

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508442

(P2004-508442A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 3/28</b>	C08J 3/28	4F070
<b>C09J 133/02</b>	C09J 133/02	4J040
<b>C09J 133/04</b>	C09J 133/04	
<b>C09J 157/10</b>	C09J 157/10	
<b>C09J 163/00</b>	C09J 163/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-525262 (P2002-525262)	(71) 出願人	501237327
(86) (22) 出願日	平成13年8月18日 (2001.8.18)		テサ・アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月26日 (2003.2.26)		ドイツ20253ハンブルク・クイックポ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/009555		ルンシュトラッセ24
(87) 国際公開番号	W02002/020647	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	100 44 374.5	(72) 発明者	フゼマン, マルク
(32) 優先日	平成12年9月8日 (2000.9.8)		ドイツ22605ハンブルク・シュトレ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ロウベーク48
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US	(72) 発明者	ツエルナー, シュテファン
			ドイツ22043ハンブルク・オスターカ
			ンプ11
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリアクリル酸エステルの架橋方法

## (57) 【要約】

本発明は、架橋されたポリアクリル酸エステルの製造方法であって、重合体がアクリル酸エステル系単量体混合物を共重合することによって製造され、そしてその重合体がUV線を用いて架橋される方法に関する。本発明は、10重量%迄の共重合可能な単量体が、共重合中に重合体に組み込まれる1個以上のエポキシ基及び/又は1個以上のヒドロキシ基を含んで成ることを特徴とする。少なくとも1種の光カチオン発生剤及び1種以上の2-又は多官能性エポキシド及び/又はアルコールが、架橋の前に、重合体に添加される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アクリル酸エステル系単量体混合物を共重合して重合体を製造し、重合後紫外線によって重合体の架橋を引き起こす、架橋されたポリアクリル酸エステルの製造方法であって、10重量%迄の共重合体可能な1個以上のエポキシ基及び/又は1個以上のヒドロキシル基を含有する単量体が共重合中に重合体中に組み込まれており、そして架橋の前に、少なくとも1種の光カチオン発生剤及び1種以上の2 - 又は多官能性エポキシド及び/又は1種以上の2 - 又は多官能性アルコールが添加されることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

単量体混合物の組成が、得られる重合体が感圧接着性を有するような組成であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

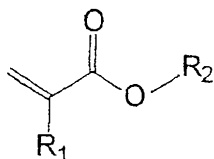
架橋の対象となるポリアクリル酸エステルがホットメルト工程における架橋に先立って塗布加工されていることを特徴とする、上記の請求項の少なくとも1項に記載の方法。

## 【請求項 4】

単量体混合物の組成が、以下の組成：

a) (メタ)アクリル酸及び/又は次の式：

## 【化 1】



20

(式中、 $R^1 = H$  又は  $CH_3$  であり、 $R^2$  は、1 ~ 20 個の炭素原子、特に 4 ~ 14 個の炭素原子、非常に特には 4 ~ 9 個の炭素原子を有するアルキル鎖である)

を有する (メタ)アクリル酸エステルが 60 ~ 99.5 重量%、

b) 1 個以上のエポキシ基及び/又は 1 個以上のヒドロキシル基を含有する共重合可能な単量体が 0.5 ~ 10 重量%、及び 30

c) 場合によっては、重合反応のための 2 重結合を活性化する官能基を含有する共重合可能なオレフィン性不飽和単量体が最大 39.5 重量%迄の量

であって、単量体混合物の成分の合計が 100% であり、

及び/又は、

架橋に先立って、

d) 光カチオン発生剤 0.01 ~ 25 重量% 及び

e) 1 種以上の 2 - 又は多官能性エポキシド及び/又は 1 種以上の 2 - 又は多官能性アルコール 0.1 ~ 5 重量%

を、重合体に、重合体及び成分 d) 及び e) の合計が 100 重量% になるように添加することを特徴とする、上記の請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。 40

## 【請求項 5】

周期律表の 15 族からの元素のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロ塩、特にトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスファート及び/又はトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、が光カチオン発生剤として用いられることを特徴とする、上記の請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

架橋の過程において、架橋ポリアクリル酸エステルの構造化が、UV 透過性が異なった領域を有するマスクを用いて、架橋されるポリアクリル酸エステルを覆うことによって達成され、そのポリアクリル酸エステルの構造化とは、ポリアクリル酸エステル内で、高架橋領域が、低架橋領域及び/又は非架橋領域と並んで存在していることである、ことを特徴 50

とする、上記の請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項7】

2官能性又は多官能性酸素化合物の、特に2官能性又は多官能性エポキシド又はアルコールの、エポキシ基及び/又はヒドロキシル基によって官能化されたポリアクリル酸エステルの、光カチオン発生剤の存在下での紫外線によって引き起こされる架橋反応の架橋剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、感圧接着性ポリアクリル酸エステルホットメルトの、2 - 又は多官能性エポキシド及び/又は2 - 又は多官能性アルコールを用いての架橋に関する。

10

【0002】

感圧接着剤(PSA)組成物においては、コーティング技術において現在進行している技術開発が、新規な開発に対する需要が益々増大していることを示している。工業においては、溶剤を使用しないコーティング技術を用いるホットメルト法が、環境関連の規制が益々厳しくなりそして溶剤の価格が上昇し続けているために、PSA組成物の製造においてその重要性を増大しつつある。この結果、溶剤は、可能な限り、PSAテープの製造工程から除外されるべきであるということになる。ホットメルト技術の導入範囲が拡大するにつれ、接着剤組成物に対する要求が益々大きくなっている。特に、アクリル系PSA組成物は、改良を目的とする強力な研究の対象である。高級な工業応用分野において、ポリアクリル酸エステルは、その透明性と耐候安定性のために好んで使用されている。しかしながら、これらのアクリル系PSA組成物は、これらの利点に加えて、剪断強度及び結合強度に関する厳しい諸要求を受けている。この要件には、高分子量で高い分極性を持ったポリアクリル酸エステルを、更に、効果的に架橋することによって対応している。架橋のために利用できる方法は、アクリル系ホットメルトPSAの熱による架橋は回り道によってしか実現できないので、原則的に2種類である。電子線架橋には、比較的高い接着剤塗布速度においても架橋を行うことができるという利点がある。不利な点は、例えば二重結合のような反応性の高い基が存在しないために、架橋反応が非効率であるということである。従って、ポリアクリル酸エステルの電子線架橋の品質は比較的良好くないのが常である。

20

【0003】

UV架橋は、あまり複雑な装置を必要としないので、工業的な用途に有利である。この場合には、互いに反応するフリーラジカル中間体が生成し、PSAを架橋させる。

30

【0004】

US4,717,605には、光学ガラス部品を接着接合する方法が記載されている。その方法では、接着接合を、イオン重合性エポキシシステム及びトリアリールホスホニウム錯塩系の光開始剤をベースとする放射線硬化性接着剤を用いて行っている。これらの接着剤は、依然として、少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物を含有し、その化合物はフリーラジカル光開始剤の存在下ではフリーラジカルによって重合することができる。

【0005】

WO88/02879は、カチオン光重合用に光開始剤と鉄塩を使用している。その文献は、フリーラジカル重合性物質及び光開始剤で構成される重合性組成物を開示している。その光開始剤系は、式：

40



(式中、 $R^6$  は  $^6$  - 芳香族であり、 $R^7$  はシクロペンタジエニル化合物のアニオンであり、Lは2~6価の金属又はメタロイドであり、Zはハロゲンであり、そしてkはLの原子価+1である)を有する - 芳香族 - 金属錯体で構成されている。光開始剤系は、更に、過酸化物又はヒドロペルオキシド及び、場合によっては、メタロセンを含んで成る。

【0006】

US5,776,290には、コーティングされた研磨用品であって、裏打ち剤の上に第一の結合材が存在しそして多数の研磨用粒子がこの結合材の中に存在する研磨用品が特許請求されている。その結合材が、感圧ホットメルト接着剤フィルムで構成されている。こ

50

のホットメルト接着剤は、エネルギー源を用いて硬化され、研磨用粒子が接着剤の架橋されたコーティングによって被覆される。この文献においてエポキシドを用いて架橋されたホットメルト接着剤は、感圧接着性ポリエステル系である。

【0007】

効率性の高い架橋反応としてのUV-開始エポキシド架橋反応は、今日まで、ポリアクリル酸エステルPSAに成功裡に適用されたことはなかった。

【0008】

本発明の一つの目的は、ポリアクリル酸エステル、特にポリアクリル酸エステル系ホットメルト接着剤の架橋方法であって、先行技術に見られる不利な点がなく、そして有利な点に関しては先行技術の状態を保持する方法を提供することである。

10

【0009】

この目的は、主請求項1に記載した、ポリアクリル酸エステルの架橋方法によって達成される。当業者にとって驚くべきことにそして全く意外にも、ポリアクリル酸エステルは、UV-開始エポキシド架橋によって非常に良く架橋することができ、そして重合中に適当な基を用いて官能基を付与しておいた場合には、剪断強度に関して従来技術の架橋機構特に電子線架橋より優れているということが見出された。請求項2~6は、請求項1の発明のより有利な展開に関する。第二の独立請求項である請求項7は、2官能性又は多官能性酸素化合物、特に2官能性又は多官能性エポキシド又はアルコールの、官能化された(functionalized)ポリアクリル酸エステル、特に官能化されたアクリル系ホットメルト感圧接着剤用の架橋剤としての使用に関する。

20

【0010】

従って、請求項1は、架橋されたポリアクリル酸エステルの製造方法であって、アクリル酸エステル系単量体混合物を共重合して重合体を製造し、重合後、重合体の架橋を、重合中に重合体中に組み込まれている、10重量%迄の共重合体可能な1個以上のエポキシ基及び/又は1個以上のヒドロキシル基を含有する単量体を用いて、紫外線によって引き起こし、そして、架橋の前に、少なくとも1種の光カチオン発生剤及び1種以上の2-又は多官能性エポキシド及び/又は1種以上の2-又は多官能性アルコールを重合体に添加する方法を提供する。

【0011】

遊離の2-又は多官能性エポキシド及び/又は2-又は多官能性アルコールは、これらの成分の一方が他方に対して大過剰に存在するように使用されるのが好ましい(本明細書では、遊離のエポキシド又はアルコールは、重合体の鎖の中に組み込まれていない官能化された単量体を意味する)。遊離のエポキシドが過剰な場合には、その遊離のエポキシドのエポキシ基を基準として10モル%以下のヒドロキシル基が遊離のアルコールの形態で存在すれば有利であり、遊離のアルコールが過剰な場合には、遊離のエポキシドの形態で存在するエポキシ基の部分がその遊離のアルコールのヒドロキシル基を基準として10モル%の割合を超えないようにするのが好ましい。

30

【0012】

2-又は多官能性遊離アルコールが存在する場合には、2-又は多官能性遊離エポキシドを添加しないのが、非常に好ましく、同様に、2-又は多官能性遊離エポキシドが存在する場合には、2-又は多官能性遊離アルコールの存在を回避するのが非常に有利である。

40

【0013】

本発明の方法の第1の有利な実施態様においては、単量体混合物は、得られる重合体が感圧接着特性を示すような組成を有する。

【0014】

架橋されるポリアクリル酸エステルは、ホットメルト工程における架橋に先立って塗布加工されているのが好ましい。

【0015】

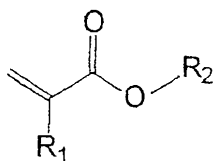
更に、本発明の方法は、単量体混合物の組成が、

50

a) (メタ)アクリル酸及び / 又は次の式 :

【0016】

【化2】



【0017】

(式中、 $R^1 = H$ 又は $CH_3$ であり、 $R^2$ は、1~20個の炭素原子を有するアルキル鎖である)

を有する(メタ)アクリル酸エステルが60~99.5重量%、

b) 1個以上のエポキシ基及び / 又は1個以上のヒドロキシル基を含有する共重合可能な単量体が0.5~10重量%、及び

c) 場合によっては、重合反応のための2重結合を活性化する官能基を含有する共重合可能なオレフィン性不飽和単量体が最大39.5重量%迄の量

であり、単量体混合物の成分の合計が100%である場合に、

及び / 又は、

架橋に先立って、

d) 光カチオン発生剤0.01~25重量%及び

e) 1種以上の2-又は多官能性エポキシド及び / 又は1種以上の2-又は多官能性アルコール0.1~5重量%

を、重合体に、重合体及び成分d)及びe)の合計が100重量%になるように添加する場合に、

非常に良い結果が得られる。

【0018】

本発明の概念は、エポキシ基及び / 又はヒドロキシル基を有する単量体を、重合中に、ポリアクリル酸エステルの中へ共重合させることである。適切な架橋剤、特に上記の、エポキシ基及び / 又はヒドロキシル基で変成されたポリアクリル酸エステルに対する2-又は多官能性エポキシド及び / 又は1種以上の2-又は多官能性アルコールの存在下では、紫外線を照射することにより、これらの官能基を通じて架橋を行うことが可能になる。

【0019】

このようにして、上記の架橋剤を、官能化されたポリアクリル酸エステルカチオン性硬化又は架橋のために使用することが可能になる。

【0020】

本発明の方法のある有利な展開においては、単量体混合物の成分a)において基 $R^2$ が、4~14個の炭素原子を、好ましくは、4~9個の炭素原子を有するアルキル鎖を表す。

【0021】

非常に有利に使用することができるそのようなアクリル系単量体の具体的な例としては、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ノニル及びそれらの分岐した異性体、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0022】

成分c)の意味でアクリル酸エステル単量体とと組み合わせる追加のビニル単量体の例としては、ビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン及びエチレン性不飽和炭化水素のニトリルが挙げられる。具体的な例は、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、ビニルピリジン、アクリルアミド、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、無水マレイン酸、及びスチレンである。

10

20

30

40

50

## 【0023】

単量体は、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive, p172, §1, 1989に従って、製造される重合体が接着性を持つように選択するのが好ましい。

## 【0024】

上述の架橋反応のために、当業者に知られている光カチオン開始剤、好ましくは以下に述べる群からの開始剤の1種が使用される。

## 【0025】

光カチオン発生剤（「光開始剤」）としては、式  $Ar-N=N^+LX^-$ （式中、 $LX^-$  は、ルイス酸  $L$  とルイス塩基  $X^-$  の付加物である）で一般的に表示することができるアリールジアゾニウム塩（「オニウム塩」）を用いるのが好ましい。 $LX^-$  としては、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SO_3CF_2^-$  が特に有利である。UV照射の影響下では、その分子は、アリールハライド（ $ArX$ ）、窒素及び対応するルイス酸へと急速に開裂する。

10

## 【0026】

更に、アリールヨードニウム塩（ $C_6H_5$ ） $RI^+LX^-$ （式中、 $R$  は有機ラジカルである）、特にジアリールヨードニウム塩（ $C_6H_5$ ） $_2I^+LX^-$ 、及びトリアリールスルホニウム塩（ $C_6H_5$ ） $_3S^+LX^-$  がカチオン光開始剤として使用されることが知られている。これらの塩は、プロトン供与体の存在下で、強酸（ブレンステッド酸）を形成し、この酸は、同様に、カチオン重合開始に対してそして本発明の方法に対して非常に適している。

20

## 【0027】

カチオン光開始剤としてのスルホン酸塩はまた、化合物  $H_5C_6-CO-CH_2-S^+LX^-$  又は  $H_5C_6-CO-CH_2-Pyr^+LX^-$  [式中、 $Pyr$  は、窒素含有ヘテロ芳香族系（例えばピリジン、ピリミジン）を表す] の形でも存在する。

## 【0028】

本発明の方法の一つの非常に有利な実施態様においては、選ばれる光カチオン発生剤は、周期律表の15族からの元素のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロ塩で、好ましくは15族からの元素がIV価の酸化状態で存在する塩である。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスファート及び/又はトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートが非常に好ましく用いられる。

30

## 【0029】

本発明の方法の一つの非常に有利な展開においては、架橋ポリアクリル酸エステルの構造化が、UV透過性が異なった領域を有するマスクを用いて、架橋されるポリアクリル酸エステルを覆うことによって架橋の過程において達成される。この場合、照射は、重合体混合物のいくつかの領域が異なる強度の放射を受けるような紫外光を用いて行われる。そのポリアクリル酸エステルの構造化とは、ポリアクリル酸エステル内で、高架橋領域が、低架橋領域及び/又は非架橋領域と並んで存在していることである。

## 【0030】

また、光カチオン発生剤の存在下で紫外線放射により引き起こされる、エポキシ基及び/又は水酸基により官能化されたポリアクリル酸エステルの架橋反応のための架橋剤としての、2官能性又は多官能性酸素化合物、特に2官能性又は多官能性エポキシド又はアルコールの使用も特許請求されている。

40

## 【0031】

本発明の基本的原理を以下に述べる。架橋用重合体は、フリーラジカル重合によりモノマー混合物から製造され、その分子量が250,000~1,000,000 g/molのオーダー内である重合体である。

## 【0032】

フリーラジカル重合は、一種以上の有機溶媒の存在下及び/又は水の存在下又は如何なる溶媒も用いずに行うことができる。できるだけ少量の溶媒を用いるのがより好ましい。重

50

合時間は、転化率及び温度に依存して、6～48時間の間である。

【0033】

溶液重合の場合、使用する溶媒は、好ましくは飽和カルボン酸のエステル（例えば酢酸エチル）、脂肪族炭化水素（例えばn-ヘキサン又はn-ヘプタン）、ケトン（例えばアセトン又はメチルエチルケトン）、特定沸点のスピリット、又はこれらの溶媒の混合物である。重合開始剤としては、例えば過氧化物及びアゾ化合物のような、通常のフリーラジカル形成化合物が用いられる。開始剤混合物も同様に用いることができる。重合においては、さらに、分子量を低下させるため及び分子量分散を低減させるための調節剤としてチオールを使用することができる。重合調節剤として知られている化合物として、例えば、アルコール及びエーテルを用いることが可能である。

10

【0034】

一つの非常に好ましい手順においては、PSAを、重合後に、裏当て材上に、溶液でコーティングする。一つの非常に好ましい変形においては、重合媒体を減圧下で除去するが、この操作は、例えば80から150の範囲の高温で行う。次いで、重合体を、無溶媒状態で、特にホットメルトPSAとして使用しコーティングすることができる。

【0035】

特定の用途向けには、いかなる溶媒をも使用しないで上記の重合体を製造して加工することも有利である。

【0036】

本発明で開示したブレンド物は、最適な技術的接着特性を達成するために、更に改質することができる。

20

【0037】

例として、PSAを製造するための重合体は、場合によっては、一種以上の樹脂とブレンドすることができる。使用できる樹脂の例としては、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C<sub>5</sub>及びC<sub>9</sub>炭化水素樹脂、ピネン樹脂、インデン樹脂、及びロジンの単品及び互いの組み合わせ、これらの不均化、水素化、重合、又はエステル化誘導体及び塩が挙げられる。しかしながら、原則として、対応するポリアクリル酸エステルに可溶ないかなる樹脂をも用いることができ、特に、全ての脂肪族、芳香族及びアルキル芳香族炭化水素樹脂、純粋モノマーをベースとする炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、官能基含有炭化水素樹脂、及び天然樹脂を参照することができる。

30

【0038】

さらに、種々の充填剤（例えば、カーボンブラック、TiO<sub>2</sub>、ガラス又は他の物質の中実又は中空のビーズ、核成形材）、起泡剤、配合剤及び/又は老化防止剤を加えることができる。

【0039】

一つの特に有利な展開においては、PSAの流れ挙動を改善するために可塑剤を混合する。

【0040】

本発明の方法を、例えば、接着テープの製造にとって特に有利にするための展開は、PSAを溶融物から更に加工することを特徴とする。

40

【0041】

例えば接着テープ用の、裏打ち材として、フィルム（ポリエステル、PET、PE、PP、BOPP、PVC）、不織布、発泡体、織物及び織ったフィルム、及び又剥離紙（ガラス薄葉紙、HDPE、LDPE）のような、一般的で当業者に周知の材料を使用することが可能である。

【0042】

本発明の、ポリアクリル酸エステルの又は（ホットメルト）PSAの架橋は、例えば80～200W/cmの出力を持つ工業的に一般的な高圧又は中圧水銀ランプを使用する200～400nmの範囲における短時間のUV照射によって行われる。その上に懸かる熱負荷を低減するために、ランプ出力をベルトスピードに適応させるか、部分的に光を遮りな

50

がら、ベルトをゆっくり走らすのが適切である場合もある。照射時間は、それぞれのランプの出力と構造に依存する。

【0043】

本発明の方法は、ポリアクリル酸エステル構造体、特に構造化（ホットメルト）PSAを製造するために大いに利用することができる。ポリアクリル酸エステル混合物の構造化架橋による構造化ポリアクリル酸エステルを製造する一つの方法は、重合体混合物のある部分だけがUV照射に曝されような方法でベース重合体混合物を紫外光で照射することを特徴とする。

【0044】

上記の構造化ポリアクリル酸エステルの製造方法は、特に、重合体混合物のいくつかの領域だけをUV照射に曝すように、穴をあけたマスクを通して、ベース重合体混合物を紫外線光で照射する方法で行うことができる。

【0045】

もう一つの方法では、架橋用の重合体混合物の構造化は、穴あきマスクではなくて、重合体混合物のいくつかの領域を異なる強度のUV照射に曝すような、異なったUV透過性を有する2次元領域を持ったフィルムを用いることにより達成できる。

【0046】

図1には、選択的照射の原理が、線図で具体的に示されている。図には、裏打ち材(3)上に存在するアクリル酸エステル組成物(2)、そして、穴あきマスク(1)を通しての、アクリル酸エステル組成物(2)への照射が示されている。請求項1に記載されているように、アクリル酸エステル組成物(2)を、UV光(4)によって架橋反応を開始させる光カチオン開始剤と混合する。紫外線(4)は、マスク(1)の穴あき領域(11)においてのみ通り抜けることができ、その結果、照射後、図の底部に描いた状態となり、感圧接着剤(2)には、高架橋のハードセグメント(21)と非架橋セグメント(22)とが並んでいる。

【0047】

ハード領域の縁の重合体鎖は、ソフト領域にのびており、従って本来高粘度であるハード領域は、ソフト領域と結合し、そしてそれらの移動範囲内にこれらの領域を包み込んでおり、その結果接着剤の構造的強度が増大する。さらに、これらのハードセグメントは感圧接着剤の凝集力を増大させる。対照的に、ソフトセグメントは、接着剤が基体上で流動し易くし、結合強度と粘着性(tack)を増大させる。技術的接着特性は、照射表面面積のパーセンテージ分率によって、そして、生じたセグメントの大きさによっても大きな影響を受ける。

実施例

以下の実施例は本発明の内容を具体的に説明することを意図したものであり、実施例の選択によって不必要に本発明を限定しようとするものではない。

試験法

ポリアクリル酸エステル組成物及びそれらの架橋製品は、以下に述べる試験方法を用いてその特性を測定する。

切断強度(テストA1、A2)

接着テープの13mm巾の試験片を、滑らかな洗浄した鋼鉄表面に密着させた。密着面は20mm×13mm(長さ×巾)であった。続いて次の手順を実施した。

【0048】

テストA1:室温で、1kg錘を接着テープに固定し、錘が離れ落ちるまでの経過時間を測定した。

【0049】

テストA2:70℃で、1kg錘を接着テープに固定し、錘が離れ落ちるまでの経過時間を測定した。

【0050】

測定した切断安定時間はそれぞれ分単位で記録し、3回の測定の平均を測定値とする。



## 180°結合強度テスト(テストB)

ポリエステル上にコーティングしたアクリル系PSAの20mm巾試験片を鋼板に密着させた。PSA試験片を2kg錘を用いて基板上に2回圧着した。次いで、直ちに、接着テープを、180°角で、300mm/分で、基板から剥離( peel )した。鋼板はアセトンで2回、イソプロパノールで1回洗浄した。PE基板上での測定では、新品の板のみを使用した。結果はN/cm単位で報告し、3測定値から平均する。測定は全部、室温で、気候調整した条件下で実施した。

## ゲル分率の定量(テストC)

注意深く乾燥し、溶媒を除去した接着剤試料を不織ポリエチレン(Tyvek)袋の中に溶解接合する。ゲル値(トルエンに溶けない重合体の重量分率)は、トルエンでの抽出前後の試料重量の差から定量する。

## 測定した試料

実験用に用いた試料を以下のように調製した。

## 【0051】

重合体はフリーラジカル重合により常法に従って製造した。平均分子量は、約800,000g/molである。

## 実施例1

フリーラジカル重合用に通常使用される2Lのガラス製反応器に、メタクリル酸グリシジル8g、アクリル酸n-ブチル196g、アクリル酸2-エチルヘキシル196gおよびアセトン/イソプロパノール(97:3)266gを仕込んだ。窒素ガスを、反応溶液に、45分間攪拌しながら通した後、反応器を58℃に加熱しそしてAIBN[2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)]0.4gを添加した。次に、外部加熱浴を75℃に加熱し、そしてこの外部温度で一定して反応を行った。4時間および6時間後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物(97:3)150gで希釈した。48時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。

## 【0052】

次に、この生成物をアセトン150gで希釈し、そしてビスフェノールA 12.8gおよびヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム(炭酸プロピレン中50%濃度溶液; Cyacure UVI-6994(登録商標)[UNION CARBIDE])8gを添加した。その混合物を、溶液状態で、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、そして120℃で10分間加熱した。UV照射を、キセノクロリド(chloride)ランプ(VIB308球[FUSION])を使用して照射強度160W/m<sup>2</sup>で行った。20m/minのベルト速度でランプを一度通過させた後、接着テープ試料を更に10分間加熱し、次いで試験法A~Cに従って試験を行った。

## 実施例2

実施例1の手順を繰り返した。次に、重合体をアセトン150gで希釈し、そして、ビスフェノールA 12.8gおよびヘキサフルオロリン酸トリアリールスルホニウム(炭酸プロピレン中50%濃度溶液; Cyacure UVI-6990(登録商標)[UNION CARBIDE])8gを添加した。その混合物を、溶液状態で、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、そして120℃で10分間加熱した。UV照射を、キセノクロリドランプ(VIB308球[FUSION])を使用して160W/m<sup>2</sup>の照射強度で行った。20m/minのベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープ試料を更に10分間加熱し、次いで試験法A~Cに従って試験を行った。

## 実施例3

実施例1の手順を繰り返した。重合体を、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、120℃で10分間乾燥し、電子線(230kV加速電圧、CrosslinkingからのEBC装置)で硬化し、次いで、試験法A~Cを用いて、技術的接着性試験にかけた。

10

20

30

40

50

## 実施例 4

実施例 1 の手順を繰り返した。ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム（炭酸プロピレン中 50% 濃度溶液；Cyracure UVI-6994（登録商標）[UNION CARBIDE]）4 g をブレンド物に添加した。

## 実施例 5

フリーラジカル重合用に通常使用される 2 L のガラス製反応器に、メタクリル酸グリシジル 8 g、アクリル酸 4 g、アクリル酸 n-ブチル 194 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 194 g およびアセトン/イソプロパノール（97:3）266 g を仕込んだ。窒素ガスを、反応溶液に、45 分間攪拌しながら通した後、反応器を 58 に加熱しそして AIBN [2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）] 0.4 g を添加した。次に、外部加熱浴を 75 に加熱し、そして反応を、この外部温度で、一定して行った。4 時間および 6 時間後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物（97:3）150 g で希釈した。48 時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。

10

## 【0053】

次に、生成物をアセトン 150 g で希釈し、ビスフェノール A 12.8 g およびヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム（炭酸プロピレン中 50% 濃度溶液；Cyracure UVI-6994（登録商標）[UNION CARBIDE]）8 g を添加した。混合物を、溶液状態で、イソシアナートで下塗りした PET フィルム上に 50 g/m<sup>2</sup> でコーティングし、そして 120 で 10 分間加熱した。UV 照射を、キセノンクロリドランプ（VIB 308 球 [FUSION]）を使用して、160 W/m<sup>2</sup> の照射強度で実施した。20 m/min のベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープ試料をさらに 10 分間加熱し、次いで試験法 A~C に従って試験を行った。

20

## 実施例 6

フリーラジカル重合用に通常使用される 2 L のガラス製反応器に、メタクリル酸グリシジル 8 g、アクリル酸 4 g、アクリル酸メチル 20 g、N-tert-ブチルアクリルアミド 20 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 348 g およびアセトン/イソプロパノール（97:5）266 g を投入した。窒素ガスを、反応溶液に、45 分間攪拌しながら通した後、反応器を 58 に加熱しそして AIBN [2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）] 0.4 g を添加した。次に、外部加熱浴を 75 に加熱し、そしてこの外部温度で、一定して反応を行った。4 時間および 6 時間後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物（97:5）150 g で希釈した。48 時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。平均分子量は約 710,000 g/mol である。

30

## 【0054】

次に、生成物をアセトン 150 g で希釈し、ビスフェノール A 12.8 g およびヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム（炭酸プロピレン中 50% 濃度溶液；Cyracure UVI-6994（登録商標）[UNION CARBIDE]）8 g を添加した。混合物を、溶液状態で、イソシアナートで下塗りした PET フィルム上に 50 g/m<sup>2</sup> でコーティングし、そして 120 で 10 分間加熱した。UV 照射を、キセノンクロリドランプ（VIB 308 球 [FUSION]）を使用して 160 W/m<sup>2</sup> の照射強度で実施した。20 m/min のベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープ試料をさらに 10 分間加熱し、次いで試験法 A~C に従って試験を行った。

40

## 実施例 7

フリーラジカル重合に通常使用される 2 L のガラス製反応器に、メタクリル酸ヒドロキシエチル 8 g、アクリル酸 n-ブチル 196 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 196 g およびアセトン/イソプロパノール（97:3）266 g を仕込んだ。窒素ガスを、反応溶液に、45 分間攪拌しながら通した後、反応器を 58 に加熱しそして AIBN [2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）] 0.4 g を添加した。次に、外部加熱浴を 75 に加熱し、そしてこの外部温度で、一定して反応を行った。4 時間および 6 時間

50

後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物(97:3)150gで希釈した。48時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。

【0055】

次に、この生成物をアセトン150gで希釈し、ビスエポキシ化ビスフェノールA R t a p o x 164<sup>T M</sup> (Bakelite AGから)20gおよびヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム(炭酸プロピレン中50%濃度溶液; C y r a c u r e U V I - 6994(登録商標)[UNION CARBIDE])8gを添加した。混合物の溶液状態で、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、そして120で10分間加熱した。UV照射を、キセノンクロリドランプ(VIB308球[FUSION])を使用して160W/m<sup>2</sup>の照射強度で実施した。20m/minのベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープの試料をさらに10分間加熱し、次いで試験法A~Cに従って試験した。 10

実施例8

実施例7の手順を繰り返した。重合体を、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、120で10分間乾燥し、電子線(230kV加速電圧、CrosslinkingからのEBC装置)で硬化し、そして次いで試験法A~Cを用いて、技術的接着性試験にかけた。

実施例9

フリーラジカル重合に通常使用される2Lのガラス製反応器に、メタクリル酸ヒドロキシエチル8g、アクリル酸4g、アクリル酸n-ブチル194g、アクリル酸2-エチルヘキシル194gおよびアセトン/イソプロパノール(97:3)266gを仕込んだ。反応液に、45分攪拌しながら窒素ガスを通した後、反応器を58に加熱しそしてAIBN[2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)]0.4gを添加した。次に、外部加熱浴を75に加熱し、そしてこの外部温度で、一定して反応を行った。4時間および6時間後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物(97:3)150gで希釈した。48時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。 20

【0056】

次に、この生成物をアセトン150gで希釈し、ビスエポキシ化ビスフェノールA R t a p o x 164<sup>T M</sup> (Bakelite AGから)20gおよびヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム(炭酸プロピレン中50%濃度溶液; C y r a c u r e U V I - 6994(登録商標)[UNION CARBIDE])8gを添加した。混合物を、溶液状態で、イソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に50g/m<sup>2</sup>でコーティングし、そして120で10分間加熱した。UV照射を、キセノンクロリドランプ(VIB308球[FUSION])を使用して160W/m<sup>2</sup>の照射強度で実施した。20m/minのベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープ試料をさらに10分間加熱し、次いで試験法A~Cに従って試験を行った。 30

実施例10

フリーラジカル重合に通常使用される2Lのガラス製反応器に、メタクリル酸ヒドロキシエチル8g、アクリル酸4g、アクリル酸メチル20g、N-t-ブチルアクリルアミド20g、アクリル酸2-エチルヘキシル348gおよびアセトン/イソプロパノール(97:5)266gを仕込んだ。窒素ガスを、反応溶液に、45分間攪拌しながら通した後、反応器を58に加熱し、そしてAIBN[2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)]0.4gを添加した。次に、外部加熱浴を75に加熱し、そしてこの外部温度で、一定して反応を行った。4時間および6時間後に、それぞれアセトン/イソプロパノール混合物(97:5)150gで希釈した。48時間の反応時間の後、重合を停止させ、そして反応容器を室温に冷却した。平均分子量は約686,000g/molである。 40

【0057】

次に、生成物をアセトン150gで希釈し、ビスエポキシドビスフェノールA R t a p o x 164<sup>T M</sup> (Bakelite AGから)20gおよびヘキサフルオロリン酸 50

トリアリールスルホニウム（炭酸プロピレン中50%濃度溶液；Cyracure UV I-6990（登録商標）[UNION CARBIDE]）8gを添加した。混合物を、減圧下で脱溶媒し、次いでイソシアナートを下塗りしたPETフィルム上に、溶融状態で、120で、スロットダイ（slot die）を通して、50g/m<sup>2</sup>でコーティングした。UV照射を、キセノクロリドランプ（VIB308球[FUSION]）を使用して160W/m<sup>2</sup>の照射強度で実施した。20m/minのベルト速度でランプを一度通過させた後、粘着テープ試料をさらに10分間加熱し、次いで試験法A～Cに従って試験を行った。

結果

実施例1～3の技術的接着性試験の結果を表1に示す。

10

【0058】

【表1】

実施例	SST 10 N, [分] (試験A1)	SST 10 N, 70°C [分] (試験A2)	BS鋼 [N/cm] (試験B)	ゲル値 [%] (試験C)
1	+10000	7885	3.8	70
2	+10000	+10000	3.7	65
3 <sup>a</sup>	255	30	4.0	43
3 <sup>b</sup>	1085	125	4.0	63

20

<sup>a</sup>40kGyのEB線量で照射；<sup>b</sup>60kGyのEB線量で照射

SST: せん断安定時間

BS: 結合強度

【0059】

実施例1および2を検討すると、本発明の方法を用いて非常に高いせん断強度を有する感圧接着剤を製造する事が可能であることが分かる。ヘキサフルオロリン酸トリアリールスルホニウム及びヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムの両者ともエポキシ架橋のために適切な光開始剤である。エポキシ官能基は、メタクリル酸グリシジルを用いて、重合反応によって重合体鎖中に取り込まれる。架橋にはビスフェノールAが用いられる。実施例3は、本発明の架橋が、従来の電子線硬化よりも優れていることを示している。電子線架橋試料のせん断強度は、殆ど同等のゲル値を有していながら、実施例1および2のせん断強度より劣っている。

30

【0060】

実施例4～6の技術的接着性評価の結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

実施例	SST 10 N, [分] (試験A1)	SST 10 N, 70°C [分] (試験A2)	BS鋼 [N/cm] (試験B)	ゲル値 [%] (試験C)
4	+10000	+10000	3.6	69
5	+10000	+10000	3.6	73
6	+10000	+10000	3.5	70

40

SST: せん断安定時間

BS: 結合強度

【0062】

50

実施例 4 ~ 6 は、本発明の架橋方法が、アクリル P S A にとって普遍的に有用であることを強く示している。従って、例えばモノマーとしてアクリル酸を使用することそしてエポキシ架橋を行うことが可能でさえある。実施例 4 は、さらに効率的な架橋のために光開始剤の分率すら低減することができるという証拠である。せん断強度は完全に保持される。平均分子量を下げることも可能である。実施例 6 では、平均分子量が約 700,000 g / モルであるが、本発明のエポキシ架橋の結果として、それにもかかわらず最適なせん断強度を達成している。

【 0 0 6 3 】

実施例 7 ~ 10 の結果を以下の表 3 に要約する。

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

実施例	SST 10 N, [分] (試験A1)	SST 10 N, 70°C [分] (試験A2)	BS鋼[N/cm] (試験B)	ゲル値[%] (試験C)
7	+10000	6590	3.8	67
8 <sup>a</sup>	345	55	4.1	39
8 <sup>b</sup>	1285	160	4.2	59
9	+10000	+10000	3.6	71
10	+10000	+10000	3.7	68

<sup>a</sup>40kGyのEB線量で照射；<sup>b</sup>60kGyのEB線量で照射

SST: せん断安定時間

BS: 結合強度

【 0 0 6 5 】

実施例 7、9 および 10 では、逆のルートを採用した。メタクリ酸ヒドロキシエチル ( H E M A ) の共重合によって、ヒドロキシル基が重合体鎖に不規則に組み込まれ、次いで酸触媒と共に 2 官能のエポキシドを使用して、架橋されている。このルートを通っても同様に、本発明の架橋反応は、比較として行った電子ビーム硬化よりも著しく高効率で進行する。さらに、ここでも再び異なったモノマー組成物も許容される。実施例 10 は、比較的規則性の高い組成物が、ホットメルトとして加工されることが可能であり、そして架橋すると、同様に高せん断強度範囲に入ってくることを明確に示している。

【 0 0 6 6 】

特に効率的であると判明した本発明の方法の一つの態様は、エポキシ官能基を持つポリアクリル酸エステルがヒドロキシ官能基を持つ架橋剤 ( アルコール ) と反応することを包含する方法である。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

選択的照射の原理を具体的に示す線図である。

## 【国際公開パンフレット】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/20647 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 3/24, [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLLNER, Stepha [DE/DE]; Osterkamp 11, 22045 Hamburg (DE). TOM WÖRDEN, Kai [DE/DE]; Stegerwaldstr. 27, Zi.-Nr. 45, 48565 Steinfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09555

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 2001 (18.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 44 374.5 8. September 2000 (08.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: METHOD FOR CROSS-LINKING POLYACRYLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON POLYACRYLATEN

WO 02/20647 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cross-linked polyacrylates, wherein a polymer is produced by copolymerising an acrylate-based monomer mixture and the polymer is cross-linked by means of UV radiation. The invention is characterised in that up to 10 wt % of the copolymerisable monomers comprise one or more epoxy groups and/or one or more hydroxy groups which are incorporated into the polymer during copolymerisation. At least one photocation generator and one or more di- or multifunctional epoxides and/or alcohols are added to the polymers before cross-linking occurs.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate, bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymeren hervorgerufen wird, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder Alkohole zugesetzt werden.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

5

**Beschreibung**Verfahren zur Vernetzung von Polyacrylaten

- 10 Die Erfindung betrifft die Vernetzung von haftklebrigen Polyacrylathotmelts mit di- oder multifunktionellen Epoxiden bzw. mit di- oder multifunktionellen Alkoholen.

Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind

15 Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozess für Haftklebebänder eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer

20 höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses

25 Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Zur Vernetzung stehen prinzipiell 2 Methoden zur Verfügung, da die thermische Vernetzung von Acrylathafschmelzklebern sich nur über Umwege realisieren läßt. Die Elektronenstrahlvernetzung bietet den Vorteil, daß relativ hohe Masseaufträge noch vernetzt werden können. Der Nachteil ist die uneffiziente Vernetzung,

30 da keine reaktiven Gruppen, wie z.B. Doppelbindungen, vorhanden sind. Daher ist die Qualität der Elektronenstrahl-Vernetzung von Polyacrylaten immer relativ schlecht.

WO 02/20647

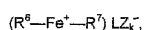
PCT/EP01/09555

2

Die UV-Vernetzung benötigt einen geringeren apparativen Aufwand und ist daher von Vorteil für die technische Anwendung. Hierbei werden intermediär Radikale gebildet, welche miteinander reagieren und zu einer Vernetzung der Haftklebmassen führen.

- 5 Die US 4,717,605 beschreibt eine Methode zum Verkleben optischer Glasteile. Verwendet hierzu werden strahlungshärtbare Klebmassen auf Basis von ionisch polymerisierbaren Epoxidsystemen und ionischen Photoinitiatoren auf Basis von Triarylsulfonium-Komplexsalzen. Diese Klebmassen beinhalten weiterhin mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, welche durch freie Radikale bei Anwesenheit eines radikalischen Photoinitiators  
10 polymerisiert werden kann.

- In der WO 88/02879 wird ein Photoinitiator und ein Eisensalz zur kationischen Photopolymerisation eingesetzt. Diese Schrift offenbart eine polymerisierbare Zusammensetzung, welche aus einem über freie Radikale polymerisierbares Material und ein Photokatalysator-  
15 system beinhaltet. Das Photoinitiatorsystem besteht dabei aus  $\pi$ -Aromaten-Metallkomplexen der Form



- wobei  $R^6$  ein  $\eta^6$ -Aromat,  $R^7$  das Anion einer Cyclopentadienylverbindung, L ein di- bis heptavalentes Metall oder Metalloid, Z ein Halogen und k der um 1 erhöhten Valenz von L  
20 ist. Weiterhin beinhaltet das Photokatalysatorsystem eine peroxidische oder hydroperoxidische Verbindung und optional ein Metallocen.

- In der US 5,776,290 wird ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Schmirgelartikels beansprucht, wobei ein erstes Bindemittel auf einem Träger vorliegt und eine  
25 Vielzahl von Schmirgelteilchen in diesem Bindemittel vorhanden sind. Das Bindemittel besteht aus einem druckempfindlichen Heißschmelzklebmassenfilm. Durch eine Energiequelle wird diese Heißschmelzklebmasse gehärtet, so daß die Schmirgelteilchen von einer vernetzten Schicht der Klebmasse überzogen sind. Die in dieser Schrift mit einem Epoxid vernetzte Heißschmelzklebmasse basiert auf haftklebrigen Polyestern.  
30

Die UV-initiierte Epoxidvernetzungsreaktion konnte als sehr effiziente Vernetzungsreaktion bisher noch nicht auf Polyacrylathaftklebmassen übertragen werden.



WO 02/20647

PCT/EP01/09555

3

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vernetzung von Polyacrylaten, insbesondere von Heißschmelzklebmassen auf Polyacrylatbasis, zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und welche den Stand der Technik vorteilhaft erweitert.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zu Vernetzung von Polyacrylaten gemäß dem Hauptanspruch. Es wurde überraschend und für den Fachmann vollkommen unerwartet gefunden, daß sich Polyacrylate über die UV-initiierte Epoxidvernetzung hervorragend vernetzen lassen und bezüglich der Scherfestigkeit Vorteile gegenüber konventionellen Vernetzungsmechanismen, insbesondere der Elektronenstrahl-Vernetzung, aufweisen, sofern sie während der Polymerisation mit entsprechenden Gruppen funktionalisiert wurden. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung. Ein Nebenanspruch betrifft die Verwendung von di- oder multifunktionellen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionellen Epoxiden oder Alkoholen, als Vernetzungsreagenz für funktionalisierte Polyacrylate, insbesondere funktionalisierte Acrylat-schmelzhaftkleber.

Demgemäß betrifft der Hauptanspruch ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate, bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymers hervorgerufen wird, und wobei bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Alkohole zugesetzt werden.

Bevorzugt werden die freien di- oder multifunktionellen Epoxide beziehungsweise die freien di- oder multifunktionellen Alkohole dabei derart eingesetzt, daß eine dieser Komponente in deutlichem Überschuß gegenüber der anderen vorhanden ist (mit freien Epoxiden bzw. Alkoholen sind hier die nicht in die Polymerkette eingebauten funktionalisierten Monomere bezeichnet). Bei einem Überschuß an freien Epoxiden ist es vorteilhaft, wenn nicht mehr als 10 mol-% Hydroxygruppen in Form der freien Alkohole vorhanden sind, bezogen auf die Epoxygruppen der freien Epoxide; bei einem Überschuß an freiem Alkohol ist es günstig,

30

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

4

den Anteil der Epoxygruppen in Form von freien Epoxiden nicht über einen Anteil von 10 mol-%, bezogen auf die Hydroxygruppen des freien Alkohols, zu wählen.

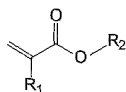
5 In sehr bevorzugter Weise werden bei Anwesenheit di- oder multifunktionaler freier Alkohole keine di- oder multifunktionalen freien Epoxide zugesetzt, entsprechend ist es sehr von Vorteil, bei Anwesenheit von di- oder multifunktionalen freien Epoxiden die Anwesenheit von di- oder multifunktionalen freien Alkoholen zu vermeiden.

10 In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens ist die Monomermischung derart zusammengesetzt, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften besitzen.

Bevorzugt handelt es sich bei den zu vernetzenden Polyacrylaten um solche, welche vor der Vernetzung im Heißschmelzverfahren ver- und bearbeitet wurden .

15 Weiterhin ist das erfinderische Verfahren sehr günstig, wenn sich die Monomermischung wie folgt zusammensetzt:

20 a) 60 bis 99,5 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und/oder (Meth-)Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2$  eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist

25 b) 0,5 bis 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten,

c) optional bis zu maximal 39,5 Gew.-% copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, welche die Doppelbindung für die Polymerisationsreaktion aktivieren,

30 wobei die Komponenten der Monomermischung sich zu 100 % addieren,

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

5

und/oder wenn den Polymeren vor der Vernetzung

d) 0,01 bis 25 Gew.-% eines Photokationenerzeugers und

5 e) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Epoxide und/oder eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Alkohole

zusgesetzt werden, so daß sich die Polymere und die Komponenten d) und e) zu 100 Gew.-% addieren.

10

Die erfinderische Gedanke ist, schon während der Polymerisation Monomere mit entweder Epoxygruppen und/oder Hydroxygruppen in die Polyacrylate mit einzupolymerisieren. Über diese funktionellen Gruppen läßt sich dann bei Anwesenheit geeigneter Vernetzer, dieses sind insbesondere die oben beschriebenen di- oder multifunktionalen Epoxide und/oder di-  
15 oder multifunktionelle Alkohole für mit Epoxygruppen und/oder mit Hydroxygruppen modifizierte Polyacrylate, unter Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung eine Vernetzung erzielen. Auf diese Weise ist es möglich, derartige Vernetzer für die kationische Härtung beziehungsweise Vernetzung von funktionalisierten Polyacrylaten einzusetzen.

20

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung des erfinderischen Verfahrens stellt in Komponente a) der Monomermischung der Rest R<sup>2</sup> eine Alkylkette mit 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen dar.

25

Spezifische Beispiele für derartige sehr vorteilhaft einzusetzende Acrylmonomere sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat.

30

Weitere Vinylmonomere, die im Sinne der Komponente c) vorteilhaft in Kombination mit Acrylatmonomeren eingesetzt werden können, umfassen Vinyl ester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spezifische Beispiele sind Vinylacetat, N-Vinylformamid, Vinylpyridin, Acrylamide, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, Maleinsäureanhydrid und Styrol.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

6

Die Monomere werden bevorzugt derart gewählt, daß das hergestellte Polymer Klebeeigenschaften nach dem Handbook of Pressure-sensitive Adhesives, S. 172, §1, 1989 aufweist.

- 5 Für die dargestellte Vernetzungsreaktion werden die dem Fachmann geläufigen Photokationeninitiatoren, vorzugsweise einer derjenigen Initiatoren aus der im folgenden dargestellten Gruppe, verwendet.

Als Photokationenerzeuger („Photoinitiatoren“) werden in bevorzugter Weise  
10 Aryldiazoniumsalze („Oniumsalze“), die sich allgemein durch die Formel  $\text{Ar-N=N}^+ \text{LX}^-$  darstellen lassen, wobei  $\text{LX}^-$  ein Addukt einer Lewisäure L und einer Lewisbase  $\text{X}^-$  ist, eingesetzt. Besonders vorteilhaft sind  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_2^-$  für  $\text{LX}^-$ . Unter UV-Strahlungseinfluß kommt es zu einer schnellen Molekülsplaltung in das Arylhalogenid ( $\text{ArX}$ ), Stickstoff sowie die entsprechende Lewisäure.

15 Auch Aryliodoniumsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RI}^+ \text{LX}^-$ , wobei R ein organisches Radikal ist, hierbei insbesondere Diaryliodoniumsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \text{LX}^-$ , sowie Triarylsulfoniumsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+ \text{LX}^-$  sind für die Anwendung als kationische Photoinitiatoren bekannt; diese bilden in Gegenwart von Protonendonatoren starke (Brönstedt-)Säuren, welche ebenfalls für die Initiierung von  
20 kationischen Polymerisationen und für das erfinderische Verfahren gut geeignet sind.

Sulfoniumsalze als Kationen-Photoinitiatoren liegen beispielsweise auch in Form der Verbindungen  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-S}^+ \text{LX}^-$  oder  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-Pyr}^+ \text{LX}^-$ , wobei Pyr ein stickstoffhaltiges heteroaromatisches System (z.B. Pyridin, Pyrimidin) darstellt, vor.

25 In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens wird als Photokationenerzeuger ein Triarylsulfonium-hexafluorosalz der 15. Gruppe des Periodensystems gewählt, bevorzugt derart, daß das Element der 15. Gruppe in der Oxidationsstufe IV vorliegt. In sehr günstiger Weise werden Triarylsulfonium-hexafluorophosphat und/oder  
30 Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat eingesetzt.

In einer sehr vorteilhaften Weiterentwicklung des erfinderischen Verfahrens wird während der Vernetzung durch Abdeckung der zu vernetzenden Polyacrylate mit einer Maske mit Bereichen unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit eine Strukturierung der vernetzten

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

7

Polyacrylate erzielt. Dabei wird derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt, daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der Strahlung ausgesetzt sind. Die Strukturierung der Polyacrylate besteht darin, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.

Beansprucht wird weiterhin die Verwendung von di- oder multifunktionellen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionellen Epoxiden oder Alkoholen, als Vernetzungsreagenz für die bei Anwesenheit eines Photokationenerzeugers durch ultraviolette Strahlung hervorgerufene Vernetzungsreaktion von durch Epoxygruppen bzw. durch Hydroxygruppen funktionalisierten Polyacrylaten.

Die Grundlagen der Erfindung werden im folgenden dargestellt. Die zu vernetzenden Polymere werden durch eine freie radikalische Polymerisation aus der Monomermischung derart hergestellt, daß ihr Molekulargewicht in der Größenordnung von 250.000 - 1.000.000 g/mol liegt.

Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen, wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen, eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können weiterhin Thiole als Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als sogenannte Polymerisationsregler können z.B. Alkohole und Ether verwendet werden.

In einer sehr günstigen Vorgehensweise wird nach der Polymerisation die Haftklebmasse aus Lösung auf ein Trägermaterial beschichtet. In einer sehr bevorzugten Variante wird das

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

8

Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt, wobei dieser Vorgang bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Polymere können dann in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhafkleber, eingesetzt und beschichtet werden. Für ausgewählte Anwendungen ist es auch von Vorteil, die Polymere in Substanz herzustellen und zu verarbeiten.

Die in dieser Erfindung beschriebenen Abmischungen können zum Erreichen der optimalen klebtechnischen Eigenschaften weiter modifiziert werden.

- 10 Beispielsweise werden die Polymere zur Herstellung von Haftklebmassen optional mit einem oder mehreren Harzen abgemischt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C<sub>8</sub>- und C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar sowie deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze. Prinzipiell lassen sich aber alle in
- 15 dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.
- 20 Weiterhin können verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO<sub>2</sub>, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden.

In einer besonders vorteilhaften Weiterentwicklung werden Weichmacher zur Verbesserung des Auffließverhaltens der Haftklebmasse beigemischt.

Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird.

30 Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

9

Die erfindungsgemäße Vernetzung der Polyacrylate bzw. der (Schmelz-)Haftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm.

5 Es kann angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann hervorragend zur Herstellung strukturierter Polyacrylate, insbesondere strukturierter (Schmelz-)Haftklebmassen genutzt werden. Ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen zeichnet sich dadurch aus, daß die Basispolymermischung durch derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

15 Das Verfahren zur Herstellung strukturierter Polyacrylate läßt sich im Besonderen derart durchführen, daß die Basispolymermischung durch eine Lochmaske derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

20 Alternativ läßt sich die Strukturierung des zu härtenden Polymergemisches dadurch erzielen, daß statt der Lochmaske eine Folie, welche in der Fläche Bereiche unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit aufweist, verwendet wird, so daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

25 In Figur 1 ist das Prinzip der selektiven Bestrahlung anhand einer Skizze veranschaulicht. In der Figur wird die Bestrahlung der Acrylatmasse (2) durch eine Lochmaske (1) dargestellt, wobei sich die Acrylatmasse (2) auf dem Träger (3) befindet. Der Acrylatmasse (1) ist gemäß dem Hauptanspruch ein Photokationeninitiator beigemischt, der durch UV-Licht (4) die Vernetzungsreaktion initiiert. Die ultravioletten Strahlen (4) können die Maske (1) nur im Bereich der Löcher (11) durchdringen, so daß sich nach der Bestrahlung die im unteren Teil der Abbildung dargestellte Situation ergibt: Die Haftklebmasse (2) weist harte Segmente hoher Vernetzung (21) neben unvernetzten Segmenten (22) auf.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

10

Die Polymerketten an den Rändern der harten Bereiche reichen in die weichen Bereiche hinein, die harten und in sich hochviskosen Bereiche sind somit mit den weichen Bereichen verknüpft und behindern diese daher in ihrer Beweglichkeit, so daß die strukturelle Festigkeit der Klebmasse erhöht wird. Diese harten Segmente erhöhen zudem die Kohäsion der Haftklebmasse. Dagegen bewirken die weichen Segmente ein leichteres Auffließen der Klebmasse auf dem Substrat und erhöhen somit die Klebkraft und die Haftklebrigkeit (Tack). Einen großen Einfluß auf die klebtechnischen Eigenschaften hat der prozentuale Anteil der bestrahlten Fläche sowie die Größe der erzeugten Segmente.

#### 10 Beispiele

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen den Inhalt der Erfindung näher erläutern, ohne durch die Wahl der Beispiele die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

#### 15 Testmethoden

Zur Charakterisierung der Polyacrylatmassen und deren vernetzter Produkte dienen die im folgenden dargestellten Testmethoden:

#### 20 Scherfestigkeit (Test A1, A2)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm x 13 mm (Länge x Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

25 Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70 °C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

30

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.



WO 02/20647

PCT/EP01/09555

11

180° Klebkrafttest (Test B)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylathafklebmasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Für die Messungen auf dem PE-Substrat wurden nur neue Platten verwendet. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert (Gewichtsanteil des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist) bestimmt.

Untersuchte Proben

Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt:

Die Polymere wurden konventionell über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt; das mittlere Molekulargewicht lag bei etwa 800.000 g/mol.

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 196 g n-Butylacrylat, 196 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

12

Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g
- 5 Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyacure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.
- 10

#### Beispiel 2

- 15 Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluorophosphat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyacure UVI-6990 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.
- 20

#### 25 Beispiel 3

- Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen, für 10 Minuten bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet (230 kV Beschleunigungsspannung, ESH-
- 30 Anlage der Fa. Crosslinking) und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A bis C ausgetestet.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

13

Beispiel 4

Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Zur Abmischung wurden 4 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben.

Beispiel 5

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 194 g n-Butylacrylat, 194 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt.

15 Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehene PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 6

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Glycidylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 348 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:5) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

14

Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:5) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 710000 g/mol.

5

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 12,8 g Bisphenol A sowie 8 g Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

10

15  
Beispiel 7

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylmethacrylat, 196 g n-Butylacrylat, 196 g 2-Ethylhexylacrylat und 268 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

25

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehende PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min

30

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

15

wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

Beispiel 8

- 5 Es wurde analog zu Beispiel 7 vorgegangen. Das Polymer wurde auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehene PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen, für 10 Minuten bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet (230 kV Beschleunigungsspannung, ESH-Anlage der Fa. Crosslinking) und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden
- 10 A – C ausgetestet.

Beispiel 9

- 15 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 194 g n-Bütylacrylat, 194 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitri)] hinzugegeben. Anschließend wurde das
- 20 äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:3) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A
- 25 Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyacure UVI-6994 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde aus Lösung auf eine mit einem Isocyanat-Primer versehene PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen und für 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität
- 30 von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

16

Beispiel 10

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Hydroxyethylmethacrylat, 4 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 5 348 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97:5) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g 10 Aceton/Isopropanol-Gemisch (97:5) verdünnt. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 686000 g/mol.

Anschließend wurde mit 150 g Aceton verdünnt und 20 g Bis epoxidiertes Bisphenol A 15 Rütapox 164™ (Fa. Bakelite AG) sowie 8 g Triarylsulfonium-hexafluorophosphat (50 %ige Lösung in Propylencarbonat; Cyracure UVI-6990 ® [UNION CARBIDE]) hinzugegeben. Die Mischung wurde im Unterdruck vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze mit 120 °C durch eine Breitschlitzdüse eine mit einem Isocyanat-Primer versehene PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> beschichtet. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb 20 [FUSION]) eingesetzt mit einer Strahlungsintensität von 160 W/m<sup>2</sup>. Nach einem Strahlendurchgang mit einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min wurden die Klebebandmuster nochmals für 10 Minuten erhitzt und dann nach den Testmethoden A bis C ausgetestet.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

17

Resultate

Die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfungen der Beispiele 1 bis 3 sind in Tabelle 1 dargestellt.

5

Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
1	+10000	7885	3,8	70
2	+10000	+10000	3,7	65
3 <sup>a</sup>	255	30	4,0	43
3 <sup>b</sup>	1085	125	4,0	63

<sup>a</sup>bestrahlt mit 40 kGy ES-Dosis; <sup>b</sup>bestrahlt mit 60 kGy ES-Dosis  
 SSZ: Scherstandzeiten  
 KK: Klebkraft

- 10 Die Untersuchungen der Beispiele 1 und 2 belegen, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Haftklebmassen mit einer sehr hohen Scherfestigkeit herstellen lassen. Sowohl Triarylsulfonium-hexafluorophosphat als auch Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat sind als Photoinitiatoren zur Epoxid-Vernetzung geeignet. Die Epoxidfunktionen sind durch Glycidylmethacrylat in der Polymerkette einpolymerisiert. Zur Vernetzung wird Bisphenol A eingesetzt.
- 15 Beispiel 3 demonstriert die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Vernetzung gegenüber der konventionellen Elektronenstrahl-Härtung. Bei etwa dem gleichen Gelwert liegt die Scherfestigkeit der Elektronenstrahl-vernetzten Proben deutlich unterhalb derjenigen der Beispiele 1 und 2.
- 20 Die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen der Beispiele 4 bis 6 sind in Tabelle 2 dargestellt.

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

18

Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
4	+10000	+10000	3,6	69
5	+10000	+10000	3,6	73
6	+10000	+10000	3,5	70

SSZ: Scherstandzeiten  
KK: Klebkraft

- 5 Die Beispiele 4 bis 6 unterlegen die universelle Einsetzbarkeit des erfindungsgemäßen Vernetzungsverfahrens für Acrylathafklebmassen. So kann z.B. auch Acrylsäure als Comonomer verwendet und die Epoxidvernetzung durchgeführt werden. Beispiel 4 beweist, daß zur effizienten Vernetzung auch der Photoinitiatoranteil noch reduziert werden kann. Die Scherfestigkeit bleibt vollständig erhalten. Auch kann das mittlere Molekulargewicht abgesenkt werden. Beispiel 6 besitzt ein mittleres Molekulargewicht von etwa 700.000 g/mol und erreicht die optimale Scherfestigkeit dennoch durch die erfindungsgemäße Epoxidvernetzung.
- 10

Die Ergebnisse der Beispiele 7 bis 10 sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

15

Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 10 N, 70 °C [min] (Test A2)	KK Stahl [N/cm] (Test B)	Gelwert [%] (Test C)
7	+10000	6590	3,8	67
8 <sup>a</sup>	345	55	4,1	39
8 <sup>b</sup>	1285	160	4,2	59
9	+10000	+10000	3,6	71
10	+10000	+10000	3,7	68

<sup>a</sup>bestrahlt mit 40 kGy ES-Dosis; <sup>b</sup>bestrahlt mit 60 kGy ES-Dosis  
SSZ: Scherstandzeiten  
KK: Klebkraft



WO 02/20647

PCT/EP01/09555

19

- Für die Beispiele 7, 9 und 10 wurde der inverse Weg beschritten. Durch Copolymerisation von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurden statistisch Hydroxygruppen entlang der Polymerkette eingebaut, die dann mit einem difunktionellen Epoxid unter Säurekatalyse vernetzt wurden. Die erfindungsgemäße Vernetzungsreaktion verläuft auch über diesen Weg
- 5 bedeutend effizienter als die Vergleich durchgeführte Elektronenstrahl-Härtung. Zudem werden auch hier unterschiedliche Comonomerzusammensetzungen toleriert. Beispiel 10 verdeutlicht, daß stärker geregelte Massen als Hotmelt verarbeitbar sind und mit der Vernetzung ebenfalls in den hochscherfesten Bereich hineinreichen.
- 10 Als besonders effizient hat sich die Variante des Verfahrens herausgestellt, bei der epoxyfunktionalisierte Polyacrylate mit hydroxyfunktionalisierten Vernetzern (Alkoholen) umgesetzt wurden.

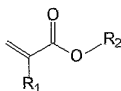
WO 02/20647

PCT/EP01/09555

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyacrylate, bei welchem durch Copolymerisation einer Monomermischung auf Acrylatbasis ein Polymer erzeugt wird und nach der Polymerisation mittels UV-Strahlung eine Vernetzung des Polymers hervorgerufen wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 bis zu 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten, während der Copolymerisation in die Polymere eingebaut werden, und den Polymeren vor der Vernetzung zumindest ein Photokationenerzeuger sowie ein oder mehrere di- oder multifunktionelle Epoxide und/oder Alkohole zugesetzt werden.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomermischung derart zusammengesetzt ist, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften besitzen.
- 15
3. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu vernetzenden Polyacrylaten um solche handelt, welche vor der Vernetzung im Heißschmelzverfahren ver- und bearbeitet wurden.
- 20
4. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomermischung sich wie folgt zusammensetzt:
- 25 a) 60 bis 99,5 Gew.-% (Meth-)Acrylsäure und/oder (Meth-)Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei  $R^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $R^2$  eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 4 bis 14 C-Atomen, sehr bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen ist

WO 02/20647

PCT/EP01/09555

21

- b) 0,5 bis 10 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, welche eine oder mehrere Epoxygruppen und/oder eine oder mehrere Hydroxygruppen enthalten,
- c) optional bis zu maximal 39,5 Gew.-% copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, welche die Doppelbindung für die Polymerisationsreaktion aktivieren,
- 5 wobei die Komponenten der Monomermischung sich zu 100 % addieren, und/oder den Polymeren vor der Vernetzung
- d) 0,01 bis 25 Gew.-% des Photokationenerzeugers und
- e) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Epoxide und/oder
- 10 eines oder mehrerer di- oder multifunktionaler Alkohole
- zugesetzt werden, so daß sich die Polymere und die Komponenten d) und e) zu 100 Gew.-% addieren.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 als Photokationenerzeuger ein Triarylsulfonium-hexafluorosalz der 15. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Triarylsulfonium-hexafluorophosphat und/oder Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat verwendet werden.
- 20 6. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- während der Vernetzung durch Abdeckung der zu vernetzenden Polyacrylate mit einer Maske mit Bereichen unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit eine Strukturierung der vernetzten Polyacrylate erzielt wird, wobei die Strukturierung der Polyacrylate darin
- 25 besteht, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.
7. Verwendung von di- oder multifunktionalen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere von di- oder multifunktionalen Epoxiden oder Alkoholen, als
- 30 Vernetzungsreagenz für die bei Anwesenheit eines Photokationenerzeugers durch ultraviolette Strahlung hervorgerufene Vernetzungsreaktion von durch Epoxygruppen bzw. durch Hydroxygruppen funktionalisierten Polyacrylaten.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/09555
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/24 C09J7/02 C09J133/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C09J C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 752 435 A (BEIERSDORF AG) 8 January 1997 (1997-01-08) claim 1	1-7
A	DE 197 16 996 C (BEIERSDORF AG) 4 June 1998 (1998-06-04) claim 1	1-7
A	US 5 776 290 A (FOLLETT GARY J ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) cited in the application claim 1	1-7
A	US 4 717 605 A (URBAN MANFRED ET AL) 5 January 1988 (1988-01-05) cited in the application claim 1	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2001		Date of mailing of the international search report 27/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kraai, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT information on patent family members				International Application No PCT/EP 01/09555	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0752435 A	08-01-1997	DE 19524250 A1	09-01-1997		
		EP 0752435 A2	08-01-1997		
		US 5877261 A	02-03-1999		
DE 19716996 C	04-06-1998	DE 19716996 C1	04-06-1998		
		DE 59800039 D1	02-12-1999		
		EP 0874034 A1	28-10-1998		
		ES 2139466 T3	01-02-2000		
		JP 10298507 A	10-11-1998		
US 5776290 A	07-07-1998	US 5582672 A	10-12-1996		
		US 5436063 A	25-07-1995		
		US 5834109 A	10-11-1998		
		AT 198287 T	15-01-2001		
		CA 2118766 A1	16-10-1994		
		CN 1095981 A ,B	07-12-1994		
		DE 69426469 D1	01-02-2001		
		DE 69426469 T2	20-09-2001		
		EP 0620083 A1	19-10-1994		
		JP 7001344 A	06-01-1995		
		ZA 9402227 A	29-09-1995		
US 4717605 A	05-01-1988	DE 3516661 A1	21-11-1985		
		JP 60260666 A	23-12-1985		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Intr. nationales Aktenzeichen PCT/EP 01/09555
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J3/24 C09J7/02 C09J133/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08J C09J C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 752 435 A (BEIERSDORF AG) 8. Januar 1997 (1997-01-08) Anspruch 1	1-7
A	DE 197 16 996 C (BEIERSDORF AG) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Anspruch 1	1-7
A	US 5 776 290 A (FOLLETT GARY J ET AL) 7. Juli 1998 (1998-07-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-7
A	US 4 717 605 A (URBAN MANFRED ET AL) 5. Januar 1988 (1988-01-05) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-7
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem besprochenen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Dezember 2001		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 27/12/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kraill, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT			Info	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören			nationales Aktenzeichen	
			PCT/EP 01/09555	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0752435 A	08-01-1997	DE 19524250 A1	09-01-1997	
		EP 0752435 A2	08-01-1997	
		US 5877261 A	02-03-1999	
DE 19716996 C	04-06-1998	DE 19716996 C1	04-06-1998	
		DE 59800039 D1	02-12-1999	
		EP 0874034 A1	28-10-1998	
		ES 2139466 T3	01-02-2000	
		JP 10298507 A	10-11-1998	
US 5776290 A	07-07-1998	US 5582672 A	10-12-1996	
		US 5436063 A	25-07-1995	
		US 5834109 A	10-11-1998	
		AT 198287 T	15-01-2001	
		CA 2118766 A1	16-10-1994	
		CN 1095981 A ,B	07-12-1994	
		DE 69426469 D1	01-02-2001	
		DE 69426469 T2	20-09-2001	
		EP 0620083 A1	19-10-1994	
		JP 7001344 A	06-01-1995	
		ZA 9402227 A	29-09-1995	
US 4717605 A	05-01-1988	DE 3516661 A1	21-11-1985	
		JP 6026066 A	23-12-1985	

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

// C O 8 L 33:08

C O 8 L 33:08

(72)発明者 トム・ベルデン, カイ

ドイツ48565シユタインフルト・ゼツトアイ - エヌアール45・シユテゲルバルトシユトラ  
セ27

Fターム(参考) 4F070 AA32 AC35 AC36 AC57 AC66 AE08 GA04 GB09 GC09

4J040 DF011 DF041 DF051 GA11 HB07 HD18 JB01 JB09 KA13 KA16