

(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
17. Mai 2018 (17.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/087158 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/42 (2006.01) **C08G 18/68** (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) **C09J 175/16** (2006.01)
C08G 63/12 (2006.01) **C08G 18/81** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/078632

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. November 2017 (08.11.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16198310.1 11. November 2016 (11.11.2016) EP

(71) Anmelder: **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rel-
linghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **KOLB, Nicolai**; Tiefer Pfad 18, 45657 Reck-
linghausen (DE). **BRENNER, Gabriele**; Gutenbergstr. 6,
48249 Dülmen (DE).

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

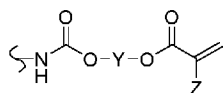
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYESTER WHICH IS CROSS-LINKED BY IRRADIATION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: STRAHLENVERNETZENDE POLYESTER UND DEREN VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to polyester, preferably (meth)acryl-terminated polyester, based on a polyester polyol based on di- or poly carboxylic acids and di- or polyols, wherein at least 0.1 wt.% of OH and/or COOH-functionalized polyolefins are contained as di- or poly carboxylic acids and/or di- or polyols based on the total sum of di- or polycarboxylic acids and di- or polyols in the polyester polyol. The invention is characterized in that the polyester has at least one structural unit, preferably a terminal structural unit, of the formula (I), where Y = an aliphatic hydrocarbon group and Z = H or CH₃. The invention also relates to the use thereof in adhesives or sealants and in coating compositions.

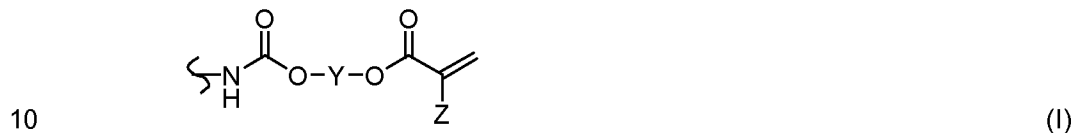
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyester, vorzugsweise(Meth)Acryl-terminierte Polyester, basierend auf einem Polyester-Polyol basierend auf Di-oder Polycarbonsäuren und Di-oder Polyolen, wobei mindestens 0,1 Gew.-% an OH-und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen als Di-oder Polycarbonsäuren und/oder Di-oder Polyolen bezogen auf die Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di-oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mindestens eine, vorzugsweiseterminale, Struktureinheit der Formel (I) aufweist, mit Y = aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe und Z = H oder CH₃, sowie deren Verwendung in Kleb-oder Dichtstoffen sowie in Beschichtungszusammensetzungen.



WO 2018/087158 A1

Strahlenvernetzende Polyester und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyester basierend auf einem Polyester-Polyol basierend auf Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen, wobei mindestens 0,1 Gew.-% an OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen als Di- oder Polycarbonsäuren und/oder Di- oder Polyolen bezogen auf die Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mindestens eine Struktureinheit der Formel (I)



aufweist, mit Y = aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe und Z = H oder CH₃, sowie deren Verwendung in Kleb- oder Dichtstoffen sowie in Beschichtungszusammensetzungen.

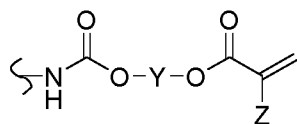
15 Polyester-Polyole werden heute vielfach als Rohstoffe genutzt, unter anderem zur Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen. Diese Kleb- und Dichtstoffe können beispielsweise thermoplastische oder reaktive Schmelzklebstoffe, 1K- oder 2K- Flüssigklebstoffe, oder Epoxysysteme sein.

Ein Vorteil der Nutzung von Polyester-Polyolen als Rohstoffe in Kleb- und Dichtstoffen ist deren hohe Formulierungsflexibilität und ein breites Anwendungsspektrum. So können beispielsweise Holz, Textilien oder Metalle sehr gut verklebt werden. Ein Nachteil ist jedoch, dass stark unpolare Materialien, beispielsweise niedrig-energetische Kunststoffe wie Polyethylen oder Polypropylen, in der Regel aufgrund einer schlechten Benetzung nicht mit Klebstoffen basierend auf Polyestern verklebt werden können. Für derartige Verklebungen werden üblicherweise thermoplastische oder silanmodifizierte Polyolefine benutzt. Das Problem hierbei ist, dass Polyolefine nicht mit den Polyester-basierten Systemen verträglich oder mischbar sind und die Aushärtung solcher Polyolefin-basierter Klebstoffe üblicherweise länger dauert. Eine Kombination von Polyester-basierten Klebstoffen mit Polyolefin-Klebstoffen zur Kombination der Vorteile beider Systeme ist also derzeit nicht realisierbar, da die Formulierung der Polyolefine aufgrund der fehlenden Verträglichkeit nicht möglich ist. Solche Systeme würden sich aufgrund von Unverträglichkeit entmischen.

30 Es bestand also die Aufgabe, Systeme bereit zu stellen, die die genannten Nachteile der Systeme des Standes der Technik umgehen.

35 Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polyester wie in den Ansprüchen definiert, diese Aufgabe lösen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Polyester, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierte Polyester, basierend auf einem Polyester-Polyol basierend auf Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen, wobei mindestens 0,1 Gew.-% an OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen als Di- oder Polycarbonsäuren und/oder Di- oder Polyolen bezogen auf die
- 5 Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mindestens eine, vorzugsweise terminale, Struktureinheit der Formel (I)



(I)

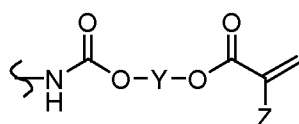
- aufweist, mit Y = aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe und Z = H oder CH₃, sowie deren
- 10 Verwendung in Kleb- oder Dichtstoffen sowie in Beschichtungszusammensetzungen. Außerdem Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind entsprechende Kleb- oder Dichtstoffe bzw. -Formulierungen sowie entsprechende Beschichtungszusammensetzungen und deren Verwendung.
- 15 Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Nachteile des Standes der Technik, nämlich die geringe Adhäsion von Polyester-basierten Klebstoffsystemen zu niederenergetischen Oberflächen, durch die Einmischung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyester überwunden werden können. So lässt sich beispielsweise das Fügen von polaren mit unpolaren Materialien verbessern. Damit verbinden die erfindungsgemäßen Polyester Materialien unterschiedlicher Polarität, was auf die Anwesenheit
- 20 der Polyolefin-Bestandteile zurückgeführt werden kann. Weiterhin bieten die erfindungsgemäßen Polyester den Vorteil, dass die unpolaren Polyolefinstrukturen durch den reaktiven Einbau in den Polyester verträglich gemacht werden und mittels des Polyesters beliebig und vielseitig modifizierbar sind, beispielsweise hinsichtlich Molekulargewicht, thermischen Eigenschaften sowie der
- 25 Mischbarkeit mit anderen Polyestern.
- Die erfindungsgemäßen Polyester und die erfindungsgemäße Verwendung der Polyester werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen
- 30 von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere bezüglich der in Bezug genommenen Sachverhalte vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Werden nachfolgend Angaben in Prozent gemacht, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben um Angaben in Gewichts-%. Werden
- 35 nachfolgend Mittelwerte, z.B. Molmassen-Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben um das Zahlenmittel. Werden nachfolgend Stoffeigenschaften, wie z. B. Viskositäten oder

ähnliches angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um die Stoffeigenschaften bei 25 °C. Werden in der vorliegenden Erfindung chemische (Summen-)Formeln verwendet, so können die angegebenen Indizes sowohl absolute Zahlen als auch Mittelwerte darstellen. Bei polymeren Verbindungen stellen die Indizes vorzugsweise Mittelwerte dar.

5

Die erfindungsgemäßen, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierten, Polyester basieren auf einem Polyester-Polyol, basierend auf Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen, wobei mindestens 0,1 Gew.-% an OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen als Di- oder Polycarbonsäuren und/oder Di- oder Polyolen bezogen auf die Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind, zeichnen sich dadurch aus, dass die Polyester mindestens eine, vorzugsweise terminale, Struktureinheit, vorzugsweise zwei oder mehr als zwei Struktureinheiten der Formel (I)

10



(I)

aufweisen, mit Y = aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe und Z = H oder CH₃, sowie deren Verwendung in Kleb- oder Dichtstoffen sowie in Beschichtungszusammensetzungen.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Polyester-Polyolen vorzugsweise um statistisch verteilte (AB)_x-Systeme, mit A = Di- oder Polycarbonsäure, B = Di- oder Polyol und x > 1, mit der Maßgabe, dass als Di- oder Polycarbonsäure A bzw. Di- oder Polyol B mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% eines OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefins bezogen auf die Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind. Die Polyester-Polyole können dabei OH- und/oder COOH-Endgruppen, vorzugsweise OH-Gruppen tragen und weisen vorzugsweise eine Funktionalität im Bereich von 1,0 bis 10,0, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 5,0, besonders bevorzugt im Bereich von 1,9 bis 3,0 auf.

20

25

Grundsätzlich können alle dem Fachmann bekannten OH- und/oder COOH-funktionalisierten, bevorzugt terminierten, Polyolefine im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Basis für die Polyester-Polyole eingesetzt werden. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Vorliegen von terminalen OH- oder COOH-Gruppen zur Bildung der Polyester-Polyole.

30

Als OH- oder COOH-funktionalisierte Polyolefine gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung jene Polymere, die auf Alkenen und/oder Polyenen als Monomere basieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestehen die Wiederholungseinheiten der Polyolefine ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff und weisen keine aromatischen Strukturen auf. Die Polyolefine können dabei einen beliebigen Anteil an Doppelbindungen enthalten.

35

Beispiele geeigneter OH- und/oder COOH-funktionalisierter Polyolefine sind ausgewählt aus OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polybutadien, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polyisopren, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polyethylen, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Poly-alpha-olefinen oder OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polypropylen.

5

Bevorzugt handelt es sich bei den OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen um OH-funktionalisierte Polyolefine, insbesondere um OH-terminiertes Polybutadien.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem OH-funktionalisierten Polyolefin um teilweise oder vollständig, bevorzugt vollständig hydriertes OH-terminiertes Polybutadien.

10

Der Grad der Hydrierung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung über die Jodzahl bestimmt. Die Messung der Jodzahl erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung entsprechend der DGF-Einheitsmethode C-V 11b. Die Jodzahl der erfindungsgemäß eingesetzten OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine beträgt maximal 260 g Iod / 100 g Polymer, bevorzugt maximal 100 g Iod / 100 g Polymer, besonders bevorzugt maximal 30 g Iod / 100 g Polymer.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine weisen in der Regel ein Molekulargewicht von 200 bis 20.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 15.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.000 bis 10.000 g/mol auf.

20

Die Bestimmung des Molekulargewichts der OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine wird nach DIN 55672-1 mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran als Eluent und Polystyrol zur Kalibrierung durchgeführt.

25

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise einsetzbaren Polyolefine sind kommerziell erhältlich, beispielsweise POLYVEST® HT der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH oder die Produkte NISSO GI-1000, NISSO GI-2000 oder NISSO GI-3000 von NIPPON SODA CO., LTD.

30

Die Funktionalität der eingesetzten OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine liegt bevorzugt im Bereich von 1,9 bis 2,2. Wesentlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das Vorliegen von OH- und/oder COOH-Gruppen zur Bildung der Hybrid-Polyester. Diese Gruppen sind üblicherweise am Kettenende des Polyolefins vorhanden, darüber hinaus können weitere funktionelle Gruppen entlang der Kette vorliegen.

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Funktionalität bestimmt durch die Korrelation von Molekulargewicht zu OH-Zahl (OHZ) bzw. Säurezahl (SZ), gemäß folgender Formel:

$$\text{Funktionalität} = \frac{(\text{OHZ} + \text{SZ}) \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right] * \text{Mn} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{56106 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

Es ist möglich, die Funktionalität der eingesetzten OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine oder der Polyester-Polyole einzustellen, beispielsweise durch die Reaktion von Monoisocyanaten mit OH-Gruppen.

Die vorab beschriebenen OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine sind Polyole bzw. Polysäuren und werden erfindungsgemäß genutzt, um die Polyester-Polyole herzustellen, die vorzugsweise durch Schmelzekondensation mit zusätzlichen Di- oder Polyolen und Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten synthetisiert werden.

Im Hinblick auf die Di- oder Polyole und Di- oder Polycarbonsäuren gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen und es können grundsätzlich alle Mischungsverhältnisse auftreten. Die Auswahl richtet sich nach den gewünschten physikalischen Eigenschaften des Polyesters. Diese können bei Raumtemperatur fest und amorph, flüssig und amorph oder/und (teil-)kristallin sein.

Als Di- oder Polycarbonsäuren können sämtliche dem Fachmann bekannten organischen Säuren mit zwei oder mehr enthaltenen Carboxyfunctionalitäten eingesetzt werden. Unter Carboxyfunctionalitäten werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch deren Derivate, beispielsweise Ester oder Anhydride, verstanden.

Bei den Di- oder Polycarbonsäuren kann es sich insbesondere um aromatische oder um gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische Di- oder Polycarbonsäuren handeln. Bevorzugt werden bifunktionelle Dicarbonsäuren eingesetzt. Beispiele für geeignete aromatische Di- oder Polycarbonsäuren und deren Derivate sind Verbindungen wie Dimethylterephthalat, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und Phthalsäureanhydrid.

Beispiele linearer aliphatischer Di- oder Polycarbonsäuren umfassen Oxalsäure, Dimethyloxalat, Malonsäure, Dimethylmalonat, Bernsteinsäure, Dimethylsuccinat, Glutarsäure, Dimethylglutarat, 3,3-Dimethylglutarsäure, Adipinsäure, Adipinsäuredimethylester, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Dimethylazelat, Sebacinsäure, Dimethylsebacat, Undecandicarbonsäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Brassylsäure, 1,14-Tetradecandicarbonsäure, 1,16-Hexadecandisäure, 1,18-Octadecandisäure, Dimerfettsäuren und Mischungen daraus. Beispiele ungesättigter linearer Di- und/oder Polycarbonsäuren umfassen Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Beispiele gesättigter cycloaliphatischer Di- und/oder Polycarbonsäuren umfassen Derivate von 1,4-Cyclohexandicarbonsäuren, 1,3-Cyclohexandicarbonsäuren und 1,2-Cyclohexandicarbonsäuren.

Die Art der für die Herstellung der Polyester-Polyole eingesetzten Diole oder Polyole ist an sich
5 beliebig.

Unter Polyolen sind Verbindungen zu verstehen, die mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen. So können lineare oder verzweigte aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole oder Polyole enthalten sein.

10

Beispiele für geeignete Diole oder Polyole sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9, Dodecandiol-1,12, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol-1,3, Methylpropandiol-1,3, Methylpentandiol, Cyclohexandimethanole, Tricyclo-[2.2.1]-

15 decandimethanol, Isomere des Limonendimethanols, Isosorbit, Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Mischungen daraus.

Unter aromatischen Diolen oder Polyolen sind Umsetzungsprodukte von aromatischen Polyhydroxyverbindungen wie z. B. Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxynaphthalin etc. mit Epoxiden wie z. B. Ethylenoxid oder Propylenoxid zu verstehen. Als Diole oder Polyole
20 können auch Etherdiole, d. h. Oligomere bzw. Polymere, z. B. auf Basis Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butandiol-1,4 enthalten sein.

Bevorzugt werden bifunktionelle Diole und Dicarbonsäuren eingesetzt.

Auch Polyole oder Polycarbonsäuren mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wie beispielsweise
25 Trimellitsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pentaerythrol oder Glycerin können eingesetzt werden. Außerdem können Lactone und Hydroxycarbonsäuren als Bestandteile des Polyesters verwendet werden.

Die Synthese der Polyester-Polyole erfolgt bevorzugt über eine Schmelzekondensation. Hierzu
30 werden jeweils ein oder mehrere der vorab genannten Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyole vorzugsweise im Äquivalentverhältnis von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen von 0.5 bis 1.5, bevorzugt 1.0 bis 1.3, vorgelegt und aufgeschmolzen. Die Polykondensation erfolgt in der Schmelze vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 150 und 280 °C innerhalb von 3 bis 30 Stunden. Dabei wird vorzugsweise zunächst ein Großteil der freiwerdenden Wassermenge bei
35 Normaldruck abdestilliert. Im weiteren Verlauf wird das übrige Reaktionswasser sowie leicht flüchtige Diole abgespalten, bis das angestrebte Molekulargewicht erreicht ist. Gegebenenfalls kann dies durch verminderten Druck, eine Vergrößerung der Oberfläche oder durch Durchleiten eines inerten Gasstroms erleichtert werden. Die Reaktion kann zusätzlich durch Zugabe eines Schleppmittels und/oder eines Katalysators vor oder während der Reaktion beschleunigt werden.

Geeignete Schleppmittel sind beispielsweise Toluol und Xylole. Typische Katalysatoren sind Organotitan- oder -zinnverbindungen wie Tetrabutyltitanat oder Dibutylzinnoxid. Denkbar sind auch Katalysatoren, die auf anderen Metallen wie z. B. Zink oder Antimon basieren, sowie metallfreie Veresterungskatalysatoren. Weiterhin sind weitere Additive und Fahrhilfsmittel wie Antioxidantien oder Farbstabilisatoren möglich.

Die Charakterisierung der Polyester-Polyole kann anhand der Hydroxylendgruppen, Säureendgruppen, Molekulargewichtsverteilung, Jodzahl und mittels dynamischer Differenzkalorimetrie erfolgen.

Die Konzentration an Hydroxylendgruppen, titrimetrisch nach DIN 53240-2 bestimmt, liegt vorzugsweise zwischen 0 und 300 mg KOH /g, bevorzugt zwischen 5 und 50 mg KOH /g.

Die Konzentration an Säureendgruppen, bestimmt nach DIN EN ISO 2114, liegt vorzugsweise
15 zwischen 0 und 300 mg KOH/g, bevorzugt jedoch unter 2 mg KOH/g.

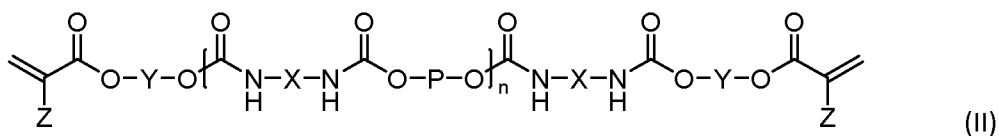
Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polyester-Polyols beträgt vorzugsweise 500 – 30 000 g/mol, vorzugsweise 1000 – 20 000 g/mol. Es wird nach DIN 55672-1 mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran als Eluent und Polystyrol zur Kalibrierung bestimmt.

Die Jodzahl der Polyester-Polyole, bestimmt nach der DGF-Einheitsmethode C-B 11b, beträgt vorzugsweise maximal 260 g Iod / 100 g Polymer, bevorzugt maximal 100 g Iod / 100 g Polymer, besonders bevorzugt maximal 30 g Iod / 100 g Polymer.

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Polyester-Polyole erfolgt durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nach der DSC-Methode DIN 53765.

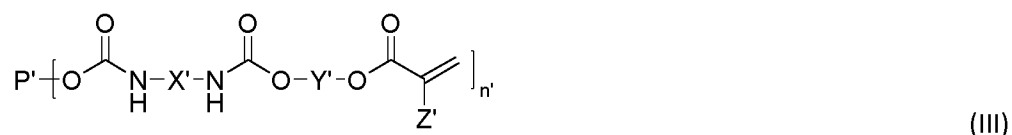
Die Funktionalität der Polyester-Polyole liegt in der Regel im Bereich von 1,0 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 5,0, besonders bevorzugt im Bereich von 1,9 bis 3,0. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Funktionalität bestimmt durch die Korrelation von Molekulargewicht zu OH-Zahl (OHZ) bzw. Säurezahl (SZ).

Die erfindungsgemäßen, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierten, Polyester weisen vorzugsweise
35 die Formel (II)



auf, mit P = Polyester-Polyol-Rest, X = Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise 1,1,3,3-tetramethylcyclohexanrest, Toluolrest oder Methylen-1,1'-Dibenzolrest, Y = aliphatische Kohlenwasserstoffkette, Z = H oder CH₃ und n = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5.

5 Bevorzugte Polyester weisen die Formel (III)



auf, mit P' = Polyester-Polyol-Rest, X' = Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise 1,1,3,3-tetramethylcyclohexanrest, Toluolrest oder Methylen-1,1'-Dibenzolrest, Y' = aliphatische Kohlenwasserstoffkette, Z' = H oder CH₃ und n' = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 3.

Die erfindungsgemäßen Polyester können erhalten werden durch eine stufenweise Umsetzung eines der oben beschriebenen Polyester-Polols mit Di- oder Polyisocyanaten zu isocyanatterminierten Präpolymeren und anschließender Reaktion mit beispielsweise einem OH-Gruppenhaltigen (Meth)-Acrylat oder durch eine Umsetzung eines der oben beschriebenen Polyester-Polyole mit einem Addukt aus Di- oder Polyisocyanaten und einem OH-Gruppenhaltigen (Meth)-Acrylat, vorzugsweise einem 1:1 Monoaddukt aus IPDI und 2-Hydroxyethyl-(meth)acrylat (bsp. VESTANAT EP DC 1241, Fa. Evonik Resource Efficiency GmbH). Im einfachsten Fall erfolgt die Umsetzung der Polyester-Polyole mit einem Isocyanatoacrylat in einem OH/ NCO-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:1,5.

Beispiele für OH-Gruppenhaltige (Meth)-Acrylate sind 2-Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl-(meth)acrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl-(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl-(meth)acrylat.

Als Di- oder Polyisocyanate können di- und/oder multifunktionelle, aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanate sowie carbodiimidmodifizierte Isocyanate oder isocyanatterminierte Präpolymere eingesetzt werden. Beispiele für Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluoldiisocyanat-Isomere, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen daraus. Aliphatische Polyisocyanate sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyester können alleine oder in Kombination mit weiteren Einsatzstoffen als Bestandteil von strahlenvernetzenden Klebstoff-, Dichtstoff- oder Beschichtungsformulierungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb strahlenvernetzende Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen mindestens enthaltend die erfindungsgemäßen, vorzugsweise

(Meth)Acryl-terminierten, Polyester.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen mindestens ein weiteres (Meth)Acryl-funktionalisiertes Polymer, insbesondere basierend auf OH-funktionalisiertem Polyester, OH-funktionalisiertem Polyether, OH-funktionalisiertem Polybutadien (z. B. POLYVEST® HT) sowie OH-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten enthalten.

Die zusätzlich eingesetzten (Meth)Acryl-funktionalisierten Polymere sind grundsätzlich frei wählbar und dem Fachmann aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt.

Bevorzugt wird ein (Meth)Acryl-funktionalisierter Polyester oder ein (Meth)Acryl-funktionalisiertes Polybutadien als weitere Komponente in den erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen eingesetzt, besonders bevorzugt ein Polyester. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das mindestens eine weitere Polymer ausgewählt aus Polyestern, die vorzugsweise durch Schmelzekondensation von Di- oder Polyolen und Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten synthetisiert wurden, oder die durch Ringöffnungspolymerisation hergestellt wurden.

Bei den erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen handelt es sich bevorzugt um einkomponentige strahlenvernetzende Polyurethanklebstoffe.

Der Anteil der erfindungsgemäßen, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierten, Polyester an den Formulierungen beträgt, bezogen auf die gesamte Formulierung, vorzugsweise 1 – 99 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 - 85 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt 10 – 70 Gewichtsprozent.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polyestern und möglichen weiteren Polymeren kann die Klebstoffformulierung bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, an weiteren Additiven enthalten.

Diese Zusätze können sein: nichtfunktionalisierte Polymere, z. B. thermoplastische Polyurethane (TPU) und/oder Polyacrylate und/oder Ethylen-Vinylacetatcopolymere (EVA); Pigmente bzw. Füllstoffe, z. B. Talkum, Siliciumdioxid, Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Ruß oder farbige Pigmente; Tackifier, wie z. B. Kolophonharze, Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze sowie Alterungsschutz- und Hilfsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen eine Mischung aus erfindungsgemäßen, vorzugsweisen (Meth)Acryl-terminierten Polyestern, insbesondere 5 - 75 Gew.-%, sowie mindestens einen weiteren Polyester,

insbesondere 25-95 Gew.-% sowie mindestens ein Polyisocyanat, wobei das NCO:OH-Verhältnis von Polyestern zu Isocyanat 2,0 - 3,5 beträgt. Die Formulierung kann optional bis zu 50 Gew.-% Füllstoffe enthalten. In Summe ergeben die Gewichtsanteile der Einzelkomponenten 100 Gew.-%.

- 5 Die vorab beschriebenen Klebstoffsysteme können abhängig von der Viskosität der jeweiligen Formulierung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200 °C, bevorzugt zwischen 80 und 150 °C, appliziert werden.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Kleb- oder Dichtstoff-
10 Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung zur Verklebung oder Abdichtung von Substraten, insbesondere zur Verklebung und Abdichtung von unpolaren Substraten.

- Die erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen eignen sich in besonderer Weise zur Herstellung von Verklebungen einer Vielzahl von Substraten, z. B. Kunststoffe, Metalle, Holzarten,
15 mineralische Untergründe wie z. B. Asphalt, Beton, insbesondere zur Verklebung von metallischen Substraten, Textilien und ganz besonders zur Verklebung diverser Kunststoffe. Die Art und der Umfang der Verklebung sind dabei nicht limitiert.

- Überraschenderweise eignen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen für den Einsatz bei
20 unpolaren Oberflächen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäß verklebten Substraten um Substrate mit einer Oberflächenspannung unter 40 mN/m, bevorzugt unter 35 mN/m, beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt im Rahmen der
25 vorliegenden Erfindung gemäß DIN 55660-2.

- Vorzugsweise handelt es sich bei den Verklebungen um Verklebungen in der Holz- und Möbelindustrie (beispielsweise Montageverklebung sowie die Kaschierung und Laminierung von Dekorfolien auf Faserplatten), im Automobilbereich (beispielsweise Kaschierungen von Folien oder
30 Textilien auf Türseitenteilen, Dachhimmel, die Sitzherstellung sowie Retainerverklebungen, Anbauteile im (semi)-strukturellen Bereich, faserverstärkten Verbundwerkstoffen oder/und Metalle), in der Bauindustrie, Schuhindustrie und Textilindustrie (beispielsweise silikonisierte oder hydrophobierte Textilien) sowie im Fensterbau (beispielsweise zur Profilmantelung). Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe in der Verpackungsindustrie, als Dichtstoffe sowie
35 als Beschichtungsmaterial, besonders bevorzugt in der Elektroindustrie.

Die erfindungsgemäßen Klebstoff-Formulierungen können durch alle bekannten Methoden appliziert werden, z. B. mittels Extruder, Raupe, Düse, Streichen, Tauchen, Spritzen, Gießen,

Walzen, Sprühen, Drucken, Wischen, Waschen, Trommeln, Zentrifugieren oder als Pulver (elektrostatisch).

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungszusammensetzungen mindestens enthaltend die erfindungsgemäßen, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierten, Polyester. Vorzugsweise handelt es sich um einkomponentige strahlenvernetzende Polyurethanbeschichtungen oder Acrylatbeschichtungen.

10 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen mindestens ein weiteres (Meth)Acryl-funktionalisiertes Polymer, insbesondere basierend auf OH-funktionalisiertem Polyester, OH-funktionalisiertem Polyether, OH-funktionalisiertem Polybutadien (z. B. POLYVEST® HT) sowie OH- und/oder COOH-funktionalisierte Poly(meth)acrylaten enthalten.

15 Die zusätzlich eingesetzten Acryl-funktionalisierten Polymere sind grundsätzlich frei wählbar und dem Fachmann aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt.

Bevorzugt wird ein (Meth)Acryl-funktionalisierter Polyester oder ein (Meth)Acryl-funktionalisiertes Polybutadien als weiteres Polymer eingesetzt, besonders bevorzugt ein Polyester. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das mindestens eine weitere
20 (Meth)Acryl-funktionalisierte Polymer ausgewählt aus Polyestern, die vorzugsweise durch Schmelzekondensation von Di- oder Polyolen und Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten synthetisiert wurden, oder die durch Ringöffnungspolymerisation hergestellt wurden. Weiterhin weisen die Polyester insbesondere eine lineare oder verzweigte Struktur auf, vorzugsweise sind sie schwach verzweigt.
25 Der Anteil der erfindungsgemäßen, vorzugsweise (Meth)Acryl-terminierten, Polyester an der Formulierung beträgt, bezogen auf die gesamte Formulierung, 0,1 – 99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 – 25 Gew.-%.

30 Weiterhin können die Beschichtungszusammensetzungen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten, für die gewünschte Vernetzung benötigten Vernetzungskomponenten enthalten.

Neben den bereits beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen sind auch Verfahren zur Beschichtung von Substraten Gegenstand der vorliegenden Erfindung, insbesondere bevorzugt zur
35 Beschichtung von metallischen Substraten.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Beschichtung eines Substrats wird das Substrat mit einer zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung beschichtet und die Beschichtung anschließend getrocknet und/oder kalziniert. Dabei vernetzen die Formulierungsbestandteile zu der erfindungsgemäßen Beschichtung.

In Bezug auf das Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen gibt es mehrere Ausführungsformen. In der einfachsten Ausführungsform erfolgt die Beschichtung direkt auf das Substrat. Hierzu wird insbesondere ein
5 Verfahren verwendet, in dem die erfindungsgemäße Formulierung in organischer Lösung gemeinsam mit weiteren Formulierungsbestandteilen als „Organosol“ auf das Substrat aufgetragen und die aufgetragene Schicht anschließend getrocknet wird. Dabei erfolgt die Beschichtung beispielsweise mittels Knife Coating, Roll Coating, Dip Coating, Curtain Coating, Spray Coating. Während des Trocknens erfolgt parallel die Vernetzung der Beschichtung.

10

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann optional mit einer oder mehreren weiteren funktionellen Schichten versehen werden. Dabei kann es sich beispielsweise um eine Kratzfestbeschichtung, eine leitfähige Schicht, eine Antisoiling-Beschichtung und/oder um eine reflektionserhöhende Schicht oder anderen optisch funktionelle Schichten handeln. Diese zusätzlichen Schichten können beispielsweise
15 mittels Physical Vapour Deposition (PVD) oder Chemical Vapour Deposition (CVD) aufgebracht werden.

Eine zusätzliche Kratzfestbeschichtung kann optional zur weiteren Verbesserung der Kratzfestigkeit aufgetragen werden. Bei Kratzfestbeschichtungen kann es sich z. B. um Siliziumoxid-Schichten handeln, die direkt mittels PVD oder CVD aufgetragen werden.

20

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von
25 Beispielen näher erläutert. Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Beispiele:

30 Messmethoden:

1. Gelpermeationschromatographie

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Hybrid-Polyester sowie der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolefine wird nach DIN 55672-1 mittels

35 Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran als Eluent und Polystyrol zur Kalibrierung bestimmt.

2. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Hybrid-Polyester erfolgt durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nach der DSC-Methode DIN 53765.

5 3. OHZ

Die hergestellten Polyester können Hydroxylgruppen als Endgruppen besitzen. Die Konzentration der OH-Gruppen wird nach DIN 53240-2 titrimetrisch in mg KOH / g Polymer bestimmt.

4. Säurezahl

10 Die Konzentration an Säureendgruppen wird nach DIN EN ISO 2114 titrimetrisch in mg KOH / g Polymer bestimmt.

5. NCO-Zahl

Die NCO-Zahl der hergestellten Umsetzungsprodukte aus Polyester-Polyol mit Isocyanat wurde in
15 Anlehnung an die DIN EN 1242 titrimetrisch in Gew-% ermittelt.

6. Zugscherfestigkeit

Die Klebeigenschaften der hergestellten Klebstoff-Formulierungen wird mittels Rollenschälversuch in Anlehnung an die DIN EN 2850 in N gemessen.
20

Herstellung der Polyester-Polyole:

Synthese Polyester-Polyol P1:

702 g Adipinsäure (4,81 mol) werden zusammen mit 526 g Neopentylglykol (5,06 mol) und 465 g NISSO GI-1000 (ca. 0,27 mol) in einem 2 Liter Kolben mit Destillationsaufsatz unter Stickstoff
25 aufgeschmolzen. Bei einer Reaktionstemperatur von 245 °C wird innerhalb von etwa zwei bis vier Stunden der größte Teil des entstehenden Wassers abdestilliert. Danach werden 0,15 g eines Titankatalysators zugegeben und der Druck bei gleicher Temperatur stufenweise bis auf 10 mbar erniedrigt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Säureendgruppen mehr vorliegen (Säurezahl < 1 mg KOH/g) und eine Konzentration an Hydroxylendgruppen von 30 mg KOH/g erreicht wurde. Das
30 Polyester-Polyol besitzt einen Glasübergangspunkt von -49 °C.

Synthese Polyester-Polyol P2:

995 g Adipinsäure (6,82 mol) werden zusammen mit 779 g Neopentylglykol (7,49 mol) in einem 2 Liter Kolben mit Destillationsaufsatz unter Stickstoff aufgeschmolzen. Bei einer
35 Reaktionstemperatur von 245 °C wird innerhalb von etwa zwei bis vier Stunden der größte Teil des entstehenden Wassers abdestilliert. Danach werden 0,15 g eines Titankatalysators zugegeben und der Druck bei gleicher Temperatur stufenweise bis auf 10 mbar erniedrigt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Säureendgruppen mehr vorliegen (Säurezahl < 1 mg KOH/g)

und eine Konzentration an Hydroxylendgruppen von 30 mg KOH/g erreicht wurde. Das Polyester-Polyol besitzt einen Glasübergangspunkt von -46 °C.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der strahlenvernetzenden Polyester:

- 5 Die in Tabelle 1 angegebene Menge Polyol wird in einem 1 Liter Glaskolben mit 0,3 g Dibutylzinnlaurat (DBTL) als Katalysator vermengt und unter einer Stickstoffatmosphäre bei 60 °C homogenisiert. Anschließend wird die in Tabelle 1 angegebene Menge VESTANAT EP DC 1241 (NCO-Zahl 11,8%, NCO:OH-Verhältnis 1:1) unter stetigem Rühren langsam zu getropft. Nach vollständiger Zugabe des VESTANAT EP DC 1241 wird die Reaktion bei 60 °C gehalten und gerührt, bis die NCO-Zahl < 0,1 Gew-% ist.

Tabelle 1: Einwaagen zur Herstellung der strahlenvernetzenden Polyester:

Acryl-terminiertes Polymer #	Acryl-terminiertes Polymer 1 (erfindungsgemäß)	Acryl-terminiertes Polymer 2 (Vergleich)
Polyol	P1	P2
OHZ Polyol	33 mgKOH/g Polymer	30 mgKOH/g Polymer
Einwaage Polyol	661 g	672 g
Einwaage VESTANAT EP-DC 1241	138 g	128 g

Vernetzung der strahlenvernetzenden Polyester:

- 15 Die oben beschriebenen Acryl-terminierten Polymere 1 & 2 werden jeweils mit 2,0 Gew-% Omnirad 1173 als Photoinitiators vermengt und auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird das Polymer auf ein Silikonpapier gegeben und mit einem 100 µm-Rakel als Film gezogen. Das Silikonpapier mit dem Polymer wird anschließend in einem UV-Bandrockner (UN50023 der Fa. Technigraf GmbH) mit einer Intensität von 65 J/cm² bestrahlt. Erhalten werden selbstklebende Filme. Die erfolgreiche Vernetzung der Polymerfilme wurde untersucht und bestätigt, indem eine kleine Probe des Films zu Aceton gegeben wurde, welche sich auch nach mehreren Tagen nicht löste.

Klebeigenschaften der strahlenvernetzten Polyester:

- Die Klebeigenschaften der strahlenvernetzten selbstklebenden Filme wurden mittels 90°-Schälung auf verschiedenen Substraten untersucht und sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Ergebnisse der Ausprüfung der Klebeigenschaften

Beispiel #	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	Beispiel 2 (Vergleich)
Verwendetes Acryl-terminiertes Polymer	Acryl-terminiertes Polymer 1	Acryl-terminiertes Polymer 2
Klebwerte bei 90°-Schälung in N		

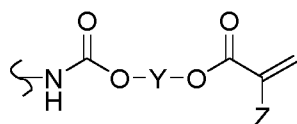
15

PP	$2,1 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$
PMMA	$1,2 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
Stahl	$1,6 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$

Es zeigt sich deutlich, dass die Klebwerte des erfindungsgemäßen Beispiels durch den Anteil Polyolefin eine deutlich verbesserte Haftung zu unpolare Materialien wie PP haben, gleichzeitig jedoch gleichbleibend gute Haftung auf polarem Metall.

Patentansprüche

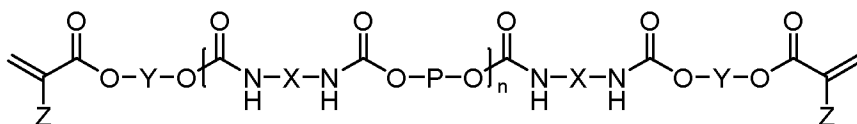
1. Polyester basierend auf einem Polyester-Polyol basierend auf Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen, wobei mindestens 0,1 Gew.-% an OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen als Di- oder Polycarbonsäuren und/oder Di- oder Polyolen bezogen auf die Gesamtsumme an Di- oder Polycarbonsäuren und Di- oder Polyolen im Polyester-Polyol enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mindestens eine Struktureinheit der Formel (I)



(I)

10 aufweist, mit Y = aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe und Z = H oder CH₃.

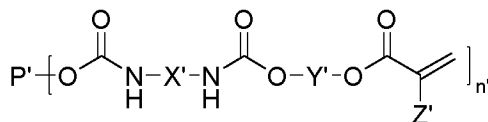
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er die Formel (II)



(II)

15 aufweist, mit P = Polyester-Polyol-Rest, X = Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise 1,1,3,3-tetramethylcyclohexanrest, Toluolrest oder Methylen-1,1'-Dibenzolrest, Y = aliphatische Kohlenwasserstoffkette, Z = H oder CH₃ und n = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5.

- 20 3. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er die Formel (III)



(III)

25 aufweist, mit P' = Polyester-Polyol-Rest, X' = Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise 1,1,3,3-tetramethylcyclohexanrest, Toluolrest oder Methylen-1,1'-Dibenzolrest, Y' = aliphatische Kohlenwasserstoffkette, Z' = H oder CH₃ und n' = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 3.

4. Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die OH- und/oder COOH-funktionalisierte Polyolefine ausgewählt sind aus OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polybutadien, welches auch teilweise oder vollständig hydriert vorliegen kann, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polyisopren, welches auch teilweise oder vollständig hydriert vorliegen kann, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polyethylen, OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Poly-alpha-olefinen oder OH- und/oder COOH-funktionalisiertem Polypropylen.

5. Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefinen um OH-terminiertes Polybutadien handelt, welches auch teilweise oder vollständig hydriert vorliegen kann,.
- 5 6. Polyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die OH- und/oder COOH-funktionalisierten Polyolefine ein Molekulargewicht von 200 bis 20.000 g/mol, bestimmt nach DIN 55672-1, aufweisen.
- 10 7. Verwendung von Polyestern gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in strahlenvernetzenden Kleb- oder Dichtstoffen oder Beschichtungszusammensetzungen.
8. Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen mindestens enthaltend Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
- 15 9. Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einkomponentige strahlen-vernetzende Polyurethanklebstoffe handelt.
10. Verwendung von Kleb- oder Dichtstoff-Formulierungen gemäß Anspruch 8 oder 9 zur Verklebung von Substraten, vorzugsweise unpolaren Substraten.
- 20 11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten um ein Substrat mit einer Oberflächenspannung unter 40 mN/m, bestimmt gemäß DIN 55660-2, handelt.
- 25 12. Beschichtungszusammensetzungen mindestens enthaltend Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
- 30 13. Beschichtungsmittelzusammensetzungen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einkomponentige strahlen-vernetzende Polyurethanbeschichtungen oder Acrylatbeschichtungen handelt.
14. Verwendung von Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 12 oder 13 zur Beschichtung von metallischen Substraten.
- 35 15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen einen Kontaktwinkel $> 90^\circ$, gemessen nach DIN 55660-6, haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/42 C08G63/183 C08G63/12 C08G18/68 C09J175/16
C08G18/81

ADD.

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)

C08G C09J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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	DATABASE WPI Week 201521 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-18186F XP002777364, & JP 2015 048431 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 16 March 2015 (2015-03-16) abstract	1-13
A	-----	14,15
X	DATABASE WPI Week 199808 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-082700 XP002777365, & JP H09 316157 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO) 9 December 1997 (1997-12-09) abstract	1-15
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

18 January 2018

Date of mailing of the international search report

06/02/2018

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

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078632

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2013 220239 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 23 April 2015 (2015-04-23) paragraphs [0001] - [0007], [0022], [0023] - [0025], [0027]; examples A),B1)C1) -----	1-15
A	US 2011/184125 A1 (ZHAO MING [US] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraphs [0001], [0011], [0053], [0054], [0076] example 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/078632

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2015048431 A	16-03-2015	NONE	
JP H09316157 A	09-12-1997	JP 3019294 B2 JP H09316157 A	13-03-2000 09-12-1997
DE 102013220239 A1	23-04-2015	CN 105745241 A DE 102013220239 A1 EP 3055339 A1 JP 2016540063 A KR 20160068854 A TW 201529684 A US 2016251472 A1 WO 2015052038 A1	06-07-2016 23-04-2015 17-08-2016 22-12-2016 15-06-2016 01-08-2015 01-09-2016 16-04-2015
US 2011184125 A1	28-07-2011	BR PI0918455 A2 CN 102159611 A EP 2342251 A1 JP 5583126 B2 JP 2012503057 A KR 20110073457 A TW 201022315 A US 2011184125 A1 WO 2010034699 A1	09-05-2017 17-08-2011 13-07-2011 03-09-2014 02-02-2012 29-06-2011 16-06-2010 28-07-2011 01-04-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/42 C08G18/81	C08G63/183 C08G63/12 C08G18/68 C09J175/16
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 201521 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-18186F XP002777364, & JP 2015 048431 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 16. März 2015 (2015-03-16)	1-13
A	Zusammenfassung -----	14,15
X	DATABASE WPI Week 199808 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-082700 XP002777365, & JP H09 316157 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) Zusammenfassung ----- -/-	1-15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Januar 2018		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/02/2018
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 Neugebauer, Ute

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2013 220239 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 23. April 2015 (2015-04-23) Absätze [0001] - [0007], [0022], [0023] - [0025], [0027]; Beispiele A), B1) C1) -----	1-15
A	US 2011/184125 A1 (ZHAO MING [US] ET AL) 28. Juli 2011 (2011-07-28) Absätze [0001], [0011], [0053], [0054], [0076] Beispiel 1 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/078632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2015048431 A	16-03-2015	KEINE	
JP H09316157 A	09-12-1997	JP 3019294 B2 JP H09316157 A	13-03-2000 09-12-1997
DE 102013220239 A1	23-04-2015	CN 105745241 A DE 102013220239 A1 EP 3055339 A1 JP 2016540063 A KR 20160068854 A TW 201529684 A US 2016251472 A1 WO 2015052038 A1	06-07-2016 23-04-2015 17-08-2016 22-12-2016 15-06-2016 01-08-2015 01-09-2016 16-04-2015
US 2011184125 A1	28-07-2011	BR PI0918455 A2 CN 102159611 A EP 2342251 A1 JP 5583126 B2 JP 2012503057 A KR 20110073457 A TW 201022315 A US 2011184125 A1 WO 2010034699 A1	09-05-2017 17-08-2011 13-07-2011 03-09-2014 02-02-2012 29-06-2011 16-06-2010 28-07-2011 01-04-2010