 und 7

[0148] Klebvorläufer mit der in Tabelle 1 gezeigten chemischen Zusammensetzung wurden hergestellt, als Beschichtung aufgebracht und nach dem gleichen Verfahren, das in den Beispielen 1 bis 5 verwendet wurde, vollständig gehärtet, außer dass pyrogene Kieselsäure zu dem Klebvorläufer gegeben wurde. Die Zugabe von pyrogener Kieselsäure erhöhte die Viskosität des ungehärteten Klebvorläufers, verglichen mit Beispiel 1 (Tabelle 1), und ermöglichte das Erzeugen dickerer Kleberbeschichtungen. Die Mengen der mono- und diacrylat-funktionalen Oligomere, die jeweils in Tabelle 1 wiedergegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen GENOMER 4188 oder 4269 berechnet. Die Mengen des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122), die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthalten sind, sind in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0149] Die Eigenschaften der gehärteten Haftkleberschichten, die aus den Vorläufern der Beispiele 6 und 7

hergestellt sind, sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 1

Komponente	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6	Bei- spiel 7
	Gew.- %						
Monoacrylat- funktionales Polyester- Urethan-Oli- gomer (wie in GENOMER 4188 ent- halten)	49,9	65	59,5	62,4	60,5	49,6	49,6
Diacrylat- funktionales Polyester- Urethan-Oli- gomer (wie in GENOMER 4269 ent- halten)	8,5	-	5	2,1	4,0	8,2	8,2
Genomer 1122	2,1	-	1,3	0,6	1,0	2,0	2,0
2-EHA 8	20,5	20,2	19,4	20,1	19,8	20,4	20,9
Et-et-EA	8,00	4,5	4,5	4,5	4,7	8,0	8,0
HDDA	0,5	0,3	0,3	0,3	-	-	-
TYP 1 KIP 100	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TYP 2 TZT	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acryliertes Oligoamin- harz (GENO- MER 5275)	5,0	5	5	5	5	5	5
Byk 055	0,5	-	-	-	-	-	-

Aerosil 200	-	-	-	-	-	1,8	-
Aerosil R972	-	-	-	-	-	-	1,3
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	6000	7900	7000	8400	8500	6900	6800

Beispiele 8-11

[0150] Die in Tabelle 2 gezeigten Klebervorläuferzusammensetzungen wurden unter Verwendung von vier klebrigmachenden Harzen hergestellt. Die gewählten klebrigmachenden Harze störten die Polymerisation des

Klebvorläufers nicht, und nach dem vollständigen Härten wurden Haftkleber mit etwas verbesserter Klebrigkeit in Kombination mit guten Schereigenschaften erhalten, wie in Tabelle 4 gezeigt ist. Die Mengen der mono-beziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 2 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltene Menge des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0151] Der Klebvorläufer wurde als Beschichtung mit einer Dicke von 50 µm auf einen Polyesterfilm aufgebracht und gemäß dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren vollständig gehärtet.

Tabelle 2

Komponente	Bei- spiel 8	Bei- spiel 9	Bei- spiel 10	Bei- spiel 11
	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4188 enthalten)	45,4	45,4	45,4	45,4

Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4265 enthalten)	-	-	-	-
Regalite R7100	17	-	-	-
Regalite 5100	-	17	-	-
Regalite 9100	-	-	17	-
Foral 105	-	-	-	17
2-EHA	28,7	28,7	28,7	28,7
TYP 1 KIP 100	2,2	2,2	2,2	2,2
TYP 2 TZT	2,2	2,2	2,2	2,2
Acryliertes Oligoaminharz (GENOMER 5275)	4,5	4,5	4,5	4,5
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	9000	9200	9500	9800

Beispiele 12-13

[0152] Zwei Klebvorläufer, umfassend ein Acrylesterharz (T_g -39°C, K-Wert 48-52 (gemessen nach ISO 1628), umfassend ein copolymerisiertes Acryloxybenzophenonderivat, das als AC Resin 258 von BASF, Ludwigshafen, Deutschland, erhältlich ist, wurden gemäß den in Tabelle 3 gezeigten chemischen Zusammensetzungen hergestellt. Die Mengen der mono-beziehungsweise diacrylatfunktionalen Oligomere, die in Tabelle 3 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltenen Mengen des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0153] Der Klebervorläufer wurde als Beschichtung mit einer Dicke von 50 µm auf einen Polyesterfilm aufgebracht und gemäß dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren vollständig gehärtet.

[0154] Der Haftkleber wurde dann unter Verwendung der Testverfahren für T-Abschälwert beziehungsweise statische Scherung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3

Komponente	Beispiel 12	Beispiel 13
	Gew. - %	Gew. - %
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4188 enthalten)	65,0	36,0
Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4269 enthalten)	—	—
AC Resin 258	4,0	8,2
Regalite R7100	—	14,20
2-EHA	21,0	27,5
Et-et-EA	—	4,1
Photoinitiator TYP 1 KIP 100	2,5	2,5
Photoinitiator TYP 2 TZT	2,5	2,5
Acryliertes Oligoaminharz (GENOMER 5275)	5,0	5,0
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	9200	4600

Tabelle 4

Beisp.	T-Abschälwert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min
1	—	> 10000
2	4,1	5800
3	4,3	2400
4	3,5	5600
5	5,7	> 10000
6	3,4	> 10000
7	4,9	> 10000

8	7,2	> 10000
9	6,5	9800
10	5,0	> 10000
11	3,7	3800
12	6,7	> 10000
13	5,6	> 10000

Vergleichsbeispiele 1–3

[0155] Vergleichsbeispiele 1 bis 3 zeigen den Effekt der Verwendung von nur einem der Typ I und Typ II Photoinitiatoren in dem erfindungsgemäßen Vorläufer. Der Klebervorläufer wurde als Beschichtung in einer Dicke von 50 µm auf einen Polyesterfilm aufgebracht und gemäß dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren gehärtet; die Dosis der UV-Bestrahlung wurde so gewählt, dass der Vorläufer von Vergleichsbeispiel 1 vollständig gehärtet wurde (Bestrahlungszeit etwa 2 Sekunden). In Vergleichsbeispielen 2 und 3 und in dem folgenden Beispiel 14 wurde die gleiche Strahlungsdosis verwendet.

[0156] Die chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 und die Testergebnisse in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Mengen der mono- beziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 5 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltene Menge des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-((acrylamino)carbonyl)oxyethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0157] Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Verwendung von Esacure KIP 100 (Typ I Photoinitiator) hergestellt, es wurden jedoch weder der Typ II Photoinitiator Esacure TZT noch der Coinitiator GENOMER 5275 verwendet. Obwohl dieses Beispiel vollständig gehärtet war und einen Grad des Verbrauchs der ungesättigten C-C-Doppelbindung von etwa 100% zeigte, war die Kohäsionsfestigkeit des Klebers, die sich in dem Wert der statischen Scherung widerspiegelt, gering.

[0158] Vergleichsbeispiel 2 wurde unter Verwendung des Typ II Photoinitiators Esacure TZT hergestellt, es wurden jedoch weder der Typ I Photoinitiator KIP 100 noch der Coinitiator GENOMER 5275 verwendet. Wenn die in Vergleichsbeispiel 1 verwendete Dosis der UV-Strahlung verwendet wurde, betrug der Grad des Verbrauchs der C-C-Doppelbindung in der Acrylatgruppe nur etwa 53%.

[0159] Vergleichsbeispiel 3 wurde unter Verwendung des Typ II Photoinitiators Esacure TZT in Kombination mit GENOMER 5275 hergestellt, es wurde jedoch kein Typ I Photoinitiator KIP 100 verwendet. Wenn die in Vergleichsbeispiel 1 verwendete Dosis der UV-Strahlung verwendet wurde, betrug der Grad des Verbrauchs der C-C-Doppelbindung in der Acrylatgruppe nur etwa 53%.

Beispiel 14

[0160] Beispiel 14 zeigt den Effekt der Verwendung von sowohl Typ I Photoinitiator als auch Typ II Photoinitiator in Kombination mit dem acrylierten Oligoaminharz (GE 5275), das als Coinitiator wirkt (Tabelle 5), in dem Klebervorläufer. Die Mengen der mono- beziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 5 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltene Mengen des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-((acrylamino)carbonyl)oxyethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0161] Wenn die in Vergleichsbeispielen 1 bis 3 verwendete Dosis der UV-Strahlung verwendet wurde, betrug der Grad des Verbrauchs der C-C-Doppelbindung in der Acrylatgruppe etwa 100%. Der erhaltene Haftkleber zeigt auch vorteilhafte Werte für die T-Abschälfestigkeit beziehungsweise den Wert für statische Scherung (Tabelle 6).

Tabelle 5

Komponente		Ver- gleichs- beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel 3	Beispiel 14
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Monoacrylat-funk- tionales Poly- ester-Urethan- Oligomer (wie in GENOMER 4184 ent- halten)	68,6	68,6	62,6	67
Diacrylat-funk- tionales Poly- ester-Urethan- Oligomer (wie in GENOMER 4269 enthalten)	-	-	-	-
2-EHA	26,6	26,6	24,3	26
Photoinitiator TYP 1 KIP 100	4,8	-	-	3,5
Photoinitiator TYP 2 TZT	-	4,8	4,4	1,2
Acryliertes Oli- goaminharz (GEN- OMER 5275)	-	-	8,7	2,3
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	5700	5800	6200	6000

Tabelle 6

	GEHÄRTETER KLEBER			
Beisp.	Umwand- lung der Doppel- bindungen in %	T-Ab- schäl- wert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min	SAFT (SS), °C
Ver- gleichs- beispiel 1	99,7	8,3	20	31
Ver- gleichs- beispiel 2	53	0,8	1	-
Ver- gleichs- beispiel 3	67	2,6	230	65
Beispiel 14	99,7	8,1	> 10000	79

[0162] Beispiele 15 bis 17 zeigen weitere erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die in Tabelle 7 zusammengefasst sind. Die Mengen der mono- beziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 7 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltenen Mengen des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyloxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0163] Klebervorläufer der Vergleichsbeispiele 4 und 5 wurden unter Verwendung hoher Gehalte einer diacrylatfunktionalen Polyester-Urethan-Oligomerverbindung hergestellt. Die chemischen Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 4 und 5 sind in Tabelle 7 gezeigt. Der Klebervorläufer wurde als Beschichtung mit einer Dicke von 50 µm auf einen Polyesterfilm aufgebracht und gemäß dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren vollständig gehärtet.

[0164] Die Testergebnisse (Tabelle 8) zeigen, dass hohe Gehalte der acrylat-difunktionalen Polyester-Urethan-Oligomerverbindungen dazu neigen, die T-Abschälfestigkeit herabzusetzen und insbesondere den Wert für statische Scherung der resultierenden Kleber herabzusetzen. Es wird angenommen, dass dies auf die hohen Vernetzungsdichten zurückzuführen ist, die aus den hohen Mengen der diacrylat-funktionalen Polyester-Urethan-Oligomerverbindung resultieren. Die hohen Vernetzungsdichten neigen auch dazu, die Klebrigkeit des Polymers, das durch Härten des Vorläufers erhalten wurde, bis zu einem Punkt zu reduzieren, an dem dieses Polymer nicht länger ein Haftkleber ist.

Tabelle 7

Komponente	Bei- spiel 15	Bei- spiel 16	Bei- spiel 17	Ver- gleichs- bei- spiel 4	Ver- gleichs- beispiel 5
	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4108 enthalten)	66,60	51,40	56,75	12,50	31,35
Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4219 enthalten)	-	14,50	9,85	50,0	31,35
2-EHA	21,3	17,4	18,8	10,3	14,8
Et-et-EA (SR256)	4,6	4,6	4,6	7,0	7,0
Genomer 1122	-	4,5	2,5	12,5	7,8
TYP 1 KIP 100	1,7	1,7	1,7	1,9	1,9
TYP 2 TZT	1,7	1,7	1,7	1,9	1,9

Acryliertes Oli- goaminharz (GE- NOMER 5275)	4,1	4,1	4,1	3,9	3,9
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	6000	7200	8100	5500	6900

Tabelle 8

Beisp.	T-Abschälwert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min
15	4,1	5800
16	3,0	7200
17	2,9	3600
Vergleichs beispiel 4	>0,2	n. m.
Vergleichs beispiel 5	4,3	heruntergefallen

n. m. = nicht messbar, sofort heruntergefallen Heruntergefallen = Adhäsionsversagen

Beispiele 18–19

[0165] Beispiele 18 und 19 zeigen weitere erfindungsgemäße Vorläuferzusammensetzungen, die in Tabelle 9 zusammengefasst sind, worin kein diacrylat-funktionales Oligomer vorhanden war. Die Menge der monoacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 9 angegeben ist, wurde aus der Menge an GENOMER 4188 berechnet. In ähnlicher Weise ist die in GENOMER 4188 enthaltene Menge des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyloxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind. Der Klebervorläufer wurde als Beschichtung mit einer Dicke von 50 µm auf einen Polyesterfilm aufgebracht und gemäß dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren vollständig gehärtet.

[0166] In Tabelle 10 sind die Testergebnisse von polymerisierten Haftklebern gezeigt, die hergestellt wurden, indem der Vorläufer gemäß dem offenseitigen Verfahren unter Umgebungsbedingungen UV-Licht ausgesetzt wurde.

Tabelle 9

Komponente	Beispiel 18	Beispiel 19
	Gew. -%	Gew. -%
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4188 enthalten)	66,6	36,0
Diacrylat-funktionales Polyester-Polyurethan-Oligomer (wie in GENOMER 4269 enthalten)	-	-
AC Resin 258	-	8,0
Regalrez 7100	-	14,0
2-EHA	21,3	26,5
Et-et-EA	4,6	4,1
TYP 1 KIP 100	1,7	2,3
TYP 2 TZT	1,7	2,3
Acryliertes Oligoaminharz (GENOMER 5275)	4,1	4,9
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	7600	12500

Tabelle 10

Beisp.	T-Abschälwert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min
18	4,1	5800
19	6,0	4000

Beispiel 20

[0167] Es wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die Auswirkungen von Bestrahlungszeit und/oder Bestrahlungsdosis auf die Polymerisation und das Härten des Vorläufers des Haftklebers zu zeigen. In diesen Experimenten wurde die chemische Zusammensetzung von Beispiel 2 verwendet, und das Härten wurde durch Messen des Verbrauchs der ungesättigten C-C-Doppelbindung der Acrylatgruppen des Vorläufers als Funktion der Zeit überwacht.

[0168] Der Vorläufer des Haftklebers wurde unter Verwendung der oben in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Geräte UV-Strahlung ausgesetzt.

[0169] Die Eigenschaften der resultierenden Kleber wurden dann sowohl durch den T-Abschälwert als auch statische Scherung bei 23°C (ABS) gemessen. Die Testergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt. In dem ersten Experiment (mit einer UV-Bestrahlungszeit von nur 0,7 Sekunden) wurde insbesondere gezeigt, dass ein Klebervorläufer nicht ausreichend polymerisiert oder vernetzt wurde, um die Kohäsionsfestigkeit zu ergeben, die für eine Klebebindung erforderlich ist.

[0170] Der Vorläufer von Beispiel 2 zeigte eine Härtingszeit von ungefähr 2 Sekunden.

Tabelle 11

verwendeter Vorläufer	Bestrahlungszeit, Sekunden	erhaltene Gesamtlichtdosis, mJ	T-Abschälwert N/cm	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min	Verbrauch von C-C-Doppelbindungen in %
Beispiel 2	0,7	200	4,0	5	73,0
Beispiel 2	2,0	600	6,0	etwa 10000	98,0
Beispiel 2	2,8	800	6,5	>10000	99,7

Beispiele 21–24

[0171] Es wurden weitere erfindungsgemäße Beispiele hergestellt, die niedrige Gehalte eines Monomers mit niedriger T_g , Acryloylmorpholin (ACMO), umfassten. Die chemischen Zusammensetzungen der Beispiele 21 bis 24 sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Mengen der mono- beziehungsweise diacrylat-funktionalen Oligomere, die in Tabelle 12 angegeben sind, wurden aus den jeweiligen Mengen an GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 berechnet. In ähnlicher Weise sind die in GENOMER 4188 beziehungsweise 4269 enthaltenen Mengen des Monomers EHA und 2-Acrylsäure-2-(((acrylamino)carbonyl)oxy)ethylester (= GENOMER 1122) in die jeweiligen Mengen eingeschlossen, die für diese Monomere angegeben sind.

[0172] Der Vorläufer wurde zuerst hergestellt, auf ein Polyesterfilmsubstrat (PET, Melinex ST 726) in einer Dicke von 50 μm aufgebracht und nach dem geschlossenseitigen oder zweistufigen Verfahren unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen UV-Härtungsgeräte teilweise gehärtet, um eine UV-Strahlungseinwirkung von 200 mJ/cm^2 zu liefern. Das Polyesterfilmsubstrat, das die teilweise gehärtete Kleberschicht trug, wurde dann mit einem zweiten Substrat (Melinex ST 726 Polyethylenterephthalatfilm) zusammengestellt und danach mit einer UV-Strahlungseinwirkung von 800 mJ/cm^2 gehärtet, die den Kleberfilm durch einen der transparenten Polyesterfilme hindurch erreichte, so dass der Vorläufer vollständig gehärtet und in einen Haftkleber umgewandelt wurde.

[0173] Die Eigenschaften der resultierenden Klebebindungen zwischen zwei Polyesterfilmsubstraten wurden durch Testverfahren für T-Abschälwert, statische Scherung beziehungsweise Temperatur des Versagens der Adhäsion durch Scherung (SAFT) bewertet, und die Testergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

[0174] Das in den Beispielen 21 bis 24 verwendete Härungsverfahren war somit das geschlossenseitige Härungsverfahren.

Tabelle 12

Komponente	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4188 enthalten)	51,2	55,0	54,9	59,3
Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4269 enthalten)	9,5	3,5	10,2	3,8
2-EHA	18,5	17,9	19,8	19,3
Et-et-EA (SR256)	5,6	4,2	6,1	4,5
ACMO (Acryloylmorpholin)	3,8	8,8	4,1	9,5
Genomer 1122	2,4	0,9	2,5	0,9
TYP 1 KIP 100	2,3	2,4	2,4	2,6
TYP 2 TZT	2,3	2,4	—	—
Acyliertes Oligoaminharz	4,5	4,8	—	—
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	6500	7200	5800	6100

Tabelle 13

Beisp.	T-Abschälwert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min	SAFT (SS), °C
21	5,3	> 10000	55
22	4,6	> 10000	60
23	7,9	> 10000	50
24	9,2	> 10000	55

Beispiele 25–26

[0175] Beispiele 25 und 26 wurden durchgeführt, indem Vorläufer von erfindungsgemäßen Haftklebern mittels industriellen Siebdruck- und UV-Härtungsgeräten auf Substrate aufgebracht wurden.

[0176] Die oben in den Beispielen 1 beziehungsweise 19 beschriebenen Klebervorläufer wurden mittels eines Flach-Siebdruckgeräts mit einem 800 mm × 800 mm 165 mesh-Sieb, erhältlich von Thieme GmbH & Co. KG (Teningen, Deutschland), auf einen Polyesterfilm (Melinex ST 726) aufgebracht.

[0177] Das Härten erfolgte in einer Stufe gemäß dem offenseitigen Härtingsverfahren unter Verwendung zweier UV-Lampen (erhältlich als SVECIA SUVD von Svecia Screenprinting AB, Stockholm, Schweden) mit einer Straßengeschwindigkeit von 2,9 m/Minute, was zu einer Gesamt-UV-Energie von 600 mJ/cm² führte, die auf den Klebervorläufer angewendet wurde. Der Vorläufer wurde unter diesen Bedingungen vollständig gehärtet und in einen Haftkleber umgewandelt.

Tabelle 14

Komponente	Beispiel 25	Beispiel 26
	Gew. -%	Gew. -%
Monoacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4188 enthalten)	50	36
Diacrylat-funktionales Polyester-Urethan-Oligomer (wie in GENOMER 4269 enthalten)	8,6	-
2-EHA	20,5	26,5
Et-et-EA	8,0	4,1
AC Resin 258	-	8,0
Regalrez 7100	-	14,0

Genomer 1122	2,1	0,9
TYP 1 KIP 100	2,2	2,3
TYP 2 TZT	2,2	2,3
HDDA	0,44	-
Byk 55	1,34	1,0
Acryliertes Oligoaminharz (GENOMER 5275)	4,5	4,9
Viskosität bei 100 s ⁻¹ , 20°C (mPa·s)	5700	10000

Tabelle 15

Beisp.	T-Abschälwert (N/cm)	statische Scherung bei 23°C (ABS), Min	180° Abschälwert (ABS) N/cm
25	3,9	> 10000	4,2
26	6,0	4000	4,5

Beispiel 27

[0178] Die Viskosität des oben in Beispiel 19 beschriebenen Klebervorläufers wurde als Funktion der Schergeschwindigkeit unter Verwendung des Kegel-und-Platten-Verfahrens gemessen, das in Testverfahren beschrieben ist. Das Ergebnis ist in der folgenden [Fig. 1](#) wiedergegeben. Es wurde beobachtet, dass der Vorläufer ein thixotropes Verhalten zeigte, weil die Kurven des Aufwärtsscans (im Zeitverlauf zunehmende Scherge-

schwindigkeit, obere Kurve) und des Abwärtsscans (im Zeitverlauf abnehmende Schergeschwindigkeit, untere Kurve) nicht übereinstimmten. Es wird angenommen, dass dies auf die Anwesenheit des AC Resin 258 mit relativ hohem Molekulargewicht zurückzuführen ist. Die dynamische Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} wurde aus dem Aufwärtsscan (obere Kurve) entnommen.

Tabelle 16

Schergeschwindigkeit, s^{-1}	Viskosität, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
0,12	26700
99	12800
200	11300
301	10400
350	9800

Patentansprüche

1. Freiradikalisch strahlungshärtbarer, lösungsmittelfreier und druckfähiger Vorläufer eines Haftklebers, wobei der Vorläufer umfasst:

- (i) 30 bis 75 Gew.-% von einer oder mehreren mono(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen, wobei mindestens eine der Oligomerverbindungen mindestens eine Urethanbindung umfasst,
- (ii) 0 bis 15 Gew.-% von einer oder mehreren poly(meth)acrylat-funktionalen Oligomerverbindungen,
- (iii) 5 bis 45 Gew.-% von einer oder mehreren UV-härtbaren Monomerverbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% von einer oder mehreren UV-härtbaren Monomerverbindungen, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Gruppen umfassen, und
- (v) eine wirksame Menge von einem oder mehreren freiradikalischen Photoinitiatoren, wobei die Prozentsätze, die Gewichtsprozentsätze in Bezug auf die Masse des Vorläufers sind, so gewählt werden, dass der Vorläufer eine dynamische Viskosität bei 20°C und mit einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} zwischen 300 und 15.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ hat, und wobei die UV-härtbaren Monomere der Komponenten (iii) und (iv) mindestens eine UV-härtbare Monomerverbindung, deren Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 0°C aufweist, in einer Menge von bis zu 40 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers umfassen.

2. Vorläufer nach Anspruch 1, wobei der Vorläufer mindestens einen Typ I Photoinitiator, der im Wesentlichen eine unimolekulare Bindungsspaltungsreaktion bei Bestrahlung eingeht, mindestens einen Typ II Photoinitiator und mindestens einen Coinitiator umfasst, der bei Bestrahlung in einer im Wesentlichen bimolekularen Reaktion mit dem Typ II Photoinitiator in Wechselwirkung tritt.

3. Vorläufer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis der Masse von einer oder mehreren monofunktionalen Acrylatoligomerverbindungen mit mindestens einer Urethanbindung zu der Masse der monofunktionalen Acrylatoligomerverbindungen der Komponente (i) des Vorläufers zwischen 60 und 100% liegt.

4. Vorläufer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Glasübergangstemperatur eines Homopolymers, das durch Polymerisieren der monofunktionalen Acrylatoligomere mit mindestens einer Urethanbindung erhalten wurde, zwischen -30 und 70°C liegt.

5. Vorläufer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine UV-härtbare Monomerverbindung der Komponenten (iii) und (iv), deren Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 0°C hat, aus der Gruppe ausgewählt ist, die n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, Caprolactonacrylat, Isodecylacrylat, Tridecylacrylat, Laurylmethacrylat, Methoxypolyethylenglykolmonomethacrylat, Laurylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, ethoxyliertes Nonylacrylat umfasst.

6. Vorläufer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die UV-härtbaren Monomere der Komponenten (iii) und (iv) mindestens ein UV-härtbares Monomer, dessen Homopolymerisat eine T_g von mehr als

50°C aufweist, in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% in Bezug auf die Masse des Vorläufers umfassen.

7. Verfahren zum Kleben eines Substrats, das mindestens teilweise transparent für aktinische Strahlung und/oder UV-Strahlung ist, an ein anderes Substrat, umfassend die Schritte:

- (i) Aufbringen des Vorläufers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf eines der Substrate,
- (ii) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf den Vorläufer unter Verwendung einer Strahlungsdosis, so dass der Vorläufer nur teilweise gehärtet wird,
- (iii) Unterbrechen der Behandlung mit aktinischer und/oder UV-Strahlung und Zusammenstellen der beiden Substrate gegeneinander, wobei der teilweise polymerisierte Vorläufer sandwichartig zwischen den beiden Substraten liegt, und
- (iv) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf die Zusammenstellung durch das UV-transparente Substrat hindurch unter Verwendung einer Strahlungsdosis, die ausreichend hoch ist, um den Vorläufer vollständig zu härten.

8. Verfahren zum Herstellen eines Haftklebers, umfassend die Schritte:

- (i) Aufbringen des Vorläufers nach einem der Ansprüche 2 bis 6 auf ein Substrat, und
- (ii) Einwirken von aktinischer und/oder UV-Strahlung auf den Vorläufer, um den Vorläufer vollständig zu härten.

9. Verfahren zum Kleben eines ersten Substrats an ein zweites Substrat, umfassend die Schritte:

- (i) Herstellen eines Haftklebers auf einem ersten Substrat nach dem Verfahren von Anspruch 8, und
- (ii) Kleben des zweiten Substrats an den freiliegenden Haftkleber auf dem ersten Substrat.

10. Haftkleber, der durch vollständiges Härten eines Vorläufers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Einwirkung von aktinischer und/oder UV-Strahlung erhältlich ist.

11. Zusammenstellung, die zwei Substrate umfasst, die durch einen vollständig gehärteten Vorläufer nach Anspruch 1 gebondet sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

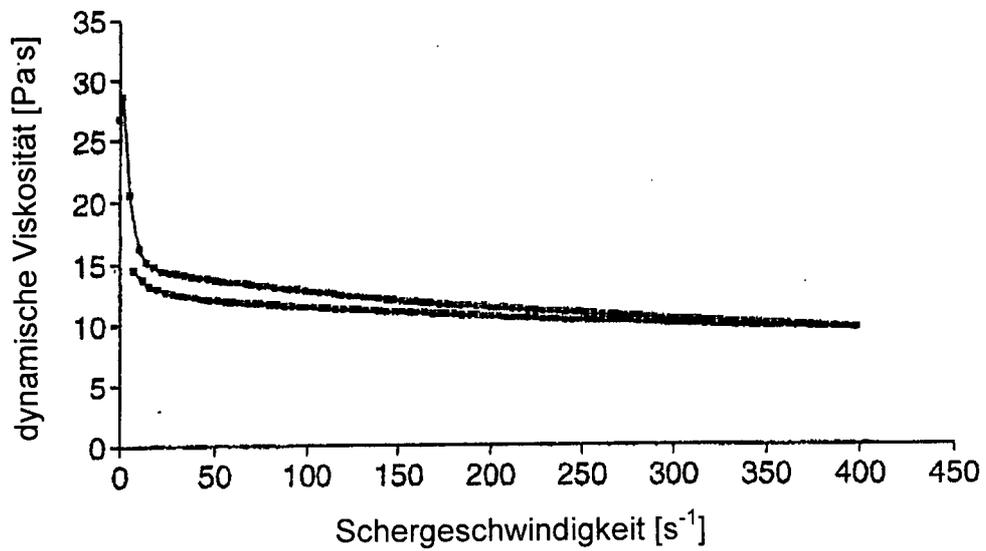


Fig. 1