

(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
19. November 2009 (19.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/138402 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/12 (2006.01) C08G 18/73 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01) C08G 18/75 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055716

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2009 (12.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 023252.1 13. Mai 2008 (13.05.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÜMANN, Uwe
[DE/DE]; Hollandweg 26A, 25421 Pinneberg (DE).
WEILAND, Kirstin [DE/DE]; In der Höm 26, 21035
Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA SE; Quickbornstraße
24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: HYDROXYL-FUNCTIONALISED POLYURETHANE HOT MELT PREPOLYMER

(54) Bezeichnung: HYDROXYL-FUNKTIONALISIERTES POLYURETHAN-HOTMELT-PREPOLYMER

(57) Abstract: The invention relates to hydroxyl-functionalised polyurethane hot melt prepolymers comprising the chemical reaction product of isocyanate-reactive starting materials with at least one isocyanate-containing starting material. Said prepolymers are characterised in that the isocyanate-reactive starting materials of the hydroxyl-functionalised polyurethane hot melt prepolymers have a polypropylene glycol with a functionality higher than two and a number-average molar mass higher than or equal to 3,000 g/mol, a polypropylene glycol with a functionality less than or equal to two and a number-average molar mass less than or equal to 1,000 g/mol, and a chain lengthener with a functionality less than or equal to 500 g/mol, and the isocyanate-containing starting material of the hydroxyl-functionalised polyurethane hot melt prepolymer has an aliphatic or alicyclic diisocyanate.

(57) Zusammenfassung: Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer, das das chemische Umsetzungsprodukt isocyanatreaktiver Ausgangsstoffe mit zumindest einem isocyanathaltigen Ausgangsstoff umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol, ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol und einen Kettenverlängerer mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molekularmasse von kleiner oder gleich 500 g/mol umfassen und dass der isocyanathaltige Ausgangsstoff des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein aliphatisches oder alicyclisches Diisocyanat umfasst.



WO 2009/138402 A1

5

Beschreibung

Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein bei Raumtemperatur festes, schmelzbares, in vielen Lösungsmitteln lösliches, hydroxyl-funktionalisiertes, Polyurethan-Prepolymer, das langkettige Verzweigungsstellen enthält und für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften aufweist sowie dessen Verwendung.

15 Stoffe mit für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei mechanischer Deformation sowohl viskos fließen als auch elastische Rückstellkräfte aufbauen. Beide Prozesse stehen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils in einem bestimmten Verhältnis zueinander, abhängig sowohl von der genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad des zu
20 betrachtenden Stoffes als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

Der anteilige viskose Fluss ist zur Erzielung von Adhäsion notwendig. Nur die viskosen Anteile, hervorgerufen durch Makromoleküle mit relativ großer Beweglichkeit,
25 ermöglichen eine gute Benetzung und ein gutes Anfließen auf das zu verklebende Substrat. Ein hoher Anteil an viskosem Fluss führt zu einer hohen Eigenklebrigkeit (auch als Haftklebrigkeit oder als Tack bezeichnet) und damit oft auch zu einer hohen Klebkraft. Stark vernetzte Systeme, kristalline oder glasartig erstarrte Polymere sind mangels fließfähiger Anteile in der Regel nicht eigenklebrig.

30

Die anteiligen elastischen Rückstellkräfte sind zur Erzielung von Kohäsion notwendig. Sie werden zum Beispiel durch sehr langkettige und stark verknäuelte sowie durch physikalisch oder chemisch vernetzte Makromoleküle hervorgerufen und ermöglichen die Übertragung der auf eine Klebverbindung angreifenden Kräfte. Sie führen dazu, dass
35 eine Klebverbindung einer auf sie einwirkenden Dauerbelastung, zum Beispiel in Form

einer dauerhaften Scherbelastung, in ausreichendem Maße über einen längeren Zeitraum standhalten kann.

Zur genaueren Beschreibung und Quantifizierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil sowie des Verhältnisses der Anteile zueinander können die mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) ermittelbaren Größen Speichermodul (G'), Verlustmodul (G'') sowie der als Verlustfaktor $\tan \delta$ (tan delta) bezeichnete Quotient G''/G' herangezogen werden. G' ist ein Maß für den elastischen Anteil, G'' ein Maß für den viskosen Anteil eines Stoffes. Beide Größen sind abhängig von der Deformationsfrequenz und der Temperatur.

Die Größen können mit Hilfe eines Rheometers ermittelt werden. Das zu untersuchende Material wird dabei zum Beispiel in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet.

Der Speichermodul G' ist wie folgt definiert: $G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls $G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

Ein Stoff wird bezüglich seiner viskoelastischen Eigenschaften im Allgemeinen als für Haftklebeanwendungen geeignet angesehen, wenn bei Raumtemperatur im Frequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec, idealerweise im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^2 rad/sec, G' im Bereich von 10^3 bis 10^6 Pa liegt und wenn G'' ebenfalls in diesem Bereich liegt. Innerhalb dieses Bereiches, den man in einer Matrix-Auftragung aus G' und G'' (G' aufgetragen in Abhängigkeit von G'') auch als viskoelastisches Fenster für Haftklebeanwendungen oder als Haftklebstofffenster nach viskoelastischen Kriterien bezeichnen kann, gibt es wiederum unterschiedliche Sektoren und Quadranten, die die zu erwartenden Haftklebeeigenschaften der jeweils zugehörigen Stoffe näher charakterisieren. Stoffe mit hohem G'' und niedrigem G' innerhalb dieses Fensters zeichnen sich beispielsweise im Allgemeinen durch eine hohe Klebkraft und eine geringe Scherfestigkeit aus, während sich Stoffe mit hohem G'' und hohem G' sowohl durch eine hohe Klebkraft als auch durch eine hohe Scherfestigkeit auszeichnen.

Generell sind die Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Rheologie und Haftklebrigkeit Stand der Technik und beispielsweise in „Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Third Edition, (1999), p. 153-203“ beschrieben.

5

Eine von vielen alternativen Möglichkeiten zur Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften eines Stoffes besteht darin, die Zugdehnungseigenschaften und das Relaxationsverhalten im Zugdehnungsversuch zu bestimmen. Im Zugdehnungsversuch werden unter anderem die Zugfestigkeit und die zugehörige Dehnung bestimmt. Das Relaxationsverhalten kann ebenfalls im Zugdehnungsversuch ermittelt werden. Dazu wird die Spannung im Augenblick des Erreichens einer bestimmten Dehnung gemessen. Die Spannung ist definiert als die Zugkraft am Probekörper, bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche innerhalb der Messlänge. Diese Dehnung wird weiter aufrecht erhalten. Nach einer bestimmten Zeit wird die Spannung erneut bestimmt. Die prozentuale Abnahme der Spannung ist die Relaxation.

10

15

Betrachtet man ein Klebeband oder einen anderweitigen selbstklebenden Artikel, so sind die für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften zunächst für die Haftklebstoffschicht des selbstklebenden Artikels von Bedeutung. Aber auch für andere Schichten eines Klebebandes können die für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften Bedeutung haben. Die Haftklebeeigenschaften eines Klebebandes werden nämlich nicht nur von den viskoelastischen Eigenschaften der Haftklebstoffschicht, sondern auch von den entsprechenden Eigenschaften der weiteren Schichten sowie auch der Dicken der Schichten mit beeinflusst. Das Prinzip des viskoelastischen Fensters für Haftklebeanwendungen pflanzt sich quasi durch alle Schichten eines Klebebandes fort. So kann eine Schicht mit für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften häufig auch vorteilhaft als Trägerschicht eingesetzt werden. Selbst für Funktionsschichten eines Klebebandes können die für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften vorteilhaft sein. Funktionsschichten können beispielsweise Primerschichten sein oder Schichten mit besonderen optischen, elektrischen oder wärmeleitenden Eigenschaften, um nur einige Beispiele zu nennen.

20

25

30

35

Im Hinblick auf die Herstellung selbstklebender Artikel in einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess sind vielfältige Technologien bekannt. Grundsätzlich kann

zwischen lösungsmittelbasierten und lösungsmittelfreien Technologien unterschieden werden.

In lösungsmittelbasierten Systemen liegt das haftklebrige Polymer beziehungsweise die
5 haftklebrige Stoffmischung üblicherweise bereits vor der Beschichtung unvernetzt in
Lösung vor. Kurz vor der Beschichtung auf einen Träger oder einen Hilfsträger wird
gegebenenfalls ein chemischer Vernetzer zugemischt. Nach der Beschichtung und dem
Abdampfen des Lösungsmittels liegt das haftklebrige Polymer beziehungsweise die
10 haftklebrige Stoffmischung auf dem Träger oder dem Hilfsträger als Film oder filmartige
Schicht vor und kann aufgewickelt werden, unabhängig davon, ob der
Vernetzungsprozess bereits abgeschlossen ist oder nicht. Die Vernetzung beeinflusst
den festen Charakter des haftklebrigen Polymers beziehungsweise der haftklebrigen
Stoffmischung, der die Grundvoraussetzung für die Aufwickelbarkeit ist, in der Regel
nicht merklich.

15

Lösungsmittelbasierte Technologien haben den grundsätzlichen Nachteil, dass sie nicht
zur Herstellung dicker Schichten geeignet sind, insbesondere dann nicht, wenn mit einer
wirtschaftlich vertretbaren Geschwindigkeit beschichtet werden soll. Bereits bei
Schichtdicken ab ca. 100 bis 150 μm kommt es zur vermehrten, sichtbaren
20 Bläschenbildung durch das abdampfende Lösungsmittel und damit zu deutlichen
Qualitätseinbußen, so dass eine Verwendung als Schicht in einem Klebeband dann nicht
mehr in Frage kommt. Auch bei der Herstellung dünnerer Schichten ist die
Beschichtungsgeschwindigkeit durch die Notwendigkeit, das Lösungsmittel
abzudampfen, erheblich limitiert. Zudem verursachen lösemittelbasierte
25 Beschichtungsprozesse erhebliche Prozesskosten durch die Notwendigkeit der
Lösemittelrückgewinnung oder -verbrennung.

Lösungsmittelfreie Systeme können unterteilt werden in Reaktivsysteme, die auch ohne
Lösungsmittel bei Raumtemperatur flüssig, sirupartig oder pastös sind und in
30 Hotmeltsysteme, in denen das haftklebrige Polymer beziehungsweise die haftklebrige
Stoffmischung bei Raumtemperatur fest und bei Zufuhr von Wärme schmelzbar sind.

Typische Beispiele für bei Raumtemperatur flüssige, sirupartige oder pastöse
Reaktivsysteme sind die allgemein bekannten zweikomponentigen Polyurethane,
35 Epoxide oder Silikone. Mit derartigen Reaktivsystemen können sowohl dünne als auch

dicke Schichten hergestellt werden, was einen großen Vorteil gegenüber lösungsmittelbasierten Systemen darstellt.

Bei Raumtemperatur flüssige, sirupartige oder pastöse Reaktivsysteme haben aber im
5 Hinblick auf eine Klebebandfertigung den Nachteil, dass sie im flüssigen, sirupartigen
oder pastösen Zustand nicht oder zumindest nicht mit konstanter Schichtdicke
aufgewickelt werden können, insbesondere dann nicht, wenn es sich um hohe
Schichtdicken handelt. Mit konstanter Schichtdicke können nur feste Polymerfilme
aufgewickelt werden. Die Verfestigung lösungsmittelfreier, bei Raumtemperatur flüssiger
10 Reaktivsysteme, ist an das Voranschreiten einer chemischen Reaktion gekoppelt, die in
der Regel nach dem Vermischen der Komponenten einsetzt. Der Reaktionsfortschritt
benötigt eine gewisse Zeit. Erst wenn es zur Verfestigung des Films durch einen
genügend hohen Umsetzungsgrad der jeweiligen chemischen Reaktion gekommen ist,
kann der auf einen Träger oder Hilfsträger beschichtete Film aufgewickelt werden. Somit
15 sind solche Systeme in der Beschichtungsgeschwindigkeit limitiert.

Die in EP 1 469 024 A2, in EP 1 469 055 B1, in EP 1 849 811 A1 oder in WO
2008/009542 beschriebenen Haftklebstoffe auf Polyurethanbasis fallen in diese Kategorie
20 von Reaktivsystemen. Sie sind somit als Film und/oder Haftklebstoffschicht als
Bestandteil eines Klebebandes nur mit einer limitierten und daher im Regelfall wenig
ökonomischen Beschichtungsgeschwindigkeit herstellbar.

Auch die in EP 0 801 121 B1 und EP 0 894 841 B1 beschriebenen Selbstklebeband-
Träger auf Polyurethanbasis haben wie die oben aufgeführten Haftklebstoffe den
25 Nachteil, dass sie während der Beschichtung aus flüssigen oder pastösen Komponenten
hergestellt werden. Somit muss auch hier der Reaktionsfortschritt abgewartet werden,
bis diese Träger aufgewickelt werden können, was die Beschichtungsgeschwindigkeit
und somit die Wirtschaftlichkeit der Herstellung limitiert.

Der gleiche Nachteil trifft für die Stoffe zu, die nach dem in EP 1 095 993 B1
30 beschriebenen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von selbstklebenden Artikeln
aus zweikomponentigen Polyurethanen hergestellt werden.

Klebebänder bzw. Klebebandschichten auf Basis sirupartiger Komponenten sind zum
Beispiel in EP 0 259 094 B1 oder in EP 0305 161 B1 beschriebenen, in denen der
35 Polymeraufbau bzw. die Vernetzung durch Photopolymerisation erzielt wird.

Auch diese Reaktivsysteme haben den Nachteil, dass sie in ihrem sirupartigen Zustand nicht oder zumindest nicht mit konstanter Schichtdicke aufgewickelt werden können. Auch hier ist die Aufwickelfähigkeit an einen Reaktionsfortschritt gebunden, der eine gewisse Zeit benötigt. Somit sind auch solche Systeme in der
5 Beschichtungsgeschwindigkeit limitiert.

Flüssige, sirupartige oder pastöse Reaktivsysteme, deren Polymeraufbau und deren Vernetzung von außen zum Beispiel durch UV- oder ESH-Strahlung initiiert wird, haben in der Regel den zusätzlichen Nachteil, dass es nur dann zu einem Polymeraufbau mit
10 durchgehend homogenen Eigenschaften kommt, wenn die Strahlung gleichmäßig alle am Polymeraufbau beteiligten Moleküle durch die gesamte Dicke des Films hindurch erreicht. Dies ist insbesondere bei hohen Schichtdicken oder bei mit Füllstoffen gefüllten Systemen nicht der Fall, so dass solche Filme dann ein inhomogen vernetztes Polymergerüst aufweisen.

15 Hotmeltsysteme haben gegenüber den flüssigen, sirupartigen oder pastösen Reaktivsystemen den Vorteil, dass mit ihnen hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten erzielbar sind, insbesondere bei ihrer Verarbeitung in Extrusionsprozessen. In Extrusionsprozessen werden bei Raumtemperatur feste, schmelzbare Polymere
20 (Hotmelts) geschmolzen, in diesem Zustand bei höheren Temperaturen zu einem Film ausgeformt und in der Regel auf einen Träger oder Hilfsträger beschichtet. Nach Abkühlung und damit Verfestigung kann sofort aufgewickelt werden. Die Aufwickelfähigkeit ist nicht an das Voranschreiten einer chemischen Reaktion gebunden. Der Prozess der Abkühlung eines Films nimmt in aller Regel nur vergleichsweise wenig
25 Zeit in Anspruch. Wie mit den flüssigen, sirupartigen oder pastösen Reaktivsystemen können auch mit Hotmeltsystemen Schichten ohne eine grundsätzliche Dickenlimitierung hergestellt werden. Im Klebebandbereich werden vor allem Styrol-Blockcopolymer-haltige Haftklebstoffe, beschrieben beispielsweise in DE 100 03 318 A1 oder DE 102 52 088 A1, auf diese Weise beschichtet.

30 Für Hotmelt-Systeme ergibt sich aber regelmäßig aufgrund der hohen Verarbeitungstemperaturen und der damit verbundenen Einschränkung für thermische Vernetzungsverfahren das Problem, dass – bei Vernetzung der Schichten mit aktinischer Strahlung – aufgrund der dickenbeschränkten Eindringtiefe und dickenabhängige
35 Eindringintensität der Strahlung eine homogene Vernetzung durch die Schicht hindurch nicht möglich ist, insbesondere für dicke Schichten.

Auch thermoplastische Polyurethane können in Hotmelt-Prozessen verarbeitet werden. DE 20 59 570 A beschreibt beispielsweise ein kontinuierliches Einschnitt-Herstellungsverfahren für ein thermoplastisches, unporiges Polyurethan.

5

Die Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethane aus einem zunächst als Zwischenstufe hergestellten OH-terminierten linearen Prepolymer ist beispielsweise in DE10 2005 039 933 A beschrieben. Auch DE 22 48 382 C2 beschreibt die Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen aus OH-terminierten Prepolymeren in einem

10 mehrstufigen Prozess. In den genannten Schriften werden keine Polyole mit einer höheren Funktionalität als zwei eingesetzt. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften der nach den Lehren dieser Schriften herstellbaren Polyurethane werden nicht gegeben. Auch in US 2007/0049719 A1 werden hydroxyl-terminierte Polyurethan-Prepolymere beschrieben. Auch dort handelt es sich

15 ausschließlich um lineare Prepolymere, aufgebaut aus rein difunktionellen Ausgangsstoffen ohne Verzweigungsstellen. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften werden auch dort nicht gegeben.

Hydroxyl-terminierte Polyurethan-Prepolymere werden ebenfalls in US 2007/0129456 A1

20 beschrieben. Diese Prepolymere dienen der Herstellung von synthetischem Leder und sind bei Raumtemperatur flüssig oder halbfest. Sie enthalten kristallines Polyether-Polyol und kristallines Polyester-Polyol. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften werden nicht gegeben. Es werden auch keine Hinweise auf einen zum Aufwickeln als Klebebandrolle genügend festen Charakter dieser

25 Prepolymere gegeben.

Hotmelt-Beschichtungsprozesse auf Basis thermoplastischer oder thermoplastisch verarbeitbarer Polymere haben zwar die Vorteile einer hohen erzielbaren Beschichtungsgeschwindigkeit sowie der Herstellbarkeit dicker Schichten, führen aber zu

30 Polymerfilmen, die nicht oder zumindest nicht ausreichend vernetzt sind, so dass diese Filme als Klebebandschichten, bei denen es auf eine hohe dauerhafte Belastbarkeit, insbesondere bei höheren Temperaturen ankommt, nicht geeignet sind.

Die Extrusion von Polyurethanelastomeren unter Mitverwendung von Triolen, die zu

35 einem vernetzten Charakter der Elastomere führen könnten, ist beispielsweise aus DE 19 64 834 A und aus DE 23 02 564 C3 bekannt. In diesen Schriften wird aber die

Umsetzung flüssiger Ausgangsstoffe beschrieben, so dass der Nachteil vorliegt, dass vor dem Aufwickeln solcher Elastomere die vom Reaktionsfortschritt abhängige Verfestigung abgewartet werden muss. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften der nach den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte werden nicht gegeben. In den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren werden zudem keine hydroxyl-terminierten Prepolymere verwendet, sondern nur isocyanat-terminierte. Das Molekulargewicht der in diesen Schriften verwendeten Triole wird mit 500 nach oben begrenzt.

10 In EP 135 111 B1 wird die Herstellung von verzweigten, aber thermoplastisch verarbeitbaren und somit nicht vernetzten Polyurethanen in einem mehrstufigen Verfahren beschrieben. Als erste Zwischenstufe A wird ein OH-terminiertes Prepolymer vorgeschlagen, das aus im Wesentlichen linearen höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen aufgebaut ist. Das Molekulargewicht der Polyhydroxylverbindungen wird mit 550 nach unten begrenzt. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften oder auf Hotmelteigenschaften des OH-terminierten Prepolymers werden nicht gegeben.

20 In JP 2006/182795 wird ein hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Prepolymer aus einem Polyether-Polyol-Gemisch, bestehend aus einem Polyether-Diol und einem Polyether-Triol, und Polyisocyanat beschrieben. Die durchschnittliche Funktionalität des Polyol-Gemisches beträgt 2,2 bis 3,4. Weiter wird die Umsetzung dieses Prepolymers mit einem polyfunktionellen Isocyanat zu einem Klebstofffilm beschrieben. Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Prepolymer in JP 2006/182795 ist jedoch kein Hotmelt. In JP 2006/182795 wird das Molekulargewicht der Diole mit 700 nach unten abgegrenzt. Hinweise auf für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften werden nicht gegeben.

30 Hotmelt-Beschichtungsprozesse, die zu vernetzten Polymerfilmen führen, sind zum Beispiel aus DE 10 2004 044 086 A1 bekannt. Dort wird ein Verfahren zur Herstellung eines Klebebandes auf Basis eines Acrylat-Schmelzhaftklebers beschrieben, dem im geschmolzenen Zustand in einem Extruder ein thermischer Vernetzer zugesetzt wird.

35 Eine Schwierigkeit des dort beschriebenen Verfahrens ist die Notwendigkeit, den Acrylat-Schmelzhaftkleber zunächst in einem Lösemittel polymerisieren zu müssen und dieses Lösemittel anschließend mittels eines Aufkonzentrationsextruders wieder entfernen zu

müssen. Ein weiterer Nachteil ist die relativ hohe Molmasse des Polyacrylats (gewichtsgemittelt M_w : 300000 bis 1500000 g/mol). Hohe Molmassen erfordern hohe Verarbeitungstemperaturen und damit hohe Prozesskosten und können außerdem bei Extrusionsprozessen zu ungleichen Polymereigenschaften in Längs- und Querrichtung führen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Stoff oder eine stoffliche Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, der beziehungsweise die Nachteile des Standes der Technik vermeidet oder zumindest vermindert.

Insbesondere vorteilhaft sollte ein derartiger Stoff beziehungsweise eine derartige stoffliche Zusammensetzung eines, vorteilhaft mehrere, bevorzugt alle der folgenden Kriterien erfüllen:

Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften aufweisen, das heißt, sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' des Stoffes beziehungsweise der stofflichen Zusammensetzung sollen im Bereich von 10^3 Pa bis 10^6 Pa liegen, ermittelt bei Raumtemperatur im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec, vorzugsweise im Deformationsfrequenzbereich von 10^{-1} bis 10^2 rad/sec, per Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) mit einem schubspannungsgesteuerten Rheometer in einer Platte/Platte-Anordnung. Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen chemisch vernetzbar sein und sollen insbesondere auch nach der Vernetzung für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften gemäß der oben aufgeführten Kriterien aufweisen. Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen hinsichtlich ihrer viskoelastischen Eigenschaften ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten zulassen, so dass ein breites Spektrum an Haftklebeeigenschaften eingestellt werden kann. Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen nach der Vernetzung für die Verwendung als Trägerschichten, Haftklebstoffschichten oder auch als Funktionsschichten in Klebebändern oder anderen selbstklebenden Artikeln geeignet sein.

Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen Hotmelts sein, das heißt, sie sollen bei Raumtemperatur fest und durch Wärmezufuhr schmelzbar sein.

Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen wahlweise in einem kontinuierlichen Beschichtungs- und Vernetzungsprozess zum Beispiel in einem Extrusionsverfahren, oder in einem diskontinuierlichen Verfahren beschichtbar und vernetzbar sein.

5

Der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung sollen so geartet sein, dass sie die Nachteile des Standes der Technik nicht, oder zumindest nicht in dem Umfang aufweisen. Insbesondere sollen der Stoff beziehungsweise die stoffliche Zusammensetzung lösemittelfrei herstellbar und verarbeitbar sein. Bei Bedarf sollen sie aber auch in Lösemitteln hergestellt und verarbeitet werden können. Die aus dem Stoff beziehungsweise der stofflichen Zusammensetzung in einem Extrusionsprozess erzeugten, vernetzten Polymerfilme sollen in Längs- und Querrichtung gleiche Eigenschaften haben.

10

15 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein hydroxyl-funktionalisiertes, Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer, wie es im Hauptanspruch dargelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Prepolymers, des Verfahrens zur Herstellung desselben sowie dessen Verwendungsmöglichkeiten.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein bei Raumtemperatur festes, schmelzbares, in vielen Lösungsmitteln lösliches, hydroxyl-funktionalisiertes, Polyurethan-Prepolymer, das langkettige Verzweigungsstellen enthält und für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften aufweist. Durch Umsetzung mit mindestens difunktionellen Polyisocyanaten und Beschichtung während
25 der Umsetzungsphase kann aus diesem Prepolymer ein chemisch vernetzter Polyurethanfilm mit für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften hergestellt werden, der somit als Haftklebstoff-, Träger- oder Funktionsschicht in Klebebändern oder anderen selbstklebenden Artikeln Verwendung
30 finden kann. Die Umsetzung mit den mindestens difunktionellen Polyisocyanaten kann wahlweise in Lösung oder in der Schmelze erfolgen. Der Vernetzungs- und Beschichtungsprozess kann wahlweise kontinuierlich, zum Beispiel in einem Extrusionsverfahren oder diskontinuierlich erfolgen.

Der Hauptanspruch betrifft ein hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-
35 Prepolymer, das das chemische Umsetzungsprodukt isocyanatreaktiver Ausgangsstoffe mit zumindest einem isocyanathaltigen Ausgangsstoff ist oder umfasst, dadurch

gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers zumindest ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol (im folgenden als „Polypropylenglykol PI“ bezeichnet),
5 zumindest ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol („im folgenden als Polypropylenglycol PII“ bezeichnet) und einen Kettenverlängerer mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner 500 g/mol (im folgenden als „Kettenverlängerer KI“ bezeichnet)
10 sind oder umfassen und dass der isocyanathaltige Ausgangsstoff des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein aliphatisches oder alicyclisches Diisocyanat ist oder umfasst.

Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer ist also insbesondere
15 dadurch gekennzeichnet, dass es durch Umsetzung zumindest drei isocyanatreaktiver Komponenten und zumindest einer isocyanathaltigen Komponente erhältlich ist. In einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung hat das Polypropylenglycol PII eine mindestens doppelt so große oder größere zahlengemittelte mittlere Molmasse wie der Kettenverlängerer KI, besonders bevorzugt ist sie mindestens dreimal so groß oder
20 größer.

Polymere oder Prepolymere, die die Eigenschaft besitzen, schmelzfähig und somit thermoplastisch verarbeitbar zu sein, werden in dieser Schrift, wie im Sprachgebrauch des Fachmanns üblich, als Hotmelts bezeichnet.

25 Unter einem Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wird in dieser Schrift ein durch chemische Umsetzung einer mehrere Polyole umfassenden Mischung mit einem oder mehreren Polyisocyanaten erhaltenes insbesondere schmelzfähiges Reaktionsprodukt verstanden, das bei Raumtemperatur derart fest und formstabil ist, dass bei Raumtemperatur eine
30 Compoundierung in bekannten Mischaggregaten (sowie insbesondere auch eine Ausformung oder ähnliche Verarbeitungsschritte) ohne das Hinzufügen von Lösemitteln, Verdünnungsmitteln oder anderer, die Viskosität herabsetzender Zusatzstoffe nicht möglich ist. Bekannte Mischaggregate sind beispielsweise Knetter, Innenmischer, Extruder, Planetwalzenextruder, Planetenmischer, Butterfly-Mischer oder Dissolver. Die
35 Verarbeitbarkeit eines schmelzfähigen Reaktionsprodukts im Sinne dieser Schrift ist erst dann möglich, wenn das schmelzfähige Reaktionsprodukt erwärmt wird, wobei die

Wärme von außen durch Beheizung zugeführt oder durch Scherung erzeugt werden kann. Typische Verarbeitungstemperaturen für schmelzfähige Reaktionsprodukte im Sinne dieser Schrift liegen im Bereich von 70° bis 160 °C, mindestens betragen sie 40 °C. Als Raumtemperatur wird in dieser Schrift der Temperaturbereich von 20 °C bis
 5 25 °C, idealerweise 23 °C, verstanden.

Ein schmelzfähiges Reaktionsprodukt im Sinne dieser Schrift hat eine mit einem Rheometer im Oszillationsversuch bei einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung in einer Platte-Platte-Anordnung, einer Temperatur von 23 °C und
 10 einer Oszillationsfrequenz von 10 rad/s gemessene komplexe Viskosität von mindestens 8000 Pas, vorzugsweise mindestens 10000 Pas. Bei 70 °C und einer Frequenz von 10 rad/s beträgt die komplexe Viskosität mindestens 100 Pas, vorzugsweise mindestens 200 Pas.

Die komplexe Viskosität η^* ist folgendermaßen definiert: $\eta^* = G^* / \omega$

15 (G^* = komplexer Schubmodul, ω = Winkelfrequenz).

Die weiteren Definitionen lauten: $G^* = \sqrt{(G'')^2 + (G')^2}$

(G'' = Viskositätsmodul (Verlustmodul), G' = Elastizitätsmodul (Speichermodul)).

$G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

20 $G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

$\omega = 2\pi \cdot f$ (f = Frequenz).

Überraschend wurde gefunden, dass für Haftklebeanwendungen geeignete
 25 viskoelastischen Eigenschaften in Kombination mit den Hotmelteigenschaften und der Vernetzbarkeit durch weitere Umsetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit einem oder mehreren Polyisocyanaten insbesondere dann erzielt werden, wenn das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer Verzweigungsstellen enthält und wenn die Stoffe, von denen die Verzweigungsstellen
 30 ausgehen, isocyanatreaktive Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers sind oder umfassen, die wiederum zumindest ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol (Polypropylenglykol PI),
 zumindest ein Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei
 35 und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol (Polypropylenglykol PII) und zumindest einen Kettenverlängerer mit einer Funktionalität

von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 500 g/mol (Kettenverlängerer KI) sind oder umfassen und wenn der isocyanathaltige Ausgangsstoff des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein aliphatisches oder alicyclisches Diisocyanat ist oder umfasst.

5 Verzweigungsstellen gehen weiterhin von allen tri- und höherfunktionellen Molekülen aus, welche am chemischen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligt sind. Das Ausmaß der Verzweigung wird im Wechselspiel mit der Länge der erzeugten Prepolymerketten so eingestellt, dass die Schmelzbarkeit dieses hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Prepolymers gewährleistet ist, dass sich also

10 ohne Zugabe zusätzlicher vernetzender Substanzen keine vernetzten Strukturen ausbilden. Erst wenn der Anteil an Verzweigungsstellen im Prepolymer ein bestimmtes Maß überschreitet, deren Berechnung bzw. rechnerische Abschätzung im Folgenden kurz beschrieben wird, setzt Gelierung ein, das heißt, es bilden sich vernetzte Strukturen aus.

15 Das Verhältnis der Gesamtanzahl der Isocyanat-Gruppen zur Gesamtanzahl der Hydroxylgruppen, im Folgenden kurz NCO/OH-Verhältnis genannt, der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Ausgangsstoffe ist insbesondere kleiner als 1,0, um die Hydroxyl-Funktionalisierung zu erreichen. Um vernetzte Strukturen auszuschließen, darf der sogenannte Gelpunkt nicht

20 überschritten werden. Der theoretische Gelpunkt lässt sich mit der Gelpunktsgleichung von P.J.Flory berechnen. Eine aus der Flory-Gleichung abgeleitete Formel zur Abschätzung des Gelierungs- NCO/OH-Verhältnisses in Polyurethan-Bildungsreaktionen aus Diolen und Triolen mit Diisocyanaten im Unterschuss, lautet:

$$\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right)_{\text{Gelierung}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{(\text{Diol-OH})}{(\text{Triol-OH})} + 1}}$$

25

Wird das Gelierungs-NCO/OH-Verhältnis erreicht oder überschritten, muss mit der Ausbildung vernetzter Strukturen, also mit dem Einsetzen einer Gelierung, gerechnet werden. In der Praxis ist dies allerdings häufig nicht der Fall, da viele der kommerziell

30 erhältlichen Dirole und Triole auch einen meist undefiniert hohen Anteil an monofunktionellen Molekülen enthalten. Somit liefert die Formel nur einen ungefähren Anhaltspunkt, ab welchem NCO/OH-Verhältnis der tatsächliche Gelpunkt erreicht wird.

Mit Diol-OH ist in dieser Formel die Gesamtanzahl der an der Prepolymer-Bildungsreaktion beteiligten, von difunktionellen Polyolen herrührenden Hydroxylgruppen gemeint. Mit Triol-OH ist entsprechend die Gesamtanzahl der an der Prepolymer-Bildungsreaktion beteiligten Hydroxylgruppen gemeint, die an trifunktionellen Polyolen gebunden sind. Werden zum Beispiel ausschließlich trifunktionelle Polyole mit Diisocyanat zu einem hydroxyl-funktionalisiertem Prepolymer umgesetzt, so liegt das kritische NCO/OH-Verhältnis bei 0,5. Wird dieses NCO/OH-Verhältnis überschritten, muss mit der Ausbildung vernetzter Strukturen, also mit einer Gelierung gerechnet werden, die zu nicht schmelzbaren Prepolymeren führt.

Um zu erreichen, dass das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Prepolymer bei Raumtemperatur fest ist, muss dafür gesorgt werden, dass entweder der kristalline Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperatur oder gegebenenfalls beides oberhalb Raumtemperatur oder zumindest in Raumtemperatur-Nähe liegt. Dies ist über die Auswahl und Zusammenstellung der an der Bildungsreaktion zum hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer beteiligten Polyole und Polyisocyanate auf vielerlei Art realisierbar. Beispielsweise können kristalline, bei Raumtemperatur feste, Polyole eingesetzt werden oder es kann ein hoher Anteil an kurzkettigen Polyolen verwendet werden, der nach Umsetzung mit dem Polyisocyanat zu einem hohen Anteil an Hartsegmenten innerhalb der Prepolymerstruktur führt. Der Fachmann muss allerdings davon ausgehen, dass ein hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Prepolymer keine für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften aufweist, sobald der kristalline Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperatur oder gegebenenfalls beides oberhalb Raumtemperatur oder zumindest in Raumtemperatur-Nähe liegt.

Überraschend wurde gefunden, dass die Hotmelteigenschaften in Kombination mit den für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften und der Vernetzbarkeit dann erzielt werden, wenn die isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers zumindest ein Polypropylenglykol PII mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol und zumindest einen Kettenverlängerer KI mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 500 g/mol umfassen, wenn der isocyanathaltige Ausgangsstoff des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-

Prepolymers ein aliphatisches oder alicyclisches Diisocyanat umfasst und wenn weiterhin die isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein Polypropylenglykol PI mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol umfassen.

5

Vorteilhaft kann der Hotmelt-Charakter erzielt werden, indem der anzahlmäßige Anteil der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle mit einer relativen Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol so bemessen wird, dass er mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 % beträgt. Der anzahlmäßige Anteil entspricht stets dem Stoffmengenanteil.

10

Für besonders typische, sogenannte „general purpose“-Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastischen Eigenschaften können in Kombination mit den Hotmelteigenschaften und der Vernetzbarkeit erzielt werden, wenn der anzahlmäßige Anteil der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen, die von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol (Polypropylenglykol PI) stammen, mindestens 2,5 % , bevorzugt mindestens 5,0 % und/oder maximal 25,0 %, bevorzugt maximal 20,0 % beträgt. Für besonders typische, sogenannte „general purpose“-Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastischen Eigenschaften können in Kombination mit den Hotmelteigenschaften und der Vernetzbarkeit weiterhin vorteilhaft erzielt werden, wenn die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Polypropylenglykols PI mit einer Funktionalität von größer zwei größer oder gleich 4500 g/mol, bevorzugt größer oder gleich 5500 g/mol beträgt, die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Polypropylenglykols PII mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei kleiner oder gleich 800 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 600 g/mol beträgt oder wenn die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Kettenverlängerers KI mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei kleiner oder gleich 400 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 200 g/mol beträgt. Ein besonders bevorzugter Kettenverlängerer ist 2-Methyl-1,3-propandiol.

15

20

25

30

Zur Erzielung der für die besonders typischen, sogenannten „general purpose“-Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften hat es sich als besonders günstig herausgestellt, wenn das aliphatische oder alicyclische Diisocyanat Dicyclohexylmethandiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat sind oder umfassen.

35

Im Hinblick auf die Verwendung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers als Schicht in einem Klebeband oder in einem selbstklebenden Artikel hat sich gezeigt, dass besonders vorteilhafte, für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften, die die Entwicklung maßgeschneiderter auf variable, sich ändernde Anforderungsprofile hin zugeschnittene Klebebandschichten ermöglichen, erreicht werden, wenn möglichst lange Prepolymerketten ausgebildet werden, unabhängig davon, ob das hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer mit Polyisocyanaten weiter umgesetzt, insbesondere also vernetzt wird. Dies wird erreicht, indem das Verhältnis der Gesamtanzahl der Isocyanat-Gruppen zur Gesamtanzahl der Hydroxylgruppen der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Ausgangsstoffe zwischen größer oder gleich 0,80 und kleiner oder gleich 0,98, bevorzugt zwischen größer oder gleich 0,85 und kleiner oder gleich 0,97, besonders bevorzugt zwischen größer oder gleich 0,90 und kleiner oder gleich 0,96 eingestellt wird. Die gewichtsgemittelten, mittleren Molmassen der erhaltenen Prepolymere liegen dann bei ca. 50000 bis 150000 g/mol. Dies ist ein Bereich, der eine problemlose Beschichtung als Hotmelt erlaubt, ohne dass merkliche, in den Verwendungen störende, unterschiedliche Eigenschaften des erhaltenen Films in Längs- und Querrichtung erzeugt werden.

Besonders vorteilhafte, für Haftklebeanwendungen geeignete viskoelastische Eigenschaften werden weiterhin erzielt, wenn die an der Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Polyole zu einem Gewichtsanteil von größer oder gleich 70 Gew.% Polyetherpolyole, bevorzugt Polypropylenglykole, sind.

Im Hinblick auf die Verwendung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers als Schicht in einem Klebeband oder in einem selbstklebenden Artikel kann nach der Umsetzung mit Polyisocyanat ein vorteilhafter Vernetzungsgrad erreicht werden, wenn zuvor der anzahlmäßige Anteil der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle mit einer Funktionalität von größer zwei mindestens 0,5 %, bevorzugt mindestens 2,0 % beträgt.

Generell sind Polyurethan-Prepolymere in der Herstellung Stand der Technik und beispielsweise im "Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Hrsg: Guenter Oertel, 3.Auflage, 88-103, (1993)" beschrieben.

Isocyanatreaktive Ausgangsstoffe zur Herstellung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers können alle bekannten Polyole wie zum Beispiel Polyetherpolyole, insbesondere Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polytetramethylenglykolether (Polytetrahydrofurane), hydrierte und nicht hydrierte hydroxyl-funktionalisierte Polybutadien-Derivate, hydrierte und nicht hydrierte hydroxyl-funktionalisierte Polyisoprene, hydroxyl-funktionalisierte Polyisobutylene, hydroxyl-funktionalisierte Polyolefine, hydrierte und nicht hydrierte hydroxyl-funktionalisierte Kohlenwasserstoffe sein. Bevorzugte Polyole sind Polypropylenglykole. Als Polypropylenglykole können alle handelsüblichen Polyether auf Basis von Propylenoxid und eines difunktionellen Starters im Falle der Diole und eines trifunktionellen Starters im Falle der Triole eingesetzt werden. Darunter fallen sowohl die konventionell, d.h. im Regelfall mit einem basischen Katalysator, wie z.B. Kaliumhydroxid, hergestellten Polypropylenglykole, als auch die besonders reinen Polypropylenglykole, die DMC (Double metal cyanide)-katalysiert hergestellt werden, und deren Herstellung z.B. in US 5,712,216, US 5,693,584, WO 99/56874, WO 99/51661, WO 99/59719, WO 99/64152, US 5,952,261, WO 99/64493 und WO 99/51657 beschrieben wird. Charakteristisch an den DMC-katalysierten Polypropylenglykolen ist, dass die "nominale" bzw. theoretische Funktionalität von exakt 2 im Falle der Diole bzw. exakt 3 im Falle der Triole auch tatsächlich annähernd erreicht wird. Bei den konventionell hergestellten Polypropylenglykolen ist die "wahre" Funktionalität stets etwas geringer als die theoretische, und zwar insbesondere bei Polypropylenglykolen mit höherer Molmasse. Ursache ist eine Umlagerungs-Nebenreaktion des Propylenoxids zum Allylalkohol. Weiterhin können auch alle Polypropylenglykol-Diole bzw. -Triole eingesetzt werden, in denen Ethylenoxid mit einpolymerisiert ist, was in vielen handelsüblichen Polypropylenglykolen der Fall ist, um eine erhöhte Reaktivität gegenüber Isocyanaten zu erzielen.

Am Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers können auch andere isocyanatreaktive Stoffe, wie zum Beispiel Polyetheramine beteiligt sein.

Generell werden in dieser Schrift unter isocyanatreaktiven Stoffen alle Stoffe mit aktivem Wasserstoff verstanden. Aktiver Wasserstoff ist definiert als an Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel gebundener Wasserstoff, der mit Methylmagnesiumiodid in Butylethern oder anderen Ethern unter Entstehung von Methan reagiert.

Kettenverlängerer im Sinne dieser Schrift sind alle gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten, mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 500 g/mol. In der Regel sind es difunktionelle Verbindungen mit geringer Molmasse wie zum Beispiel 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Hydrochinon-dihydroxyethylether, Ethanolamin, N-Phenyldiethanolamin, oder m-Phenylendiamin. Unter den Begriff Kettenverlängerer fallen aber auch die oben beschriebenen Polyole, insbesondere die Polypropylenglykole, sofern ihre Funktionalität kleiner oder gleich zwei ist und ihre zahlengemittelte, mittlere Molmasse kleiner oder gleich 500 g/mol beträgt.

Vernetzer können ebenfalls verwendet werden. Vernetzer sind niedermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit einer Funktionalität größer als zwei. Beispiele für Vernetzer sind Glycerin, Trimethylolpropan, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder 1,2,4-Butantriol.

Monofunktionelle, gegenüber Isocyanaten reaktive Stoffe, wie zum Beispiel Monoole können ebenfalls eingesetzt werden. Sie dienen als Kettenabbrecher und können somit zur Steuerung der Kettenlänge verwendet werden.

Als isocyanathaltige Ausgangsstoffe zur Herstellung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers kommen zum Beispiel Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder m-Tetramethyl-xylen-diisocyanat (TMXDI), Gemische der genannten Isocyanate oder chemisch daraus abgeleitete Isocyanate, zum Beispiel dimerisierte, trimerisierte oder polymerisierte Typen, die beispielsweise Harnstoff-, Uretdion- oder Isocyanuratgruppen enthalten, in Frage. Ein Beispiel für eine dimerisierte Type ist das HDI-Uretdion Desmodur N 3400[®] der Firma Bayer. Ein Beispiel für eine trimerisierte Type ist das HDI-Isocyanurat Desmodur N 3300[®], ebenfalls von Bayer. Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat.

Um die Reaktion der isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe mit dem zumindest einen isocyanathaltigen Ausgangsstoff zu beschleunigen, können ein oder mehrere dem

Fachmann bekannten Katalysatoren wie zum Beispiel tertiäre Amine, bismut- oder zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden, um nur einige zu nennen.

Sehr vorteilhaft können Bismut und Kohlenstoff enthaltende Katalysatoren eingesetzt werden, bevorzugt ein Bismutcarboxylat oder ein Bismutcarboxylat-Derivat.

5 Die Konzentration der Katalysatoren wird auf die verwendeten Polyisocyanate und Polyole sowie auf die angestrebte Verweilzeit im Mischaggregat und die Temperatur im Mischaggregat abgestimmt. Im Allgemeinen liegt sie zwischen 0,01 Gew.% und 0,5 Gew.% des herzustellenden chemisch vernetzten Polyurethanfilms.

10 In einer möglichen Ausführungsform enthält das hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer ein oder mehrere weitere Rezeptierungsbestandteile wie zum Beispiel Füllstoffe, Mikrokugeln, Harze, insbesondere klebrig machende Kohlenwasserstoffharze, Weichmacher, Alterungsschutzmittel (Antioxidantien), Lichtschutzmittel, UV-Absorber, rheologische Additive, sowie sonstige Hilfs- und
15 Zusatzstoffe.

Als Füllstoffe können sowohl verstärkende, wie zum Beispiel Ruß, als auch nicht verstärkende, wie zum Beispiel Kreide oder Bariumsulfat, eingesetzt werden. Weitere Beispiele sind Talkum, Glimmer, pyrogene Kieselsäure, Silikate, Zinkoxid,
20 Mikrovollglaskugeln, Mikrohohlglaskugeln und/oder Mikrokunststoffkugeln aller Art. Auch Mischungen der genannten Stoffe können eingesetzt werden.

Die Verwendung von Antioxidantien ist vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig.

Zu den geeigneten Antioxidantien zählen zum Beispiel sterisch gehinderte Phenole,
25 Hydrochinon-Derivate, Amine, organische Schwefelverbindungen oder organische Phosphorverbindungen.

Lichtschutzmittel und UV-Absorber können optional ebenso eingesetzt werden.

Als Lichtschutzmittel finden zum Beispiel die bei Gaechter und Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, München 1979, bei Kirk-Othmer (3.) 23, 615 bis 627, bei Encycl.
30 Polym. Sci. Technol. 14, 125 bis 148 und bei Ullmann (4.) 8, 21; 15, 529, 676 offenbarten Verbindungen Verwendung.

Beispiele für rheologische Additive, die optional zugesetzt werden können, sind pyrogene Kieselsäuren, Schichtsilikate (Bentonite), hochmolekulare Polyamidpulver oder
35 Rizinusölderivat-Pulver.

Die zusätzliche Verwendung von Weichmachern ist ebenfalls möglich, sollte aber wegen ihrer starken Migrationstendenzen eher vermieden werden.

Die Herstellung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers kann
5 batchweise (also diskontinuierlich), zum Beispiel in einem beheizbaren Kneiter, Planetenmischer oder Dissolver, oder kontinuierlich, zum Beispiel in einem Extruder oder mit Hilfe einer Zweikomponenten- Misch- und Dosieranlage erfolgen. Die Herstellung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers kann auch in Teilschritten erfolgen, wobei auch Kombinationen der Mischverfahren möglich sind. Um Blasenfreiheit
10 zu erreichen, wird das Mischen unter vermindertem Druck bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die weitere Verarbeitung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanformkörpern und/oder Polyurethanschichten.

15

Das erfindungsgemäße hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer kann verwendet werden, um – insbesondere in kontinuierlicher Verfahrensführung – in der Schmelze (insbesondere also lösungsmittelfrei) mit einem oder mehreren mindestens difunktionellen Polyisocyanaten in einem Mischaggregat gemischt und somit –
20 insbesondere kontinuierlich – chemisch umgesetzt zu werden, um schließlich einen chemisch vernetzten Polyurethanformkörper oder –film, insbesondere mit für Haftklebeanwendungen geeigneten viskoelastischen Eigenschaften, zu erhalten.

Kontinuierlich bzw. kontinuierliche Verfahrensführung bedeutet, dass während des Mischens die zu mischenden Stoffe ständig und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit dem
25 Mischaggregat zugeführt, in dieses also eingebracht werden und die Mischung, in der die allmähliche chemische Umsetzung zum vernetzten Polymer voranschreitet, ständig und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit das Mischaggregat an anderer Stelle verlässt. Im Mischaggregat findet somit während des Mischens ein ständiger, gleichmäßiger Fließvorgang und/oder Transportvorgang statt. Die Verweilzeit der Stoffe im
30 Mischaggregat vom Einbringen bis zum Verlassen als chemisch reagierendes Gemisch (insbesondere also die Reaktionszeit des Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit dem Polyisocyanat beziehungsweise den Polyisocyanaten vor der Ausformung) übersteigt bevorzugt nicht 10 Minuten und beträgt sehr bevorzugt 2 Sekunden bis 5 Minuten.

35 Die Funktionalität der Polyisocyanate, mit denen das erfindungsgemäße hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer umgesetzt wird, und das Verhältnis der

Gesamtanzahl der Isocyanat-Gruppen zur Gesamtanzahl der Hydroxyl- Gruppen der am molekularen Aufbau des somit durch die kontinuierlich fortschreitende chemische Umsetzung entstehenden Polymers werden vorzugsweise so eingestellt, dass der Film nach vollständiger Umsetzung chemisch vernetzt und somit nicht mehr schmelzbar ist.

5 Im Regelfall wird ein NCO/OH-Verhältnis zwischen 1,0 und 1,1 gewählt. Ein NCO/OH-Verhältnis von größer 1,0, also ein NCO-Überschuss führt über eine Reaktion mit der praktisch allgegenwärtigen Umgebungsfeuchtigkeit zu einem Polymerkettenaufbau bzw. zu einer Vernetzung. Ein NCO/OH-Verhältnis von kleiner 1,0 kann insbesondere dann gewählt werden, wenn tri- oder höherfunktionelle Polyisocyanate verwendet werden.

10 Geeignete Polyisocyanate sind alle mindestens difunktionellen Polyisocyanate. In Frage kommende Polyisocyanate sind zum Beispiel alle Polyisocyanate, die bei der Beschreibung der Polyisocyanate zur Herstellung des erfindungsgemäßen hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers genannt wurden.

15 Das kontinuierliche Mischen des geschmolzenen, erfindungsgemäßen hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit einem oder mehreren mindestens difunktionellen Polyisocyanaten erfolgt bevorzugt in einem kontinuierlich arbeitenden Mischaggregat, vorzugsweise in einem Extruder, insbesondere einem Doppelschnecken- oder einem Planetwalzenextruder, oder in einer beheizbaren

20 Zweikomponenten-Misch- und Dosieranlage. Kaskadenschaltungen aus kontinuierlich oder auch diskontinuierlich arbeitenden Mischaggregaten sind ebenfalls geeignet. Das Mischaggregat ist vorzugsweise so konzipiert, dass bei einer kurzen Verweilzeit im Mischaggregat eine gute Durchmischung gewährleistet ist. Die Zugabe des geschmolzenen, erfindungsgemäßen, hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-

25 Prepolymers und der mindestens difunktionellen Polyisocyanate können in einem Extruder an gleicher Stelle oder auch an unterschiedlichen Stellen erfolgen, vorzugsweise in druckfreien Zonen. Günstig ist, wenn die mindestens difunktionellen Polyisocyanate fein verteilt dem erfindungsgemäßen hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer zugesetzt werden, beispielsweise als Aerosol oder in

30 feinen Tröpfchen.

Das erfindungsgemäße, hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer kann auch in einer Zweikomponenten-Misch- und Dosieranlage beheizt und im geschmolzenen Zustand als Komponente A temperiert gefördert werden, während die

35 mindestens difunktionellen Polyisocyanate als Komponente B gefördert werden. Die kontinuierliche Durchmischung erfolgt dann in einem dynamischen Mischkopf oder

bevorzugt in einem Statik-Mischrohr oder einer Kombination aus dynamischem und statischem Mischverfahren.

Optional können während der kontinuierlichen Durchmischung des erfindungsgemäßen, hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers in der Schmelze mit einem oder mehreren mindestens difunktionellen Polyisocyanaten weitere Rezeptierungsbestandteile wie zum Beispiel Füllstoffe, Mikrokugeln, Harze, insbesondere klebrig machende Kohlenwasserstoffharze, Weichmacher, Alterungsschutzmittel (Antioxidantien), Lichtschutzmittel, UV-Absorber, rheologische Additive, sowie sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe zugemischt werden.

Während und nach der kontinuierlichen Durchmischung des erfindungsgemäßen hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers in der Schmelze mit einem oder mehreren mindestens difunktionellen Polyisocyanaten schreitet die chemische Umsetzung zum vernetzten Polyurethan kontinuierlich voran. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unkatalysiert oder bei maßvoller Katalyse mit einem geeigneten Katalysator ausreichend langsam, so dass eine thermoplastische Verarbeitung noch eine Zeit lang möglich ist. Während dieser Zeit, die im Regelfall im Minutenbereich liegt, kann das kontinuierliche Ausformen der warmen oder heißen, chemisch reagierenden Mischung zu einem Film erfolgen. Nach dem Ausformen lässt man den Film auf Raumtemperatur abkühlen, wodurch er sich sofort, unabhängig vom Fortschritt der chemischen Vernetzungsreaktion verfestigt. Die Vernetzungsreaktion schreitet auch bei Raumtemperatur bis zum Erreichen der Vollständigkeit weiter voran. Die chemische Vernetzungsreaktion ist bei Raumtemperatur im Regelfall nach ein bis zwei Wochen vollständig abgeschlossen. Nach vollständiger Umsetzung ist das entstandene Polymer im Regelfall so vernetzt, dass es nicht mehr schmelzbar ist.

Das kontinuierliche Ausformen der warmen oder heißen, chemisch reagierenden Mischung erfolgt bevorzugt mittels eines Walzenauftrags oder einer Extrusionsdüse, kann aber auch mit anderen Auftragsverfahren, wie zum Beispiel einem Kommarakel erfolgen. Der ausgeformte Film wird kontinuierlich auf ein zulaufendes, bahnförmiges Trägermaterial aufgetragen und anschließend aufgewickelt. Das zulaufende, bahnförmige Trägermaterial kann zum Beispiel eine antiadhäsiv ausgerüstete Folie oder ein antiadhäsiv ausgerüstetes Papier sein. Es kann sich aber auch um ein mit einem Haftklebstoff oder einer Funktionsschicht vorbeschichtetes Material oder um einen

Träger oder um beliebige Kombinationen der genannten bahnförmigen Materialien handeln.

5 Da das erfindungsgemäße, hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer bereits Verzweigungen enthält, musste der Fachmann damit rechnen, dass nach Zudosierung des Polyisocyanats zu diesem Prepolymer in der Schmelze, also bei Temperaturen deutlich oberhalb Raumtemperatur, sofortige Gelierung einsetzt, sich also sofort vernetzte Strukturen ausbilden, die eine weitere Durchmischung und anschließende Beschichtung und Ausformung zum Film unmöglich machen. Dass dies 10 nicht eintritt, war für den Fachmann nicht vorhersehbar.

Da durch die Hotmelt-Beschichtung die Aufwickelfähigkeit des Films nicht an das Voranschreiten einer chemischen Reaktion oder die Abdampfgeschwindigkeit eines Lösungsmittels gekoppelt ist, sondern nur an die Schnelligkeit der Abkühlung des Films 15 gebunden ist, können sehr hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten erzielt werden, was einen wirtschaftlichen Vorteil darstellt. Es entfallen außerdem die Kosten für die Beheizung einer Wärmekanalstrecke sowie die Kosten für eine Lösemittelverbrennung oder eine Lösemittelrückgewinnung. Da das erfindungsgemäße hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer lösemittelfrei hergestellt werden kann, entstehen auch 20 dort keine Kosten für eine Lösemittelverbrennung oder -rückgewinnung.

Durch die Möglichkeit der Lösemittelfreiheit können im Prinzip beliebig dicke Polymerfilme hergestellt werden, ohne dass es zur Blasen- oder Schaumbildung durch abdampfendes Lösungsmittel kommt.

25 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere sehr homogene (homogen vernetzte) dicke Schichten und homogen vernetzte dreidimensionale Formkörper hergestellt werden. Es lassen sich hervorragend homogene Schichtdicken von über 100 μm , auch über 200 μm darstellen.

30 Das vorstehend dargestellte Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung viskoelastischer Klebebänder (Einschichtaufbauten oder auch Mehrschichtaufbauten, etwa mit zwei oder drei Schichten) mit Schichtdicken zwischen 100 μm und 10000 μm , bevorzugt zwischen 200 μm und 5000 μm , mehr bevorzugt zwischen 300 μm und 2500 μm .

35

Da das kontinuierliche Zumischen der die chemische Vernetzung herbeiführenden Polyisocyanate beziehungsweise des Polyisocyanats zum erfindungsgemäßen, hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer erst kurz vor dem Ausformen der Mischung zum Film erfolgt, ist keine Blockierung reaktiver Gruppen und somit kein Einsatz von Blockierungsmitteln notwendig. Somit werden auch zu keinem Zeitpunkt im Film verbleibende und eventuell in der späteren Anwendung störende Blockierungsmittel freigesetzt.

Das erfindungsgemäße hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer kann auch in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch hergestellt oder gelagert werden. Ebenso kann es in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einem oder mehreren Polyisocyanaten umgesetzt werden und aus der Lösung heraus während des Beginns der Umsetzungsphase zwischen dem Prepolymer und den Polyisocyanaten beschichtet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methylethylketon, Aceton, Essigsäurebutylester, Dekalin oder Tetrahydrofuran.

Da die Vernetzung nicht von außen durch Strahlung wie zum Beispiel UV- oder ESH-Strahlung initiiert wird, wird ein Polymeraufbau mit durchgehend homogenen Eigenschaften auch dann erreicht, wenn der hergestellte Film sehr dick ist oder wenn der Film größere Mengen an Füllstoffen enthält. Füllstoffe sind in größeren Mengen von zum Beispiel 50 % und mehr einarbeitbar.

Dadurch, dass das erfindungsgemäße, hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer in aller Regel eine verglichen mit vielen anderen thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren geringe gewichtsgemittelte mittlere Molmasse hat, ist es bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzbar und thermoplastisch verarbeitbar. Während und nach dem Ausformen der Schmelze zu einem Film kommt es in aller Regel nicht zu klebtechnisch relevanten Unterschieden des Films in Längs- und Querrichtung.

Überraschend und auch für den Fachmann nicht vorhersehbar wird durch die Verzweigung des erfindungsgemäßen, hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers die Erzeugung vernetzter Polymerstrukturen mit gleichzeitig fließfähigen Anteilen ermöglicht. Derartige Polymerstrukturen führen zu viskoelastischen Eigenschaften, wie sie im Klebebandbereich zur Erzielung hoher Klebkräfte bei gleichzeitig hohen Scherfestigkeiten benötigt werden. Ein gewisses Maß an viskosem Fließen ist bekanntlich zum Aufbau von Haftung (Adhäsion) an zu verklebenden

Substraten stets notwendig. Ebenso ist ein gewisses Maß an elastischen Rückstellkräften (Kohäsion) notwendig, um Scherbeanspruchungen, insbesondere in der Wärme, widerstehen zu können. Vorteilhafte Haftklebeeigenschaften können nicht nur dann erzielt werden, wenn die Haftklebstoffschicht entsprechend viskoelastisch konzipiert ist, sondern auch, wenn dies für die anderen Schichten eines Klebebandes, wie zum Beispiel die Trägerschicht oder eine Primerschicht zutrifft. Unverzweigte Hotmelt-Prepolymere führen dagegen nach einer Vernetzung entweder zu Polymerstrukturen mit besonders elastischem Charakter ohne nennenswerte fließfähige Anteile oder aber zu Polymerstrukturen mit sehr hohen fließfähigen Anteilen und sehr geringen elastischen Anteilen. Ein für Haftklebeanwendungen geeignetes Maß wäre so nur unzureichend zu treffen. Polymere mit zu elastischem Charakter fließen nur in sehr geringem Maße auf Substrate auf, entwickeln also nur geringe Adhäsionskräfte. Werden unverzweigte Hotmelt-Prepolymere wiederum nur geringfügig oder gar nicht vernetzt, haben sie also einen zu geringen elastischen Charakter, resultieren sehr geringe Kohäsionskräfte.

Das erfindungsemäÙe hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer kann auch mit lediglich difunktionellen Isocyanaten vorteilhaft vernetzt werden.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher beschrieben werden, ohne die Erfindung damit einschränken zu wollen.

Die folgenden Prüfmethoden wurden eingesetzt, um die erfindungsgemäÙ hergestellten Muster kurz zu charakterisieren:

Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) zur Bestimmung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G''

Zur Charakterisierung der hydroxyl- funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere erfolgten Bestimmungen des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA).

Die Messungen erfolgten mit dem schubspannungsgesteuerten Rheometer DSR 200 N der Firma Rheometric Scientific im Oszillationsversuch bei einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung in einer Platte-Platte-Anordnung. Der Speichermodul

G' und der Verlustmoduls G'' wurden im Frequenzsweep von 10^{-1} bis 10^2 rad/sec bei einer Temperatur von 25 °C bestimmt. G' und G'' sind folgendermaßen definiert:

$G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

5 $G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

Die Definition der Winkelfrequenz lautet: $\omega = 2\pi \cdot f$ (f = Frequenz). Die Einheit ist rad/sec.

Die Dicke der gemessenen Proben betrug stets zwischen 0,9 und 1,1 mm ($1 \pm 0,1$ mm).

10 Der Probendurchmesser betrug jeweils 25 mm. Die Vorspannung erfolgte mit einer Belastung von 3N. Der Stress der Probenkörper betrug bei allen Messungen 2500 Pa.

Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) zur Bestimmung der komplexen Viskosität (η^*)

15

Zur Charakterisierung der hydroxyl- funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere erfolgten weiterhin Bestimmungen der komplexen Viskosität mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA).

20 Die Messungen erfolgten mit dem schubspannungsgesteuerten Rheometer DSR 200 N der Firma Rheometric Scientific im Oszillationsversuch bei einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung in einer Platte-Platte-Anordnung. Die komplexe Viskosität wurde im Temperatursweep von -50 °C bis +250 °C bei einer Oszillationsfrequenz von 10 rad/s bestimmt. Die komplexe Viskosität η^* ist folgendermaßen definiert: $\eta^* = G^* / \omega$

25 (G^* = komplexer Schubmodul, ω = Winkelfrequenz).

Die weiteren Definitionen lauten: $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$

(G'' = Viskositätsmodul (Verlustmodul), G' = Elastizitätsmodul (Speichermodul)).

$G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

30 $G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

$\omega = 2\pi \cdot f$ (f = Frequenz).

Die Dicke der gemessenen Proben betrug stets zwischen 0,9 und 1,1 mm ($1 \pm 0,1$ mm).

35 Der Probendurchmesser betrug jeweils 25 mm. Die Vorspannung erfolgte mit einer Belastung von 3N. Der Stress der Probenkörper betrug bei allen Messungen 2500 Pa.

Bestimmung der Zugeigenschaften im Zugdehnungsversuch

Die 0,9 bis 1,1 mm dicken Proben wurden nach einer Lagerzeit von zwei Wochen bei Raumtemperatur in Längsrichtung (Ausformungsrichtung) und in Querrichtung (Richtung in einem Winkel von 90° zur Ausformungsrichtung in der Filmebene) hinsichtlich ihrer Zugdehnungseigenschaften untersucht.

Die Messungen erfolgten gemäß DIN EN ISO 527-1 bis 3 mit den Normprüfkörpern der Größe 5A bei einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min. Gemessen wurden die Zugfestigkeit und die zugehörige Dehnung. Die Zugfestigkeit ist die maximal gemessene Kraft beim Dehnen des Prüfmaterials, dividiert durch die Anfangsquerschnittsfläche der Probe und wird in der Einheit N/mm² angegeben. Die Dehnung bei der Zugfestigkeit ist die auf die ursprüngliche Messlänge des Prüfstreifens bezogene Längenänderung bei maximaler gemessener Kraft und wird in der Einheit % angegeben.

15 Bestimmung des Relaxationsverhaltens

Die 0,9 bis 1,1 mm dicken Proben wurden nach einer Lagerzeit von zwei Wochen bei Raumtemperatur in Längsrichtung (Ausformungsrichtung) und in Querrichtung (Richtung in einem Winkel von 90° zur Ausformungsrichtung in der Filmebene) hinsichtlich ihres Relaxationsverhaltens untersucht. Die Untersuchungen des Relaxationsverhaltens erfolgten ebenfalls im Zugdehnungsversuch in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1 bis 3 mit Normprüfkörpern der Größe 5A. Bei einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min wurde das Prüfmaterial 50 % in Längsrichtung, bezogen auf die ursprüngliche Länge des Prüfstreifens, gedehnt. Die zugehörige Spannung wurde im Augenblick des Erreichens der Dehnung von 50 % gemessen. Die Spannung ist definiert als die Zugkraft am Probekörper, bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche innerhalb der Messlänge. Die Dehnung von 50 % wurde weiter aufrecht erhalten. Nach einer Zeit von fünf Minuten wurde die Spannung erneut bestimmt. Die prozentuale Abnahme der Spannung ist die Relaxation:

30 $\text{Relaxation} = 100 \cdot (\text{Anfangsspannung} - \text{Endspannung}) / \text{Anfangsspannung}.$

Gelpermeationschromatografie (GPC)

Zur Charakterisierung der hydroxyl- funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere erfolgten Bestimmungen der zahlengemittelten und der gewichtsgemittelten mittleren

Molmassen mittels Gelpermeationschromatografie (GPC). Die Messungen wurden bei der Firma Polymer Standards Service in Mainz ausgeführt.

Die Kalibrierung erfolgte mit Poly(methyl-methacrylat) universell. Die Bestimmungen erfolgten nach der Analysenmethode AM 1005. Als Eluent wurde THF / 0,1 Vol.%

- 5 Trifluoressigsäure (TFAc) verwendet. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 10 µm, ID 8.0 mm x 50 mm eingesetzt und als Säule PSS-SDV, 10 µm linear one, ID 8.0 mm x 300 mm. Gepumpt wurde mit einer TSP P 100. Der Fluss betrug 0,5 ml/min. Die Probenkonzentration betrug ca. 1,5 g/l. Beim Injektionssystem handelte es sich um ein TSP AS 3000. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. Gemessen wurde bei 23 °C. Beim
- 10 Detektor handelte es sich um einen Shodex RI 71. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm PSS-WinGPC Unity Version 7.20.

Klebkraft

- 15 Die Klebkraft wurde nach PSTC-101 bestimmt. Nach dieser Methode wird der zu messende Klebstreifen auf den Haftgrund (Stahl) aufgebracht, zweimal mit einem 2kg-Gewicht aufgedrückt und anschließend unter definierten Bedingungen mittels einer Zugprüfmaschine abgezogen. Der Abzugswinkel betrug 90° oder 180°, die Abzugsgeschwindigkeit 300 mm/min. Die zum Abziehen erforderliche Kraft ist die
- 20 Klebkraft, welche in der Einheit N/cm angegeben wird. Die gemessenen Klebstreifen waren mit einer 25 µm dicken Polyesterfolie rückseitenverstärkt.

Schertest

- 25 Der Schertest erfolgte nach der Prüfvorschrift PSTC-107. Nach dieser Methode wurde der zu messende Klebstreifen auf den Haftgrund (Stahl) aufgebracht, viermal mit einem 2kg-Gewicht aufgedrückt und anschließend einer konstanten Scherbelastung ausgesetzt. Ermittelt wird die Haltedauer in Minuten.

- Die Verklebungsfläche betrug jeweils 13 x 20 mm². Die Scherbelastung dieser
- 30 Verklebungsfläche betrug 1 kg. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur (23 °C). Die gemessenen Klebstreifen waren mit einer 25 µm dicken Polyesterfolie rückseitenverstärkt.

- Die hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere wurden in einem
- 35 üblichen beheiz- und evakuierbaren Mischkessel mit Dissolver-Rührwerk der Firma Molteni gefertigt. Während des jeweils ca. zweistündigen Mischvorgangs wurde die Temperatur der Mischung auf ca. 70 °C bis 100 °C eingestellt. In den Fällen, in denen

lösungsmittelfrei gearbeitet wurde, wurde zur Entgasung der Komponenten Vakuum angelegt.

Das Umsetzen der erfindungsgemäßen hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-
5 Prepolymere mit einem oder mehreren Polyisocyanaten erfolgte in den Fällen, in denen
das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer in seiner Funktion als
Hotmelt verwendet wurde, in einem Doppelschneckenextruder der Firma Leistritz,
Deutschland, Bez LSM 30/34. Das Aggregat wurde von außen auf ca. 70 °C bis 90 °C
10 elektrisch beheizt und über verschiedene Gebläse luftgekühlt und war so konzipiert, dass
eine gute Durchmischung von Prepolymer und Polyisocyanat bei kurzer Verweilzeit im
Extruder gewährleistet war. Dazu wurden die Mischwellen des
Doppelschneckenextruders so angeordnet, dass sich fördernde und mischende
Elemente abwechselten. Die Zugabe des jeweiligen Polyisocyanats erfolgte mit
15 geeignetem Dosierequipment unter Verwendung von Dosierhilfsmitteln in die druckfreien
Förderzonen des Doppelschneckenextruders.

Nach Austritt der chemisch reagierenden, ca. 80 °C heißen Mischung aus dem
Doppelschneckenextruder (Austritt: Runddüse 5 mm Durchmesser) erfolgte die
Ausformung zum Film direkt mittels eines nachgeschalteten Zweiwalzenauftragswerks
20 zwischen zwei zulaufenden, beidseitig silikonisierten 50 µm dicken Polyesterfolien. Die
Zulaufgeschwindigkeit wurde zwischen 1 m/min und 20 m/min variiert. Eine der
zulaufenden, beidseitig silikonisierten Polyesterfolien wurde nach Abkühlung des Films
und damit Verfestigung sofort wieder ausgedeckt. Somit lag nun ein aufwickelbarer Film
vor.

25 Ein Teil der auf silikonisierter Polyesterfolie vorliegenden aufgewickelten Filme wurde
nach zwei Wochen Lagerzeit bei Raumtemperatur wieder abgewickelt und gegen den
auf silikonisierter Polyesterfolie in einer Dicke von 50 µm fertig ausgestrichen
vorliegenden Polyacrylat-Haftklebstoff Durotac 280-1753 der Firma National Starch
30 kaschiert. Die Kaschierung erfolgte ohne weitere Vorbehandlung. Die Versuche mit dem
Polyacrylat-Haftklebstoff dienten der Erprobung der Verwendung als Träger- oder als
Funktionsschicht in einem Klebeband.

In einem Teil der Versuche wurden die erfindungsgemäßen, hydroxyl-funktionalisierten
35 Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere vor der Verwendung in Aceton aufgelöst. Der Anteil an
Aceton betrug dabei stets 40 Gew.%. Das Umsetzen der erfindungsgemäßen hydroxyl-

- funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymere mit einem oder mehreren Polyisocyanaten erfolgte dann in einem üblichen beheiz- und evakuierbaren Mischkessel mit Dissolver-Rührwerk der Firma Molteni bei Raumtemperatur. Die Mischzeit betrug 15 bis 30 Minuten. Eine solche chemisch reagierende Mischung aus einem hydroxyl-
- 5 funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer mit einem oder mehreren Polyisocyanaten in Aceton war bei Katalysator-Gehalten zwischen 0,05 % und 0,2 % in der Regel ungefähr 24 bis 48 Stunden beschichtbar, bis es zur allmählichen Gelierung kam.
- 10 In Tabelle 1 sind die zur Herstellung des chemisch vernetzten Polyurethan-Films verwendeten Basismaterialien aufgeführt, und zwar jeweils mit Handelsnamen und Hersteller. Die genannten Rohstoffe sind alle frei im Handel erhältlich.

Handelsname	Chemische Basis	mittlere zahle- mittelte Molmasse M_n (g/mol)	OH- bzw. NCO-Zahl (mmol OH/kg bzw. mmol NCO/kg)	Hersteller / Lieferant
Voranol P 400 ®	Polypropylenglykol, Diol	400	4643	Dow
Voranol 1010L ®	Polypropylenglykol, Diol	1000	1961	Dow
Voranol 2000L ®	Polypropylenglykol, Diol	2000	989	Dow
Voranol CP 1055 ®	Polypropylenglykol, Triol	1000	2781	Dow
Voranol CP 3355 ®	Polypropylenglykol, Triol	3500	847	Dow
Voranol CP 6055 ®	Polypropylenglykol, Triol	6000	491	Dow
MPDiol ®	2-Methyl-1,3-propandiol	90,12	22193	Lyondell
Ethylenglykol	Ethylenglykol	62,07	32222	Aldrich
Lutensol AO7 ®	ethoxylierter $C_{13}C_{15}$ - Oxoalkohol	520	1961	BASF
Vestanat IPDI ®	Isophorondiisocyanat (IPDI)	222,3	8998	Degussa
Desmodur W ®	Dicyclohexylmethandiiso- cyanat (HMDI)	262	7571	Bayer
Tinuvin 292 ®	sterisch gehindert. Amin, Licht- und Alterungsschutzmittel			Ciba
Tinuvin 400 ®	Triazin-Derivat, UV- Schutzmittel			Ciba
Coscat 83 ®	Bismuttrisneodecanoat CAS-Nr. 34364-26-6			Caschem
Mark DBTL ®	Dibutylzinndilaurat			Nordmann, Rassmann
Aerosil R 202 ®	Pyrogene Kieselsäure, hydrophobiert			Evonik
Expancel 092 DETX 100 d25®	Vorexpandierete Mikrosphären, durchschnittliche Partikelgröße 100 µm, Dichte: 25 kg/m ³			Akzo Nobel

Tabelle 1: Zur Herstellung der chemisch vernetzten Polyurethan-Filme eingesetzte Basismaterialien

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

Ausgangsstoff	Gewichtsanteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen zueinander	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Moleküle zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Verhältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol P 400	21,7	42,0	43,4	22,5
Voranol CP 6055	48,9	10,0	6,9	3,6
MP Diol	5,2	48,0	49,7	25,7
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	24,1			48,2
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 2: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-

- 10 Prepolymers, Beispiel 1

*errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen beziehungsweise NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol P400 exakt die Funktionalität 2 hat und das Voranol CP 6055 exakt die Funktionalität 3 hat.

- 15

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem MP Diol und dem Vestanat IPDI bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann wurde das MP Diol 15 Minuten lang zugemischt und anschließend das Vestanat IPDI, ebenfalls während einer Dauer von 15 Minuten. Durch die entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 100 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

- 20

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,90. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich zu 0,91. 10,0 % der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer

- 25

Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 6000 g/mol. Somit sind ca. 6,9 % der OH-Gruppen tragenden Ausgangsstoffmoleküle trifunktionell. Insgesamt sind bei idealisierter Betrachtung 3,6 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle trifunktionell und somit zur Bildung verzweigter Strukturen befähigt.

5

96,4 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

10 Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und von der Konsistenz her gummiartig und eigenklebrig (haftklebrig). Die komplexe Viskosität η^* betrug bei Raumtemperatur (23 °C) 18000 Pas und bei 70 °C 210 Pas.

Die gewichtsgemittelte mittlere Molmasse M_W betrug 120000 g/mol, die zahlengemittelte mittlere Molmasse M_N 17600 g/mol.

15 Das entstandene Prepolymer war schmelzbar.

Für einen Teil der Versuche wurde es in Aceton gelöst.

Verwendung:

20 Zur Herstellung eines Haftklebstofffilms wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Haftklebstoffs wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur mit Vestanat IPDI gemischt. Das Mischungsverhältnis betrug 100 Gewichtsteile Prepolymer : 3,99 Gewichtsteile Vestanat IPDI. Das Gesamt-NCO/OH-Verhältnis aus allen bis dahin eingeflossenen NCO- und OH-Gruppen betrug somit 1,05. Die Mischung wurde auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

30 Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Klebebandträgers wurde das Prepolymer einem auf 80 °C vorgeheizten Doppelschneckenextruder kontinuierlich zugeführt. Das Polyisocyanat wurde gleichzeitig und an gleicher Stelle dem Doppelschneckenextruder kontinuierlich zudosiert. Als zudosiertes Polyisocyanat fand Desmodur W (Dicyclohexylmethandiisocyanat) Verwendung.

35 Es wurde wieder ein Gesamt-NCO/OH-Verhältnis von 1,05 eingestellt.

Somit betrug die Mischungsverhältnisse:

100 Gewichtsteile Prepolymer : 4,54 Gewichtsteile Desmodur W.

Es wurde kontinuierlich gemischt und gefördert. Die Zeit bis zum Austritt des Extrudats aus dem Extruder betrug ca. zwei Minuten.

5

Das Extrudat wurde direkt einem Zweiwalzenauftragswerk zugeführt und dort zwischen zwei zulaufenden, beidseitig silikonisierten Polyesterfolien beschichtet und somit zu einem Film ausgeformt. Die Dicke des Films betrug 1,0 mm. Der Film wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgewickelt, nachdem zuvor eine der beiden

10 silikonisierten Polyesterfolien entfernt wurde. Der aufgewickelte Film wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

Anschließend wurde er zum Teil wieder abgewickelt und gegen den auf silikonisierter Polyesterfolie in einer Dicke von 50 µm fertig ausgestrichen vorliegenden Polyacrylat-Haftklebstoff Durotac 280-1753 der Firma National Starch kaschiert. Die Kaschierung

15 erfolgte ohne irgendeine Vorbehandlung. Die Versuche mit dem Polyacrylat-Haftklebstoff dienten der Erprobung der Verwendung als Träger- oder als Funktionsschicht in einem Klebeband.

Die Prüfergebnisse (Beispiel 1) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	hydroxyl- funktionalisiertes Polyurethan- Hotmelt- Prepolymer	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in Lösung mit IPDI	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in der Schmelze mit Desmodur W	Prepolymer nach Vernetzung und Kaschierung gegen den Polyacrylat- Haftklebstoff Durotac280-1753
G' (bei 1 rad /sec und 25 °C) (Pa)	11000	110000	120000	
G'' (bei 1 rad /sec und 25 °C)	30000	90000	90000	
G' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	80000	320000	360000	
G'' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	140000	190000	200000	
Zugfestigkeit längs (N/mm ²)	0,1	0,9	1,2	
Zugfestigkeit quer (N/mm ²)	0,1	0,9	1,2	
Dehnung längs (%)	>1000	630	580	
Dehnung quer (%)	>1000	670	570	
Relaxation längs (%)	>90	55	51	
Relaxation quer (%)	>90	57	50	
Klebkraft, Stahl 300 mm/min (N/cm)	11,6 (Abzugswinkel: 180°)	5,3 (Abzugswinkel: 180°)	4,8 (Abzugswinkel: 180°)	18,3 (Abzugswinkel: 90°)
Haltezeit im Schertest bei Raumtemperatur, Belastung 1 kg, (min)	11	7500	>10000	>10000

Tabelle 3: Prüfergebnisse, Beispiel 1

Die Klebkraft des Haftklebstoffs Durotac280-1753, aufgetragen als 50 µm dicke Schicht auf eine 25 µm dicke Polyesterfolie, betrug zum Vergleich 5,9 N/cm.

5

Beispiel 2

Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den
10 angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

Ausgangsstoff	Gewichts- anteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der An- zahl der OH- Gruppen zueinander	Prozentuales Ver- hältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Molekü- le zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Ver- hältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol P 400	50,8	87,8	88,5	44,8
Voranol CP 6055	13,6	2,5	1,7	0,8
MP Diol	1,2	9,7	9,8	5,0
Coscat 83	0,1			
Desmodur W	34,3			49,4
Summe	100,00	100,00	100,00	100,0

Tabelle 4: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, Beispiel 2

15 *errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen bzw. NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol P400 exakt die Funktionalität 2 hat und das Voranol CP 6055 exakt die Funktionalität 3 hat.

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem MP Diol und dem
20 Desmodur W bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann wurde das MP Diol 15 Minuten lang zugemischt und anschließend das Desmodur W, ebenfalls während einer Dauer von 15 Minuten. Durch die entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 100 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,97. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich zu 0,98. 2,5 % der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 6000 g/mol. 5
Somit sind ca. 1,7 % der OH-Gruppen tragenden Ausgangsstoffmoleküle trifunktionell. Insgesamt sind bei idealisierter Betrachtung 0,8 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle trifunktionell und somit zur Bildung verzweigter Strukturen befähigt. 99,2 % der am 10
molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und von der Konsistenz her gummiartig und eigenklebrig (haftklebrig). Die komplexe Viskosität η^* betrug bei 15
Raumtemperatur (23 °C) 54000 Pas und bei 70 °C 265 Pas.

Die gewichtsgemittelte mittlere Molmasse M_W betrug 100000 g/mol, die zahlengemittelte mittlere Molmasse M_N 15600 g/mol.

Das entstandene Prepolymer war schmelzbar.

20 Für einen Teil der Versuche wurde es in Aceton gelöst.

Verwendung:

Zur Herstellung eines Haftklebstofffilms wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel 25
wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Haftklebstoffs wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur mit Vestanat IPDI gemischt. Das Mischungsverhältnis betrug 100 Gewichtsteile Prepolymer : 2,51 Gewichtsteile Vestanat IPDI. Das Gesamt- 30
NCO/OH-Verhältnis aus allen bis dahin eingeflossenen NCO- und OH-Gruppen betrug somit 1,05. Die Mischung wurde auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Klebebandträgers wurde das Prepolymer 35
einem auf 80 °C vorgeheizten Doppelschneckenextruder kontinuierlich zugeführt. Das

Polyisocyanat wurde gleichzeitig und an gleicher Stelle dem Doppelschneckenextruder kontinuierlich zudosiert. Als zudosiertes Polyisocyanat fand Vestanat IPDI Verwendung. Es wurde wieder ein Gesamt-NCO/OH-Verhältnis von 1,05 eingestellt.

Somit betragen die Mischungsverhältnisse wieder:

- 5 100 Gewichtsteile Prepolymer : 2,51 Gewichtsteile Vestanat IPDI.

Es wurde kontinuierlich gemischt und gefördert. Die Zeit bis zum Austritt des Extrudats aus dem Extruder betrug ca, zwei Minuten.

- 10 Das Extrudat wurde direkt einem Zweiwalzenauftragswerk zugeführt und dort zwischen zwei zulaufenden, beidseitig silikonisierten Polyesterfolien beschichtet und somit zu einem Film ausgeformt. Die Dicke des Films betrug 1,0 mm. Der Film wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgewickelt, nachdem zuvor eine der beiden silikonisierten Polyesterfolien entfernt wurde. Der aufgewickelte Film wurde zwei Wochen
15 bei Raumtemperatur gelagert.

- Anschließend wurde er zum Teil wieder abgewickelt und gegen den auf silikonisierter Polyesterfolie in einer Dicke von 50 µm fertig ausgestrichen vorliegenden Polyacrylat-Haftklebstoff Durotac 280-1753 der Firma National Starch kaschiert. Die Kaschierung erfolgte ohne irgendeine Vorbehandlung. Die Versuche mit dem Polyacrylat-Haftklebstoff
20 dienten der Erprobung der Verwendung als Träger- oder als Funktionsschicht in einem Klebeband.

Die Prüfergebnisse (Beispiel 2) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	hydroxyl- funktionalisiertes Polyurethan- Hotmelt- Prepolymer	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in Lösung mit IPDI	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in der Schmelze mit IPDI	Prepolymer nach Vernetzung und Kaschierung gegen den Polyacrylat- Haftklebstoff Durotac280-1753
G' (bei 1 rad /sec und 25 °C) (Pa)	50000	370000	390000	
G'' (bei 1 rad /sec und 25 °C)	110000	320000	320000	
G' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	270000	610000	650000	
G'' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	400000	450000	520000	
Zugfestigkeit längs (N/mm ²)	0,1	1,4	1,6	
Zugfestigkeit quer (N/mm ²)	0,1	1,3	1,4	
Dehnung längs (%)	>1000	800	630	
Dehnung quer (%)	>1000	670	650	
Relaxation längs (%)	>90	48	51	
Relaxation quer (%)	>90	49	50	
Klebkraft, Stahl, 300 mm/min (N/cm)	12,8 (Abzugswinkel: 180°)	5,9 (Abzugswinkel: 180°)	4,9 (Abzugswinkel: 180°)	34,7 (Abzugswinkel: 90°)
Haltezeit im Schertest bei Raumtemperatur, Belastung 1 kg, (min)	16	350	800	900

Tabelle 5: Prüfergebnisse, Beispiel 2

Die Klebkraft des Haftklebstoffs Durotac 280-1753, aufgetragen als 50 µm dicke Schicht auf eine 25 µm dicke Polyesterfolie, betrug zum Vergleich 5,9 N/cm.

Beispiel 3

5

Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

Ausgangsstoff	Gewichtsanteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen zueinander	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Moleküle zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Verhältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol 1010L	11,1	8,0	8,1	4,1
Voranol CP 3355	6,4	2,0	1,3	0,7
Voranol P400	52,8	90,0	90,6	45,5
Mark DBTL	0,1			
Vestanat IPDI	29,6			49,7
Summe	100,00	100,00	100,00	100,0

10 Tabelle 6: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, Beispiel 3

*errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen bzw. NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol 1010L und das
15 Voranol P400 exakt die Funktionalität 2 haben und das Voranol CP 3355 exakt die Funktionalität 3 hat.

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem Vestanat IPDI bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann
20 wurde das Vestanat IPDI während einer Dauer von 15 Minuten zugemischt. Durch die entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 100 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,98. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich zu 0,98. 2,0 % der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 3500 g/mol. 5 Somit sind ca. 1,3 % der OH-Gruppen tragenden Ausgangsstoffmoleküle trifunktionell. Insgesamt sind bei idealisierter Betrachtung 0,7 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle trifunktionell und somit zur Bildung verzweigter Strukturen befähigt. 99,3 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers 10 beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und von der Konsistenz her gummiartig und eigenklebrig (haftklebrig). Die komplexe Viskosität η^* betrug bei 15 Raumtemperatur (23 °C) 36000 Pas und bei 70 °C 95 Pas.

Die gewichtsgemittelte mittlere Molmasse M_W betrug 99000 g/mol, die zahlengemittelte mittlere Molmasse M_N 13600 g/mol.

Das entstandene Prepolymer war schmelzbar.

Für einen Teil der Versuche wurde es in Aceton gelöst.

20

Verwendung:

Zur Herstellung eines Haftklebstofffilms wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

25

Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Haftklebstoffs wurde das in Aceton gelöste Prepolymer bei Raumtemperatur mit Desmodur W gemischt. Das Mischungsverhältnis betrug 100 Gewichtsteile Prepolymer : 2,16 Gewichtsteile Desmodur W. Das Gesamt-NCO/OH-Verhältnis aus allen bis dahin eingeflossenen NCO- und OH-Gruppen betrug 30 somit 1,05. Die Mischung wurde auf eine 25 µm dicken Polyesterfolie beschichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 70 °C abgedampft. Es wurde eine 50 µm dicke Schicht erhalten.

Zur Herstellung eines chemisch vernetzten Klebebandträgers wurde das Prepolymer einem auf 80 °C vorgeheizten Doppelschneckenextruder kontinuierlich zugeführt. Das 35 Polyisocyanat wurde gleichzeitig und an gleicher Stelle dem Doppelschneckenextruder kontinuierlich zudosiert. Als zudosiertes Polyisocyanat fand Desmodur W Verwendung.

Es wurde wieder ein Gesamt-NCO/OH-Verhältnis von 1,05 eingestellt.

Somit betragen die Mischungsverhältnisse wieder:

100 Gewichtsteile Prepolymer : 2,16 Gewichtsteile Desmodur W.

- 5 Es wurde kontinuierlich gemischt und gefördert. Die Zeit bis zum Austritt des Extrudats aus dem Extruder betrug ca, zwei Minuten.

Das Extrudat wurde direkt einem Zweiwalzenauftragswerk zugeführt und dort zwischen zwei zulaufenden, beidseitig silikonisierten Polyesterfolien beschichtet und somit zu
10 einem Film ausgeformt. Die Dicke des Films betrug 1,0 mm. Der Film wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgewickelt, nachdem zuvor eine der beiden silikonisierten Polyesterfolien entfernt wurde. Der aufgewickelte Film wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

Anschließend wurde er zum Teil wieder abgewickelt und gegen den auf silikonisierter
15 Polyesterfolie in einer Dicke von 50 µm fertig ausgestrichen vorliegenden Polyacrylat-Haftklebstoff Durotac 280-1753 der Firma National Starch kaschiert. Die Kaschierung erfolgte ohne irgendeine Vorbehandlung. Die Versuche mit dem Polyacrylat-Haftklebstoff dienten der Erprobung der Verwendung als Träger- oder als Funktionsschicht in einem Klebeband.

Die Prüfergebnisse (Beispiel 3) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	hydroxyl- funktionalisiertes Polyurethan- Hotmelt- Prepolymer	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in Lösung mit Desmodur W	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in der Schmelze mit Desmodur W	Prepolymer nach Vernetzung und Kaschierung gegen den Polyacrylat- Haftklebstoff Durotac280-1753
G' (bei 1 rad /sec und 25 °C) (Pa)	9000	90000	100000	
G'' (bei 1 rad /sec und 25 °C)	28000	88000	95000	
G' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	65000	250000	270000	
G'' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	110000	150000	160000	
Zugfestigkeit längs (N/mm ²)	<0,1	0,7	0,8	
Zugfestigkeit quer (N/mm ²)	<0,1	0,6	0,8	
Dehnung längs (%)	>1000	400	450	
Dehnung quer (%)	>1000	390	470	
Relaxation längs (%)	>90	42	41	
Relaxation quer (%)	>90	40	42	
Klebkraft, Stahl, 300 mm/min (N/cm)	8,0 (Abzugswinkel: 180°)	1,3 (Abzugswinkel: 180°)	0,9 (Abzugswinkel: 180°)	15,0 (Abzugswinkel: 90°)
Haltezeit im Schertest bei Raumtemperatur, Belastung 1 kg, (min)	<1	260	250	320

Tabelle 7: Prüfergebnisse, Beispiel 3

Die Klebkraft des Haftklebstoffs Durotac280-1753, aufgetragen als 50 µm dicke Schicht auf eine 25 µm dicke Polyesterfolie, betrug zum Vergleich 5,9 N/cm.

Beispiel 4

5

Das hydroxyl-funktionalisierte Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

Ausgangsstoff	Gewichtsanteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen zueinander	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Moleküle zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Verhältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol P400	17,2	40	40,0	20,8
Voranol CP 6055	34,9	8,6	5,8	3,0
Ethylenglykol	2,5	40	40,0	20,8
Lutensol AO7	2,8	2,8	5,6	2,9
Voranol 2000L	17,3	8,6	8,6	4,6
Tinuvin 400	0,6			
Tinuvin 292	0,3			
Coscat 83	0,1			
Aerosil R 202	2,1			
Expancel 092 DETX 100 d25	1,8			
Vestanat IPDI	20,4			47,9
Summe	100,00	100,00	100,00	100,0

10 Tabelle 8: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, Beispiel 4

*errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen bzw. NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol P400 und das
 15 Voranol 2000L exakt die Funktionalität 2 haben und das Voranol CP 6055 exakt die Funktionalität 3 hat. Für das Lutensol AO7 wurde die Funktionalität 1 angenommen.

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem Vestanat IPDI und dem Ethylenglykol bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann wurde Ethylenglykol 15 Minuten lang zugemischt und anschließend das Vestanat IPDI während einer Dauer von 15 Minuten. Durch die
5 entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 100 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,92. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich zu 0,92, wenn das Lutensol AO 7 nicht in die Berechnung einbezogen wird. 8,6 % der zur Bildung
10 des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 6000 g/mol. Somit sind ca. 5,8 % der OH-Gruppen tragenden Ausgangsstoffmoleküle trifunktionell. Insgesamt sind bei
15 idealisierter Betrachtung 3,0 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle trifunktionell und somit zur Bildung verzweigter Strukturen befähigt.

92,4 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich
20 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und von der Konsistenz her gummiartig und eigenklebrig (haftklebrig). Die komplexe Viskosität η^* betrug bei
Raumtemperatur (23 °C) 75000 Pas und bei 70 °C 650 Pas.

25 Die gewichtsgemittelte mittlere Molmasse M_W betrug 130000 g/mol, die zahlengemittelte mittlere Molmasse M_N 15900 g/mol.

Das entstandene Prepolymer war schmelzbar.

Verwendung:

30 Das Prepolymer wurde diesmal ausschließlich zur Herstellung eines chemisch vernetzten, viskoelastischen Klebebandträgers verwendet.

Dazu wurde es einem auf 80 °C vorgeheizten Doppelschneckenextruder kontinuierlich zugeführt. Das Polyisocyanat wurde gleichzeitig und an gleicher Stelle dem Doppelschneckenextruder kontinuierlich zudosiert. Als zudosiertes Polyisocyanat fand
35 Vestanat IPDI Verwendung.

Es wurde ein Gesamt-NCO/OH-Verhältnis von 1,05 eingestellt.

Somit betragen die Mischungsverhältnisse:

100 Gewichtsteile Prepolymer : 2,90 Gewichtsteile Vestanat IPDI.

5 Es wurde kontinuierlich gemischt und gefördert. Die Zeit bis zum Austritt des Extrudats aus dem Extruder betrug ca, zwei Minuten.

10 Das Extrudat wurde direkt einem Zweiwalzenauftragswerk zugeführt und dort zwischen zwei zulaufenden, beidseitig silikonisierten Polyesterfolien beschichtet und somit zu einem Film ausgeformt. Die Dicke des Films betrug 1,0 mm. Der Film wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgewickelt, nachdem zuvor eine der beiden silikonisierten Polyesterfolien entfernt wurde. Der aufgewickelte Film wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

15 Anschließend wurde er zum Teil wieder abgewickelt und gegen den auf silikonisierter Polyesterfolie in einer Dicke von 50 µm fertig ausgestrichen vorliegenden Polyacrylat-Haftklebstoff Durotac 280-1753 der Firma National Starch kaschiert. Die Kaschierung erfolgte ohne irgendeine Vorbehandlung. Die Versuche mit dem Polyacrylat-Haftklebstoff dienten der Erprobung der Verwendung als Träger- oder als Funktionsschicht in einem Klebeband.

Die Prüfergebnisse (Beispiel 4) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	hydroxyl- funktionalisiertes Polyurethan- Hotmelt- Prepolymer (1mm dicker Film)	Prepolymer nach Umsetzung (Vernetzung) in der Schmelze mit Vestanat IPDI (1 mm dicker Film)	Prepolymer nach Vernetzung und Kaschierung gegen den Polyacrylat- Haftklebstoff Durotac280-1753
G' (bei 1 rad /sec und 25 °C) (Pa)	11000	100000	
G'' (bei 1 rad /sec und 25 °C)	31000	85000	
G' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	95000	270000	
G'' (bei 10 rad /sec und 25 °C)	150000	240000	
Zugfestigkeit längs (N/mm ²)	0,1	1,1	
Zugfestigkeit quer (N/mm ²)	0,1	1,1	
Dehnung längs (%)	>1000	770	
Dehnung quer (%)	>1000	750	
Relaxation längs (%)	85	56	
Relaxation quer (%)	86	57	
Klebkraft, Stahl, 300 mm/min (N/cm)	11,1 (Abzugswinkel: 90°)	4,1 (Abzugswinkel: 90°)	29,0 (Abzugswinkel: 90°)
Haltezeit im Schertest bei Raumtemperatur, Belastung 1 kg, (min)	13	6000	>10000

Tabelle 9: Prüfergebnisse, Beispiel 4

Die Klebkraft des Haftklebstoffs Durotac280-1753, aufgetragen als 50 µm dicke Schicht auf eine 25 µm dicke Polyesterfolie, betrug zum Vergleich 5,9 N/cm.

5

Vergleichsbeispiel 1

Ein hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

10

Ausgangsstoff	Gewichtsanteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen zueinander	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Moleküle zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Verhältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol P400	36,3	42	43,5	22,5
Voranol CP 1055	14,4	10	6,9	3,6
MPDiol	8,7	48	49,6	25,7
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	40,5			48,2
Summe	100,00	100,00	100,00	100,0

Tabelle 10: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, Vergleichsbeispiel 1

15 *errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen beziehungsweise NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol P400 exakt die Funktionalität 2 hat und das Voranol CP 1055 exakt die Funktionalität 3 hat.

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem Vestanat IPDI und dem MPDiol bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann wurde das MPDiol 15 Minuten lang zugemischt und anschließend das Vestanat IPDI, ebenfalls während einer Dauer von 15 Minuten. Durch die entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 110 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

25

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,91. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich ebenfalls zu 0,91. 10,0 % der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 1000 g/mol. Somit sind ca. 6,9 % der OH-Gruppen tragenden Ausgangsstoffmoleküle trifunktionell. Insgesamt sind bei idealisierter Betrachtung 3,6 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle trifunktionell und somit zur Bildung verzweigter Strukturen befähigt. 100 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und sprödhart und von der Konsistenz her nicht eigenklebrig (nicht haftklebrig). G' betrug bei 1 rad/sec und bei 10 rad/sec größer 10^6 Pa, jeweils bei 25 °C. Für Haftklebeanwendungen vorteilhafte viskoelastische Eigenschaften waren nicht erkennbar.

Vergleichsbeispiel 2

Ein hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer wurde durch homogenes Mischen und somit chemisches Umsetzen der folgenden Ausgangsstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt:

Ausgangsstoff	Gewichtsanteil (Gew.%)	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen zueinander	Prozentuales Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen tragenden Moleküle zueinander (idealisiert)*	Prozentuales Verhältnis der Anzahl aller funktionalisierten Moleküle zueinander (idealisiert)*
Voranol P400	45,0	50,0	50,0	25,3
MPDiol	9,4	50,0	50,0	25,3
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	45,5			49,4
Summe	100,00	100,00	100,00	100,0

Tabelle 10: Zusammensetzung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers, Vergleichsbeispiel 2

*errechnet aus den Gewichtsanteilen und den OH-Zahlen beziehungsweise NCO-Zahlen der Ausgangsstoffe unter der stark idealisierten Annahme, dass das Voranol P400 exakt die Funktionalität 2 hat.

Zunächst wurden alle aufgeführten Ausgangsstoffe außer dem Vestanat IPDI und dem MPDiol bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 mbar 1,5 Stunden gemischt. Sodann wurde das MPDiol 15 Minuten lang zugemischt und anschließend das Vestanat IPDI, ebenfalls während einer Dauer von 15 Minuten. Durch die entstandene Reaktionswärme erwärmte sich die Mischung auf 110 °C und wurde nun in Vorratsbehälter abgefüllt.

Das NCO/OH-Verhältnis betrug 0,98. Der theoretische Gelpunkt errechnet sich zu 1,0. 0 % der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen stammen von einem Polypropylenglykol mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten Molmasse von 1000 g/mol. Somit ist kein Ausgangsstoffmolekül trifunktionell. 100 % der am molekularen Aufbau des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers beteiligten Moleküle haben eine relative Molmasse von kleiner oder gleich 1000 (bei idealisierter Betrachtung).

Das entstandene Prepolymer war bei Raumtemperatur fest und sprödhart und von der Konsistenz her nicht eigenklebrig (nicht haftklebrig). G' betrug bei 1 rad/sec und bei 10 rad/sec größer 10^6 Pa, jeweils bei 25 °C. Für Haftklebeanwendungen vorteilhafte viskoelastische Eigenschaften waren nicht erkennbar

Patentansprüche

1. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer, das das chemische Umsetzungsprodukt isocyanatreaktiver Ausgangsstoffe mit zumindest einem isocyanathaltigen Ausgangsstoff umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven Ausgangsstoffe des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers
zumindest ein Polypropylenglykol PI mit einer Funktionalität von größer zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von größer oder gleich 3000 g/mol,
zumindest ein Polypropylenglykol PII mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 1000 g/mol
und zumindest einen Kettenverlängerer KI mit einer Funktionalität von kleiner oder gleich zwei und einer zahlengemittelten mittleren Molmasse von kleiner oder gleich 500 g/mol
umfassen
und dass der isocyanathaltige Ausgangsstoff des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers ein aliphatisches oder alicyclisches Diisocyanat umfasst.
2. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
der anzahlmäßige Anteil der zur Bildung des hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers eingebrachten Hydroxylgruppen, die von dem Polypropylenglykol PI stammen,
mindestens 2,5 % , bevorzugt mindestens 5,0 % beträgt und/oder
maximal 25,0 % , bevorzugt maximal 20,0 % beträgt.
3. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Polypropylenglykols PI größer oder gleich 4500 g/mol, bevorzugt größer oder gleich 5500 g/mol beträgt.
4. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Polypropylenglykols PII kleiner oder gleich 800 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 600 g/mol beträgt.

5. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zahlengemittelte mittlere Molmasse des Kettenverlängerers KI kleiner oder gleich 400 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 200 g/mol beträgt.
6. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische oder alicyclische Diisocyanat Isophorondiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat ist oder umfasst.
7. Hydroxyl-funktionalisiertes Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Gesamtanzahl der Isocyanat-Gruppen zur Gesamtanzahl der Hydroxylgruppen der an der chemischen Umsetzung zum hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer beteiligten Stoffe zwischen größer oder gleich 0,80 und kleiner oder gleich 0,98, bevorzugt zwischen größer oder gleich 0,85 und kleiner oder gleich 0,97, besonders bevorzugt zwischen größer oder gleich 0,90 und kleiner oder gleich 0,96 liegt.
8. Verfahren zur Herstellung eines Hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Umsetzung zum hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymer unter Zusatz eines Katalysators erfolgt, insbesondere eines Bismut und Kohlenstoff enthaltenden Katalysators, bevorzugt eines Bismutcarboxylats oder eines Bismutcarboxylat-Derivats.
9. Verwendung eines hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines nach Anspruch 8 hergestellten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers als Haftklebstoff.
10. Verwendung eines hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines nach Anspruch 8 hergestellten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers als Klebebandträgermaterial und/oder als Klebebandfunktionsschicht.
11. Verwendung eines hydroxyl-funktionalisierten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines nach Anspruch 8 hergestellten Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers zur Herstellung von Polyurethanformkörpern und/oder Polyurethanschichten durch Umsetzung in der Schmelze mit einem oder mehreren Polyisocyanaten und Ausformung, insbesondere Beschichtung.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsprodukt des Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit dem Polyisocyanat beziehungsweise den Polyisocyanaten haftklebrige Eigenschaften besitzt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit dem Polyisocyanat beziehungsweise den Polyisocyanaten lösungsmittelfrei erfolgt, insbesondere in der Schmelze.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit dem Polyisocyanat beziehungsweise den Polyisocyanaten in einem kontinuierlich arbeitendem Mischaggregat erfolgt.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit des Polyurethan-Hotmelt-Prepolymers mit dem Polyisocyanat beziehungsweise den Polyisocyanaten vor der Ausformung 10 Minuten nicht übersteigt, insbesondere in einem Zeitfenster von 2 Sekunden bis 5 Minuten liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/12 C09J175/08 C08G18/73 C08G18/75		
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) C09D C09J C08G		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 469 055 A (TESA AG [DE]) 20 October 2004 (2004-10-20) page 6, paragraphs 48,52 page 8, paragraph 58-61 examples 11-13 claims 1-5,7	1-15
A	JP 2006 182795 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 13 July 2006 (2006-07-13) paragraphs [0009] - [0014] paragraphs [0018] - [0020] paragraphs [0067] - [0071] examples A1-A7	1-15
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
9 Oktober 2009	23/10/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Eigner, Markus	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055716

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 311 574 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 21 May 2003 (2003-05-21) page 2, paragraph 9-11 page 3, paragraph 16 - page 4, paragraph 22 examples 1-9 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/055716

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1469055	A	20-10-2004	DE 10317791 A1	02-12-2004
			ES 2264552 T3	01-01-2007
			US 2005027091 A1	03-02-2005
JP 2006182795	A	13-07-2006	NONE	
EP 1311574	A	21-05-2003	AT 344286 T	15-11-2006
			AU 8314901 A	18-02-2002
			BR 0113451 A	14-10-2003
			CA 2416908 A1	14-02-2002
			CN 1446236 A	01-10-2003
			DE 60124264 T2	31-05-2007
			ES 2271062 T3	16-04-2007
			JP 2004506075 T	26-02-2004
			MX PA03001191 A	30-07-2004
			WO 0212365 A2	14-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055716

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/12 C09J175/08 C08G18/73 C08G18/75		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C09J C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 469 055 A (TESA AG [DE]) 20. Oktober 2004 (2004-10-20) Seite 6, Absätze 48,52 Seite 8, Absatz 58-61 Beispiele 11-13 Ansprüche 1-5,7	1-15
A	JP 2006 182795 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 13. Juli 2006 (2006-07-13) Absätze [0009] - [0014] Absätze [0018] - [0020] Absätze [0067] - [0071] Beispiele A1-A7	1-15
A	EP 1 311 574 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 21. Mai 2003 (2003-05-21) Seite 2, Absatz 9-11 Seite 3, Absatz 16 - Seite 4, Absatz 22 Beispiele 1-9	1-15
<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 ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
9. Oktober 2009	23/10/2009	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter ----- Eigner, Markus	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055716

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1469055	A	20-10-2004	DE 10317791 A1	02-12-2004
			ES 2264552 T3	01-01-2007
			US 2005027091 A1	03-02-2005

JP 2006182795	A	13-07-2006	KEINE	

EP 1311574	A	21-05-2003	AT 344286 T	15-11-2006
			AU 8314901 A	18-02-2002
			BR 0113451 A	14-10-2003
			CA 2416908 A1	14-02-2002
			CN 1446236 A	01-10-2003
			DE 60124264 T2	31-05-2007
			ES 2271062 T3	16-04-2007
			JP 2004506075 T	26-02-2004
			MX PA03001191 A	30-07-2004
			WO 0212365 A2	14-02-2002
