

(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
21. Juni 2007 (21.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/068596 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 7/02 (2006.01) *C08K 5/5397* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/069111

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2006 (30.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 060232.0
14. Dezember 2005 (14.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TESA AG [DE/DE]; Kst. 9500 - Bf. 645, Quickborn-
strasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜSSIG, Bernhard
[DE/DE]; Eddelsener Weg 31, 21218 Seevetal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Kst. 9500 - Bf. 645,
Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, 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

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

(54) Title: ROLLED STRIP MADE FROM A TPU FILM

(54) Bezeichnung: WICKELBAND AUS EINER TPU-FOLIE

(57) Abstract: The invention relates to a flame-resistant halogen-free rolled strip with a film made from thermoplastic polyurethane characterised in that a flame-retardant agent based on phosphorus is chemically incorporated.

(57) Zusammenfassung: Halogenfreies flammwidriges Wickelband mit einer Folie aus thermoplastischem Polyurethan, dadurch gekennzeichnet, dass ein Flammschutzmittel auf Phosphorbasis chemisch eingebaut ist.



WO 2007/068596 A1

Beschreibung

10

Wickelband aus einer TPU-Folie

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein halogenfreies flammwidriges vorzugsweise farbiges Wickelband, das weiter vorzugsweise eine haftklebrige Beschichtung aufweist und das zum Beispiel zum Umwickeln von Lüftungsleitungen in Klimaanlage, Drähten oder Kabeln eingesetzt wird und das insbesondere für Kabelbäume in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren geeignet ist. Das Wickelband dient dabei zum Bündeln, Isolieren, Markieren oder Schützen.

20

Kabelwickelbänder und Isolierbänder bestehen üblicherweise aus weichgemachter PVC-Folie mit einer einseitigen Haftkleberbeschichtung. Es besteht verstärkt der Wunsch, die Nachteile dieser Produkte wie die Ausdampfung von Weichmachern und der hohe Halogengehalt zu beseitigen.

25

30

Die Weichmacher konventioneller Isolierbänder und Kabelwickelbänder dampfen allmählich aus, was zu einer Gesundheitsbelastung führt, insbesondere ist das üblicherweise verwendete DOP bedenklich. Weiterhin schlagen sich die Dämpfe in Kraftfahrzeugen an den Scheiben nieder, was die Sicht (und damit erheblich die Fahrsicherheit) verschlechtert und vom Fachmann als Fogging (DIN 75201) bezeichnet wird. Bei noch stärkerer Verdampfung durch höhere Temperaturen, zum Beispiel im Motorinnenraum von Fahrzeugen oder bei Isolierbändern in elektrischen Geräten, versprödet das Wickelband durch den entstehenden Weichmacherverlust und die Zersetzung des PVC-Polymers.

Vor dem Hintergrund der Diskussion um Verbrennung von Kunststoffabfällen, zum Beispiel Shredderabfall aus dem Fahrzeugrecycling, besteht der Trend zur Reduktion des Halogengehaltes und damit der Dioxinentstehung. Daher werden die Wandstärken bei den Kabelisolierungen und die Dicken der zum Umwickeln verwendeten Bänder der PVC-Folie reduziert. Die übliche Dicke der PVC-Folien für Wickelbänder beträgt 85 bis 150 µm. Unterhalb von 85 µm treten erhebliche Probleme im Kalandersprozess auf, so dass solche Produkte mit vermindertem PVC-Gehalt kaum verfügbar sind.

Die üblichen Wickelbänder enthalten Stabilisatoren auf Basis giftiger Schwermetalle wie Blei, Cadmium oder Barium.

Stand der Entwicklung zum Bandagieren von Leitungssätzen sind Wickelbänder mit und ohne Klebstoffbeschichtung, die aus einem PVC-Trägermaterial bestehen, das durch Einarbeitung von erheblichen Mengen (30 bis 40 Gew.-%) an Weichmacher flexibel eingestellt ist. Das Trägermaterial ist zumeist einseitig mit einer Selbstklebmasse auf Basis von SBR-Kautschuk beschichtet. In JP 10 001 583 A1, JP 05 250 947 A1, JP 2000 198 895 A1 und JP 2000 200 515 A1 werden typische Weich-PVC-Klebebänder beschrieben. Um eine höhere Flammfestigkeit der Weich-PVC-Materialien zu erreichen, wird üblicherweise, wie zum Beispiel in JP 10 001 583 A1 beschrieben, die stark toxische Verbindung Antimonoxid verwendet.

Es gibt Bemühungen, statt Weich-PVC-Folie Gewebe oder Vliese zu verwenden. Die daraus resultierenden Produkte werden aber in der Praxis nur wenig eingesetzt, da sie relativ teuer sind und sich in der Handhabung (zum Beispiel Handeinreißbarkeit, elastisches Rückstellvermögen) und unter Nutzungsbedingungen (zum Beispiel Beständigkeit gegen Nässe oder Betriebsflüssigkeiten) stark von den gewohnten Produkten unterscheiden, wobei – wie im Folgenden ausgeführt – der Dicke eine besondere Bedeutung zukommt. Derartig dicke Vliese machen die Kabelbäume noch dicker und unflexibler als klassische PVC-Tapes, auch wenn dies sich positiv auf die Schalldämmung auswirkt, was aber nur in einigen Bereichen von Kabelbäumen von Vorteil ist. Vliese sind aber wenig dehnbar und weisen praktisch kein Rückstellvermögen auf. Dies ist von Bedeutung, da dünne Äste von Kabelbäumen so stramm gewickelt sein müssen, dass sie beim Einbau nicht schlaff herunterhängen und sich leicht vor dem Anclipsen und dem Anbau der Stecker positionieren lassen. Ein weiterer Nachteil von Textilklebebändern ist die geringe Durchschlagsspannung von ca. 1 kV, weil nur die Klebstoffschicht isoliert.

Folienbänder hingegen liegen bei über 5 kV, sie sind gut spannungsbeständig. Textile Wickelbänder sind entweder nicht flammfest oder enthalten Halogenverbindungen (in der Regel Bromverbindungen) als Flammenschutzmittel. Beispiele sind aus der DE 200 22 272 U1, der EP 1 123 958 A1, der WO 99/61541 A1 und der US 4,992,331 A1 zu entnehmen.

5

Wickelbänder und Kabelisolierungen aus thermoplastischem Polyester werden versuchsweise zur Herstellung von Kabelbäumen verwendet. Diese weisen erhebliche Mängel bezüglich ihrer Flammbeständigkeit, Flexibilität, Verarbeitbarkeit, Alterungsbeständigkeit oder Kompatibilität zu den Kabelmaterialien auf. Der schwerwiegendste Nachteil von Polyester ist jedoch die erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit, so dass ein Einsatz aus Sicherheitsgründen in Automobilen nicht mehr in Frage kommt. Wickelbänder auf Polyesterbasis sind entweder nicht flammfest oder enthalten Halogenverbindungen als Flammenschutzmittel. Beispiele sind in der DE 100 02 180 A1, der JP 10 149 725 A1, der JP 09 208 906 A1, der JP 05 017 727 A1 und der JP 07 150 126 A1 zu finden.

15

In der Literatur werden auch Wickelbänder aus Polyolefinen beschrieben. Diese sind jedoch leicht entflammbar oder enthalten halogenhaltige Flammenschutzmittel. Darüber hinaus weisen die aus Ethylencopolymeren hergestellten Materialien einen zu geringen Erweichungspunkt auf (sie schmelzen in der Regel schon bei dem Versuch, eine Wärmealterungsbeständigkeit zu prüfen), und im Fall der Verwendung von üblichen Polypropylenpolymeren ist das Material meistens zu unflexibel. Metallhydroxide werden zum Teil zwar verwendet, die Einsatzmengen von 40 bis 100 phr sind aber für ausreichenden Flammenschutz zu gering, das heißt, sie sind nicht nur nicht selbstverlöschend, sondern weisen sogar eine relativ hohe Brandgeschwindigkeit (zum Beispiel über 100 mm/min nach MVSS 302) auf. Folien mit über 100 phr an Flammenschutzmittel sind technisch kaum noch herstellbar. Hinzu kommt dass solche Folien eine geringe Reißfestigkeit aufweisen und sehr steif sind, das heißt, die wesentlichen Verarbeitungseigenschaften eines typischen PVC-Wickelbandes wird verfehlt.

20

25

30

In der WO 00/71634 A1 wird ein Wickelklebeband beschrieben, dessen Folie aus einem Ethylen-Copolymer als Basismaterial besteht. Die Trägerfolie enthält das halogenhaltige Flammenschutzmittel Decabromdiphenyloxid. Die Folie erweicht unterhalb einer Temperatur von 95 °C, die normale Nutzungstemperatur liegt aber oft oberhalb von 100 °C oder kurzzeitig sogar über 130 °C, was bei der Verwendung im Motorinnenraum keine Seltenheit ist.

35

In der WO 97/05206 A1 wird ein halogenfreies Wickelklebeband beschrieben, dessen Trägerfolie aus einem Polymerblend aus Polyethylen niederer Dichte und einem Ethylen/Vinylacetat- oder Ethylen/Acrylat-Copolymer besteht. Als Flammenschutzmittel werden 40 bis 90 phr Aluminiumhydroxid oder Ammoniumpolyphosphat verwendet. Ein erheblicher Nachteil der Trägerfolie ist wiederum die geringe Erweichungstemperatur. Um dem entgegen zu wirken, wird die Verwendung von Silan-Vernetzung beschrieben. Diese Vernetzungsmethode führt aber nur zu sehr ungleichmäßig vernetztem Material, so dass sich in der Praxis kein stabiler Produktionsprozess beziehungsweise gleichmäßige Qualität des Produktes realisieren lässt.

Analoge Probleme der mangelnden Wärmeformbeständigkeit treten bei den in WO 99/35202 A1 und US 5,498,476 A1 beschriebenen Elektroklebebandern auf. Als Trägerfolienmaterial wird ein Blend aus EPDM und EVA in Kombination mit Ethylendiaminphosphat als Flammenschutzmittel beschrieben. Dieses weist wie auch Ammoniumpolyphosphat eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. In Kombination mit EVA tritt zudem eine Versprödung bei Alterung auf. Die Anwendung auf üblichen Kabeln aus Polyolefin und Aluminium- oder Magnesiumhydroxid führt zu schlechter Verträglichkeit. Darüber hinaus ist das Brandverhalten solcher Kabelbäume schlecht, da diese Metallhydroxide mit Phosphorverbindungen wie unten ausgeführt antagonistisch wirken. Die beschriebenen Isolierbänder sind für Kabelbaumwickelbänder zu dick und zu steif.

Versuche, das Dilemma aus zu niedriger Erweichungstemperatur, Flexibilität, Flammwidrigkeit und Halogenfreiheit zu lösen, beschreiben nachfolgende Schriften.

Die EP 0 953 599 A1 beansprucht eine Polymermischung aus LLDPE und EVA für Anwendungen als Kabelisolierungen und als Folienmaterial. Als Flammenschutzmittel wird eine Kombination aus Magnesiumhydroxid mit spezieller Oberfläche und rotem Phosphor beschrieben, die Erweichung bei relativ niedriger Temperatur wird jedoch in Kauf genommen. Die Menge an Magnesiumhydroxid liegt bei 63 phr. Wegen der trotz hohen Füllstoffgehaltes nicht befriedigenden Brandeigenschaften wird roter Phosphor verwendet.

Eine sehr ähnliche Kombination wird in EP 1 097 976 A1 beschrieben. Hier wird allerdings zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit anstatt des LLDPEs ein PP-Poly-

mer verwendet, welches eine höhere Erweichungstemperatur hat. Nachteil ist jedoch die daraus resultierende geringe Flexibilität. Für die Abmischung mit EVA oder EEA wird behauptet, dass die Folie eine hinreichende Flexibilität aufweist. Dem Fachmann ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass diese Polymere zur Verbesserung des Flamm-

5 schutzes mit Polypropylen abgemischt werden. Die beschriebenen Produkte weisen eine Foliendicke von 0,2 mm auf, allein diese Dicke schließt bei gefüllten Polyolefinfolien eine Flexibilität aus, da diese in der 3. Potenz von der Dicke abhängt. Das beschriebene Verfahren der Extrusion ist bei den extrem niedrigen Schmelzindices der verwendeten Poly-

10 olefine, wie dem Fachmann bekannt, auf einer Produktionsanlage kaum durchführbar, erst recht nicht für eine praxisgerechte dünne Folie. Der extrem niedrige Schmelzindex begrenzt den Einsatz auf 50 bis 100 phr Magnesiumhydroxid.

Beide Lösungsansätze bauen auf die bekannte synergistische FlammSchutzwirkung des roten Phosphors mit Magnesiumhydroxid. Die Verwendung von elementarem Phosphor

15 birgt jedoch erhebliche Nachteile und Gefahren. Bei der Verarbeitung wird übel riechendes, selbstentzündliches und hochgiftiges Phosphin freigesetzt. Auch das fertige Wickelband riecht in heißer und feuchter Anwendungsumgebung knoblauchartig. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der Entstehung von sehr dichtem, weißem Rauch im Brandfall. Darüber hinaus sind nur braune bis schwarze Produkte herstellbar,

20 Wickelbänder werden zwecks Farbkennzeichnung jedoch in einem breiten Farbsortiment verwendet.

Die JP 2001 049 208 A1 beschreibt eine öl- und wärmebeständige Folie für ein Klebe-

25 band, bei welcher beide Schichten aus einer Mischung von EVA oder EEA, Peroxidvernetzer, Silanvernetzer, Katalysator für die Silanolkondensation und FlammSchutzmittel (100 phr Magnesiumhydroxid). Diese Folie löst weder das Problem der schlechten Flexibilität einer gefüllten Polypropylenfolie, noch das der hohen Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit.

30 Die WO 03/070848 A1 beschreibt eine Folie aus reaktiven Polypropylen und 40 phr Magnesiumhydroxid. Diese Zusatzmenge reicht zu einer wesentlichen Verbesserung des Brandverhaltens nicht aus.

Die genannten Schriften zum Stand der Technik führen wegen der genannten Nachteile,

35 insbesondere mangelnder Flammwidrigkeit, Flexibilität, Reißfestigkeit und/oder

Wärmebeständigkeit, keine Folien auf, die auch noch die weiteren Anforderungen wie Handeinreißbarkeit, Kompatibilität mit Polyolefinkabelisolierung oder hinreichender Abrollkraft lösen. Darüber hinaus bleiben die Verarbeitbarkeit in Folienherstellprozessen, hoher Fogging-Wert und die Durchschlagsspannungsfestigkeit fraglich. Das Hauptproblem der bekannt gewordenen Erfindungen auf Basis flammfester Trägerfolien aus Polyolefin und Metallhydroxid ist die Unvereinbarkeit der mechanischen Anforderungen mit denen der Flammfestigkeit. Mit weniger als 60 Gew.-% Flammenschutzmittel (Metallhydroxid und gegebenenfalls weiterer Flammenschutzadditive) kann keine Selbstverlöschung erreicht werden und schon ab 40 Gew.-% Flammenschutzmittel sind Flexibilität und Reißfestigkeit auf kaum akzeptabel niedrigem Niveau. Die Kombination Polyolefin und Metallhydroxid führt aufgrund des Wirkungsmechanismus (Kühlung durch endotherme Zersetzung des Metallhydroxids und Erzeugung von Wasserdampf) zwar zu einer Verlangsamung des Verbrennungsprozesses aber nicht zu einer Selbstverlöschung. Dieses System weist auch noch den Nachteil auf, dass es bei der Dehnung im Wickelprozess, teilweise auch schon beim Abrollen des Klebebandes, zu Weißbruch kommt. Diese Bänder sind in der Regel schwarz und der fertige Wickel weist dann eine schwarz-grau gescheckte Oberfläche auf. Bei hohem Füllstoffanteil kann die Zugfestigkeit so gering werden, dass das Band bei Abrollen reißt.

Klebebänder aus Polyurethan (PU) sind bekannt, zum Teil auch mit flammwidriger Ausrüstung. Es handelt sich zumeist um haftklebrig ausgerüstete PU-Schäume sowie um nachfolgend erläuterte Klebebänder auf Folienbasis.

JP 2001 020 178 A1 beschreibt ein doppelseitiges Klebeband für elektromagnetische Abschirmung aus einem Polyestergewebe und einer halogenhaltigen PU-Schicht.

Die JP 2001 288 430 A1 beschreibt ein flammwidriges Klebeband, dessen Träger aus einem Polyurethanharzlösung und Dicyandiamid hergestellt wurde. Die Verwendung einer aus Lösung gegossenen Folie ist nicht nur teuer, sondern entspricht auch nicht den ökologischen Zielen des erfindungsgemäßen Bandes aus einer Folie, welche lösungsmittelfrei durch thermoplastische Verarbeitung hergestellt werden soll. Versuche, Dicyandiamid in thermoplastisches Polyurethan (TPU) einzuarbeiten, sind wegen Zersetzung des TPU während der Compoundierung gescheitert.

Die JP 2003 013 026 A1 und die JP 2004 115 608 A1 beschreiben (Abdeck)klebebänder für den Umgang mit radioaktiven Substanzen, dessen Träger ebenfalls aus Lösung hergestellt wird. Er besteht aus einer Polyurethanharzlösung und Hydrazodicarbonamid. Hydrazodicarbonamid wirkt bei thermoplastischer Verarbeitung durch Zersetzung als
5 Schäumungsmittel und wäre für TPU mit hochschmelzendem Hartblockanteil (das heißt hoher Verarbeitungstemperatur) ungeeignet.

Die JP 62 069 640 A1 beschreibt ein transparentes Klebeband zur Herstellung von Wafer Chips. Der PU-Träger, welcher optional ein Flammenschutzmittel wie zum Beispiel 4,4'-
10 Dichlorohexylmethandiisocyanat enthalten kann, wird aus Lösung hergestellt.

Die DE 203 06 801 U1 beschreibt ein Klebeband aus einer Polyurethanfolie, ohne die Polyurethanzusammensetzung zu spezifizieren. Polyurethanklebebänder sind allerdings schon seit vielen Jahren aus der Praxis bekannt. In dieser Gebrauchsmusterschrift wird
15 beschrieben, dass die Folie auch Additive enthalten kann, genannt werden UV- und Ozonstabilisatoren, Füllstoffe oder Flammenschutzmittel. Für letztere werden Ammoniumpolyphosphat, Antimontrioxid und Aluminiumtrihydrat (ATH) namentlich aufgeführt, aber nicht anhand von Beispielen konkretisiert. Versuche haben ergeben, dass Ammoniumpolyphosphat (APP) Polyurethane bei thermoplastischer Verarbeitung
20 abbaut, was den Fachmann nicht überrascht, da APP hygroskopisch ist und daher einen hydrolytischen Abbau verursachen kann. Darüber hinaus wird aufgrund der Acidität des APPs die Hydrolyse zusätzlich noch katalysiert. APP bewirkt als stark ionogenes Salz auch schlechte elektrische Eigenschaften, wie es von der Verwendung in anderen Materialien zum Beispiel für Drahtisierungscompounds bekannt ist. Das
25 erfindungsgemäße Wickelband soll jedoch auch gut isolierende Eigenschaften aufweisen. Wie dem Fachmann weiterhin bekannt ist, wirkt Antimontrioxid nur in Kombination mit Halogenen und macht daher in TPU allein keinen Sinn. Dem Fachmann ist auch bekannt, dass ATH als Flammenschutzmittel nur für PE und EVA in Frage kommt, da es eine niedrige Zersetzungstemperatur aufweist, aber nicht für Polypropylen und
30 daher erst recht nicht für TPU mit noch höherer Verarbeitungstemperatur.

Die EP 1 108 768 A1 beschreibt ein ausschließlich farbloses Klebeband mit TPU-Träger für die Überklebung von Fugen in Flugzeugen. Das erfindungsgemäße Klebeband ist jedoch für Wickelanwendungen, insbesondere von Drahtbündeln in Fahrzeugen,
35 bestimmt. In der Praxis sind solche Wickelbänder schwarz, seltener farbig eingefärbt und

praktisch nie farblos. Das in der Schrift beanspruchte Klebeband ist zusätzlich auf einen transparenten Haftkleber aus Polyurethan beschränkt, das erfindungsgemäße Wickelband muss jedoch eine hinreichende Abrollkraft beziehungsweise Klebkraft auf der Rückseite aufweisen, um in leicht gedehntem Zustand auf den zu umwickelnden Gegenstand appliziert zu werden. Für diesen Zweck sind jedoch im Wesentlichen Klebmassen aus Polyacrylat, Natur- oder Synthesekautschuk geeignet. Das beanspruchte Klebeband muss eine Dicke von mindestens 9 mil aufweisen, das heißt die Folie eine Mindestdicke von 8 mil (0,2 mm), um die Boeing-Norm BSS 7230 F2 zu erfüllen. Das in der Schrift beanspruchte Klebeband enthält zudem bromhaltige Flammschutzmittel, das erfindungsgemäße ist jedoch halogenfrei.

Die JP 2005 264 112 A beschreibt ein Klebeband mit einem Träger bestehend aus Copolyamid als Hauptkomponente und Nebenkomponten. Letztere sind Polyurethan und Stickstoffverbindungen. Die Schrift lehrt, dass der Zusatz von Polyurethan die Flexibilität einer reinen Polyamidfolie verbessert, aber in größeren Mengen die Kratzfestigkeit stark herabsetzt, daher soll der Anteil an Polyamid bei 40 bis 90 Teilen liegen. Als Flammschutzmittel werden Hydrazodicarbonamid, Mono-, Di-, Tricyanoethylcyanurat, Melamincyanurat und Dicyandiamid erwähnt. Bevorzugt wird eine Kombination aus Hydrazodicarbonamid und Melamincyanurat. Letzteres hat sich als Flammschutzmittel für Polyamide bewährt (siehe zum Beispiel JP 11 349 809 A1), Hydrazodicarbonamid hingegen ist aus oben genannten Gründen für thermoplastische Verarbeitung eigentlich ungeeignet. Die Schrift beschreibt jedoch eine Verarbeitungstemperatur von nur 150 bis 160 °C, so dass eine Verarbeitung bei Compounds mit niedriger Erweichungstemperatur realistisch erscheint. Der Grund hierfür liegt in den niedrigen Schmelztemperaturen der gewählten Rohstoffe, für das Polyurethan werden 60 bis 120 °C und für das Polyamid 100 bis 180 °C erwähnt, in den Beispielen wird ein Polyamid mit 133 °C Erweichungspunkt verwandt. Die Folie für das erfindungsgemäße Wickelband soll jedoch eine möglichst hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen, das heißt eine Kurzzeithitzeständigkeit bei 170 °C und eine Wärmebeständigkeit bei 140 °C, daher wird ein TPU mit deutlich höherem Erweichungspunkt benötigt, als die in der Schrift erwähnten TPUs zur Modifizierung der Polyamidfolie. Auch aufgrund der gewünschten Festigkeit und Moduli sollten für das erfindungsgemäße Wickelband TPU-Rohstoffe mit relativ hochschmelzendem Hartblockanteil eingesetzt werden, woraus Verarbeitungstemperaturen von 200 °C und mehr resultieren. Zu der in der Schrift genannten Polyamidfolie wird erwähnt, dass sie

sich schon ab 180 °C nicht mehr verarbeiten lässt. Die Folie weist eine Dicke von 0,2 mm auf. Das beschriebene Klebeband ist phosphorfrei.

Die Folie für das erfindungsgemäße Wickelband wäre mit der in der Schrift genannten bevorzugten Kombination aus Hydrazodicarbonamid und Melamincyanurat wegen der Zersetzung bei hohen Temperaturen, die für die Verarbeitung von TPU mit dem
5 hochschmelzenden Hartblöcken beziehungsweise großer Shore-Härte erforderlich ist, nicht herstellbar.

Weiterhin sind Klebebänder mit Trägern aus vernetztem nicht-thermoplastischem Polyurethan bekannt geworden. Die US 5,807,637 A beschreibt ein Klebeband mit einer Haftklebe- und einer Siegelschicht, die zugrunde liegende Folie enthält als Füllstoff Calciumcarbonat und ist daher nicht flammfest. Die US 6,129,983 A beschreibt ein
10 analoges Produkt jedoch mit zwei haftklebrigen Schichten.

Die EP 1 101 807 A1 erwähnt ein Maskenklebeband mit einem Verbundträger aus vernetztem Polyurethan und Polyester. Die PU-Schicht kann mit Füllstoffen modifiziert sein, Flammenschutzmittel sind nicht erwähnt.
15

Die genannten Klebebandträger werden durch In-Line-Dosierung und Mischung von Polyol, Isocyanat und Katalysator auf einen Hilfsträger hergestellt. Der Vorteil liegt in geringen Rohstoffkosten im Vergleich zu TPU, jedoch ist das Verfahren sehr schwierig in der Praxis zu realisieren. Da die Träger vernetzt sind, ist auch ein thermoplastisches Recycling nicht möglich. Der wesentliche Nachteil der in den Schriften genannten Erfindungsgegenstände ist jedoch die fehlende Eignung für Wickelbänder, da sie weder
20 Flammfestigkeit noch eine hinreichende Zugfestigkeit, welche sich bei TPU aus der physikalische Vernetzung über die Hartblöcke ergibt, aufweisen.

Die EP 1 469 052 A1 und die EP 1 469 024 A1 beschreiben Klebebänder mit vernetzten Polyurethanen als Haftkleber auf beliebigen Trägern, jedoch nicht TPU-Folien.
25

Die US 5,858,495 A1 beschreibt ein sehr dickes nachleuchtendes Klebeband, dessen Träger durch Polymerisation einer Mischung eines Polyester- oder Polyurethanacrylats und einem nachleuchtenden Pigment hergestellt wird. Dieses Material ist von der chemischen Struktur her kein TPU, sondern ein sehr hartes urethangruppenhaltiges
30 hartes Polymerisat.

Die Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden einer Lösung für ein Wickelband, welches die Vorteile der Halogenfreiheit, Flammwidrigkeit, Wärmebeständigkeit, Abriebfestigkeit, und den mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Flexibilität von PVC-Wickelbändern mit der Halogenfreiheit von textilen nichtflammfesten Wickelbändern verbindet und darüber hinaus eine überlegene Wärmealterungsbeständigkeit aufweist, wobei eine großtechnische Produzierbarkeit der Folie sichergestellt sein soll und eine hohe Durchschlagsspannungsfestigkeit bei einigen Anwendungen notwendig ist. Durch das Fehlen von Schwermetallstabilisatoren und Phthalatweichmachern sollen die Wickelbänder arbeitshygienisch und ökologisch vorteilhaft sein. Der vollständige oder weitgehende Verzicht auf Weichmacher, insbesondere auf DOP, ist erwünscht, um hohe Fogging-Werte zu erreichen und die Folgen von Weichmacherwanderung in die Klebmasse wie Teleskopieren oder Kantenklebrigkeit zu vermeiden.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, derartige Wickelbänder zur Verfügung zu stellen, welche ein besonders sicheres und schnelles Umwickeln, insbesondere von Drähten und Kabeln zum Markieren, Schützen, Isolieren, Abdichten oder Bündeln ermöglichen, wobei die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht in dem bisherigen Umfang auftreten.

Es besteht sodann die Aufgabe, thermoplastisch hergestellte Folien mit Additivkombinationen zu finden, welche die Wärmebeständigkeit von PVC nicht nur erreichen, sondern sogar übertreffen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Wickelband, wie es im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Fortbildungen des Erfindungsgegenstandes sowie Verwendungen des erfindungsgemäßen Wickelbandes.

Demgemäß betrifft die Erfindung ein halogenfreies flammwidriges Wickelband mit einer Folie aus thermoplastischem Polyurethan, in das ein Flammschutzmittel auf Phosphorbasis chemisch eingebaut ist.

In einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform ist zumindest auf einer Seite der Trägerfolie eine Klebmasse, insbesondere eine Haftklebmasse aufgebracht.

Für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar ist das thermoplastische Polyurethan mit eingebautem Flammschutzmittel auf Phosphorbasis, das den Träger für das Band bildet, wie folgt herstellbar.

5

Das Polyurethan wird gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren (E) durch Umsetzung eines NCO-gruppenhaltigen Prepolymeren aus

A) wenigstens einem organischen Diisocyanat und

10

B) wenigstens einem Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 450 bis 10000 Dalton mit

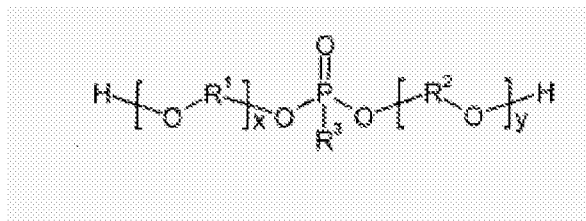
15

C) wenigstens einem niedermolekularen Polyol oder Polyamin mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 60 bis 400 Dalton als Kettenverlängerer und

20

D) mindestens einer organischen phosphorhaltigen Verbindung auf Basis Phosphonat und/oder Phosphinoxid mit im Mittel mindestens 1,5 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 60 bis 10000 Dalton in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das TPU, welches die folgende Strukturformel aufweist

25



(Formel 1)

30

mit

R^1, R^2 verzweigte oder unverzweigte Alkylenreste mit 1 bis 24 C-Atomen,

substituierte oder nicht-substituierte Arylenreste mit 6 bis 20 C-
Atomen,

substituierte oder nicht-substituierte Aralkylenreste mit 6 bis 30 C-
Atomen,

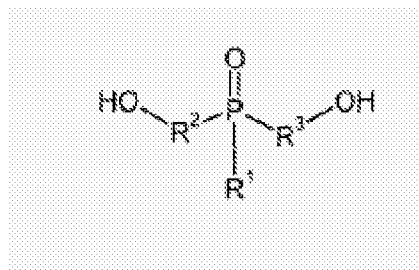
5 substituierte oder nicht-substituierte Alkarylenreste mit 6 bis 30 C-
Atomen,

wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können,

10 R^3 H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

x, y = 1 bis 50

15 oder welches die folgende Strukturformel aufweist



(Formel 2)

mit

20 R^1 H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

25 R^2, R^3 verzweigte oder unverzweigte Alkylenreste mit 1 bis 24 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Arylenreste mit 6 bis
20 C-Atomen,
substituierte oder nicht-substituierte Aralkylenreste mit 6 bis 30 C-
Atomen,

substituierte oder nicht-substituierte Alkarylenreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

5 gegebenenfalls unter Verwendung von

F) mindestens einem weiteren halogenfreien Flammenschutzmittel, welches keine
zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome enthält und ein zahlenmittleres
Molekulargewicht M_n von 60 bis 10000 aufweist, in einer Menge von 0 bis 70
10 Gew.-%, bezogen auf das TPU,

und/oder

G) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge TPU, weiterer Hilfs- und
15 Zusatzstoffe,

wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der
Äquivalenzverhältnisse der Isocyanatgruppen aus (A) und der Summe der
zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome der Verbindungen (B), (C) und (D)) 85 bis 120
20 beträgt,

hergestellt.

Das Polyurethan wird zur Folie ausgeformt und vorzugsweise zumindest einseitig mit
25 einer Klebmasse beschichtet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Komponenten (B) und (C)
von Komponente (D) verschieden.

30 Als organische Diisocyanate (A) können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische,
aromatische und heterocyclische Diisocyanate oder beliebige Gemische dieser
Diisocyanate verwendet werden (vergleiche HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen
Chemie", Band E 20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New

York 1987, Seiten 1587 bis 1593 oder Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136).

Im Einzelnen seien beispielhaft genannt:

- 5 aliphatische Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat; cycloaliphatische Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexandiisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 2,2'-
10 Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische; außerdem aromatische Diisocyanate wie 2,4-Toluyldiisocyanat, Gemische aus 2,4-Toluyldiisocyanat und 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemische aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte
15 flüssige 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatgehalt von mehr als 96
20 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat.

Die genannten Diisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Sie können auch zusammen mit bis zu 15 mol-% (berechnet
25 auf Gesamt-Diisocyanat) eines Polyisocyanates verwendet werden.

Es darf aber höchstens soviel Polyisocyanat zugesetzt werden, dass ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht.

Beispiele für Polyisocyanate sind Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat und Polyphenyl-
30 polymethylenpolyisocyanate.

Das besonders bevorzugte Isocyanat ist 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

Zerewitinoffaktive Polyole (B), die bei den erfindungsgemäßen Produkten eingesetzt werden, sind solche mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 450 bis 10000 Dalton. Produktionsbedingt enthalten diese oft kleine Mengen an nichtlinearen Verbindungen. Häufig spricht man daher auch von „im Wesentlichen linearen Polyolen“. Bevorzugt sind Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-Diole oder Gemische aus diesen.

Eingeschlossen sind neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen insbesondere zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche mit zahlenmittleren Molekulargewichten M_n von 450 bis 6000 Dalton, besonders bevorzugt solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 600 bis 4500 Dalton zum Beispiel Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyesteramide.

Geeignete Polyether-Diole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt.

Als Alkylenoxide seien zum Beispiel genannt:

Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid.

Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht:

Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyldiethanolamin und Diole wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im Wesentlichen linearen Polyether-Diole besitzen vorzugsweise zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 450 bis 6000 Dalton. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure oder aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, zum Beispiel in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Propandiol oder Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solche mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen wie 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von omega-Hydroxycarbonsäuren wie omega-Hydroxycapronsäure oder Polymerisationsprodukte von Lactonen zum Beispiel gegebenenfalls substituierten omega-Caprolactonen. Als Polyester-Diole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiolpolyadipate, Ethandiol-1,4-butandiolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiolpolyadipate und Polycaprolactone. Die Polyester-Diole besitzen zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 450 bis 10000 Dalton und können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Das bevorzugte Diol ist ein hydroxylgruppenhaltiges Polymerisationsprodukt des Tetrahydrofurans, da solche TPUs relativ stabil gegen Hydrolyse, mikrobiellem Abbau und Oxidation sind.

Zerewitinoffaktive Polyole (C) sind so genannte Kettenverlängerungsmittel und besitzen im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoffaktive Wasserstoffatome und haben ein Molekulargewicht von 60 bis 400 Dalton. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder

Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen solche mit zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen.

Als Kettenverlängerungsmittel werden vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt wie zum Beispiel Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zum Beispiel Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, zum Beispiel 1,4-Di(beta-hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxylierte Bisphenole zum Beispiel 1,4-Di(beta-hydroxyethyl)-bisphenol A, (cyclo)aliphatische Diamine wie Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-Dimethylethylendiamin und aromatische Diamine wie 2,4-Toluyldiamin, 2,6-Toluyldiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluyldiamin oder 3,5-Diethyl-2,6-toluyldiamin oder primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Di(beta-hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,4-Di(beta-hydroxyethyl)-bisphenol A verwendet. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden.

Das bevorzugte Kettenverlängerungsmittel ist 1,4-Butandiol.

Die Kombination von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit 1,4-Butandiol liefert Hartblöcke mit hinreichend hoher Beständigkeit gegen Schmelzen der Proben bei Temperaturbelastung.

Gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen können in Anteilen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf TPU, als so genannte Kettenabbrecher eingesetzt werden. Geeignet sind zum Beispiel Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin oder Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, Stearylalkohol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol und Ethylenglykolmonomethylether.

Die Flammenschutzmittel (D) besitzen im Mittel mindestens 1,5 und höchstens 3,0, bevorzugt 1,8 bis 2,5, besonders bevorzugt 2 zerewitinoffaktive Wasserstoffatome. Diese zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome basieren bevorzugt auf Alkohol oder Amin. Die

5 Flammenschutzmittel (D) haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 60 bis 10000 Dalton, bevorzugt 100 bis 5000 Dalton, besonders bevorzugt 100 bis 1000 Dalton. Die Flammenschutzmittel (D) basieren auf Phosphonat und/oder Phosphinoxid. Als Phosphonat werden Verbindungen der allgemeinen Formel 1 eingesetzt (siehe oben). Als Phosphinoxid werden Verbindungen der allgemeinen Formel 2 eingesetzt (siehe oben).

10 Die Flammenschutzmittel (D) kommen vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge TPU zum Einsatz.

Als optionales zusätzliches halogenfreies Flammenschutzmittel (F) können die aus dem

15 Stand der Technik bekannten halogenfreien Flammenschutzmitteln eingesetzt werden. Davon sind nur wenige bekannt, da Polyurethane in der Praxis weitestgehend mit brom- oder chlorhaltigen Flammenschutzmitteln ausgerüstet werden. Zu den halogenfreien gehören spezielle Graphite, Ammoniumpolyphosphat, Aluminiumhydroxid, Melamin-cyanurat, Melamin, Phosphorsäure- und Phosphonsäureester wie zum Beispiel

20 Diphenylkresylphosphat. Wegen der resultierenden mechanischen und elektrischen Daten und der Alterungsstabilität werden organische Phosphor- und Stickstoffverbindungen bevorzugt. Einige können die Transparenz wie anorganische Flammenschutzmittel verschlechtern. Es ist zwar nicht das vorrangige Ziel, transparente Wickelbänder zu generieren, die Möglichkeit einer farblosen Folie weist aber den Vorteil auf, dass das

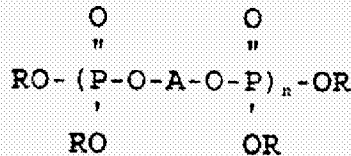
25 Wickelband in unterschiedlichen Farben durch farbigen Primer (beziehungsweise Bedruckung) oder farbige Haftklebmassen mit hoher Flexibilität im Prozess hergestellt werden können. Phosphor- und Phosphonsäureester verhalten sich diesbezüglich günstig und werden daher bevorzugt. Als alleiniges Flammenschutzmittel werden aber recht hohe Mengen zur Erreichung der Flammwidrigkeit benötigt, die die Kraft bei und 50 %

30 Dehnung zu weit herabsetzen können und/oder durch Weichmacherwanderung und/oder Ausschwitzen klebtechnische Probleme oder Fogging erzeugen. Dadurch dass eine organische Phosphorverbindung in der Folie des erfindungsgemäßen Wickelbandes eingebaut ist, können diese Probleme vermieden werden. Organische Phosphorverbindungen wie Phosphorsäureester, welche bei thermoplastischer

35 Verarbeitung schmelzen, können im Gegensatz zu Flammenschutzmitteln in Form von

Füllstoffen keine Löcher in den Folien erzeugen, die die Durchschlagsspannung herabsetzen.

Besonders bevorzugt sind Hydrocarbyl (dihydrocarbylphosphate) der allgemeinen Formel



5

wobei R bevorzugt eine Arylgruppe (zum Beispiel Phenyl, Kresyl), A eine verbindende Gruppe wie Arylen (zum Beispiel Phenylen), Biarylen (zum Beispiel Biphenyl), zwei Arylengruppen welche durch eine weitere Gruppe wie -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂- oder -CO- verbunden sind, oder Alkylen (zum Beispiel Neopentyl) ist und n zwischen 1 und 10 liegt. Derartige Verbindungen werden großtechnisch aus Phosphorsäure oder Phosphoroxotrichlorid und Diphenolen wie Resorcin oder Bisphenol A (welche dann die Gruppe A bilden) und Monophenolen wie Phenol und Kresol (welche dann die Gruppe R bilden) hergestellt. Bevorzugt werden Phosphorsäure-1,3-phenylen-tetraphenylester und Phosphorsäure-1,3-Phenylen-tetraphenylester-Oligomere sowie Bisphenol A bis-

15

Ganz besonders bevorzugt werden Phosphorsäure- und Phosphonsäurederivate, welche bei Hydrolyse weder Phenol noch Kresol freisetzen, Beispiele hierfür sind Trixylylphosphat, Butylierte Triphenylphosphate (zum Beispiel Fyrquel™ EHC-S), Phosphorsäure-1,3-Phenylen-tetraphenylester und Salze von Phosphonsäuren wie Natrium-, Magnesium-, Zink- oder Aluminiumsalze der Propan- oder Phenylphosphonsäure (Benzolphosphonsäure).

20

25

Die relativen Mengen der Verbindungen (B), (C) und (D) werden bevorzugt so gewählt, dass das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen in (A) zu der Summe der zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome in (B), (C) und (D) 0,85:1 bis 1,2:1 beträgt, bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1.

30

Die erfindungsgemäß verwandten thermoplastischen Polyurethane können als Hilfs- und Zusatzstoffe (G) vorzugsweise bis zu maximal 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Typische Hilfs- und Zusatzstoffe sind Nucleierungsmittel, Gleitmittel wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide, Fettsäureesteramide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Hydrolysestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Weichmacher wie Adipate, Sebacate und Alkylsulfonsäureester, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe und deren Mischungen und Verstärkungsmittel wie

faserartige Materialien.
Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 beziehungsweise 1964, dem Taschenbuch für Kunststoff Additive von R. Gächter und H. Müller (Hanser Verlag München 1990) oder der DE 29 01 774 A1 zu entnehmen.

Die im Folgenden gemachten Angaben in phr bedeuten Gewichtsteile der betreffenden Komponente bezogen auf 100 Gewichtsteile aller Polymerkomponenten der Folie.

Die erfindungsgemäß verwendete Folie enthält vorzugsweise mindestens 1 phr und insbesondere mindestens 2 phr Stabilisatoren gegen Oxidation und/oder Hydrolyse. Beispiele für sind Antioxidantien auf phenolischer oder aminischer Basis und sekundäre Antioxidantien auf Schwefel- oder Phosphorbasis. Die erfindungsgemäßen Wickelbänder enthalten vorzugsweise einer Kombination aus primären und sekundären Antioxidant, wobei die primäre und sekundäre Antioxidantfunktion in verschiedenen Molekülen vorliegen oder in einem Molekül vereinigt sein kann. Bei den aufgeführten Mengenangaben sind optionale Stabilisatoren wie Metalldesaktivatoren oder Lichtschutzmittel nicht eingerechnet.

Die Menge an sekundärem Antioxidant beträgt vorzugsweise mindestens 0,5 phr, insbesondere mindestens 1 phr.

Zur Vermeidung der Verwendung umständlicher IUPAC-Bezeichnungen werden nachfolgend einige Substanzen mit ihrer CAS-Nr. charakterisiert.

Stabilisatoren für PVC-Produkte lassen sich nicht auf TPU übertragen. Sekundäre Antioxidantien bauen Peroxide ab und werden daher bei Dienelastomeren als Teil von Alterungsschutzpaketen verwendet. Überraschend wurde gefunden, dass eine Kombination von primären Antioxidantien (zum Beispiel sterisch gehinderten Phenolen oder C-Radikalfängern wie CAS 181314-48-7) und sekundären Antioxidantien (zum Beispiel Schwefelverbindungen, Phosphiten oder sterisch gehinderten Aminen), wobei die beiden Funktionen auch in einem Molekül vereinigt sein können, die Aufgabe auch bei dienfreien TPU löst. Vor allem wird die Kombination von primärem Antioxidant, vorzugsweise sterisch gehinderten Phenolen mit einem Molekulargewicht von mehr als 500 g/mol (vorzugsweise > 700 g/mol), mit einem phosphitischen sekundären Antioxidant (vorzugsweise mit einem Molekulargewicht > 600 g/mol) bevorzugt.

Insbesondere ist die Kombination aus einem wenig flüchtigen primären phenolischen Antioxidants und jeweils einem sekundären Antioxidants aus der Klasse der Schwefelverbindungen (bevorzugt mit einem Molekulargewicht von mehr als 400 g/mol, insbesondere > 500 g/mol) und aus der Klasse der Phosphite geeignet, wobei die phenolische, die schwefelhaltige und die phosphitische Funktionen nicht in drei verschiedenen Molekülen vorliegen müssen, sondern auch mehr als eine Funktion in einem Molekül vereinigt sein kann.

Beispiele:

- Phenolische Funktion:

CAS 6683-19-8 , 2082-79-3, 1709-70-2, 36443-68-2, 1709-70-2, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 31851-03-3, 991-84-4

- Schwefelhaltige Funktion:

CAS 693-36-7, 123-28-4, 16545-54-3, 2500-88-1, 16545-34-3, 29598-76-3

- Phosphitische Funktion:

CAS 31570-04-4, 26741-53-7, 80693-00-1, 140221-14-3, 119345-01-6, 3806-34-6, 80410-33-9, 14650-60-8, 161717-32-4

- Phenolische und schwefelhaltige Funktion:

CAS 41484-35-9, 90-66-4, 110553-27-0, 96-96-5, 41484

- Phenolische und aminische Funktion:

CAS 991-84-4, 633843-89-0

5

- Aminische Funktion:

CAS 52829-07-9, 411556-26-7, 129757-67-1, 71878-19-8, 65447-77-0

- 10 Die Kombination von CAS 6683-19-8 (zum Beispiel Irganox 1010) mit Thiopropionsäure-
 ester CAS 693-36-7 (Irganox PS 802) oder 123-28-4 (Irganox PS 800) mit CAS 31570-
 04-4 (Irgafos 168) ist besonders bevorzugt. Bevorzugt ist des Weiteren eine Kombination,
 bei welcher der Anteil an sekundärem Antioxidant den des primären übersteigt. Zusätz-
 15 lich können noch Metalldeaktivatoren zur Komplexbildung von Schwermetallspuren, wel-
 che die Alterung katalytisch beschleunigen können, zugefügt werden. Beispiele sind CAS
 32687-78-8, 70331-94-1, 6629-10-3, Ethylendiamintetraessigsäure, N,N'-di-salicyliden-
 1,2-diaminopropan, 3-(N-salicyl)-amino-1,2,4-triazol (Palmarole ADK STAB CDA-1),
 N,N'-bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyl]hydrazid (Palmarole MDA.P.10)
 oder 2,2'-oxamido-bis-[ethyl-3-(tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (Palmarole
 20 MDA.P.11.).

- Die Auswahl der genannten Alterungsschutzmittel hat besondere Bedeutung für die
 erfindungsgemäße Wickelfolie, da mit phenolischen Antioxidantien allein oder selbst in
 Kombination mit schwefelhaltigen Costabilisatoren nicht immer praxisgerechte Produkte
 25 erreicht werden können. Bei der Kalanderverarbeitung, bei der auf den Walzen ein relativ
 lang andauernder Zutritt von Luftsauerstoff unvermeidlich ist, stellt sich die
 Mitverwendung von Phosphitstabilisatoren als besonders geeignet für eine ausreichende
 Wärmealterungsstabilität des Produktes heraus. Selbst bei Extrusionsverarbeitung macht
 sich der Zusatz von Phosphiten bei der Alterungsprüfung des Produktes noch positiv
 30 bemerkbar. Für den Phosphitstabilisator wird eine Menge von mindestens 0,1,
 vorzugsweise mindestens 0,3 phr bevorzugt.

- Als Hydrolyseschutzmittel (G) können zum Beispiel monomere oder polymere
 Carbodiimide, Oxazoline oder reaktive Polyharnstoffe eingesetzt werden. Bevorzugt wird
 35 ein polymeres Carbodiimid auf Basis aromatischer Isocyanate. Zur Herstellung und

Struktur solcher Carbodimide siehe US 2,941,956 A, JP 04 733 279 A, J. Org. Chem., 28, 2069 bis 2075 (1963); Chemical Review, Vol. 81, No. 4, pp. 619 bis 621 (1981). Die bevorzugte Menge liegt bei 0,5 bis 3 phr.

5

Weitere polymere Zusätze, die in das TPU eingearbeitet werden können, sind Thermoplaste wie Polyethylene, Ethylen/Vinylacetatcopolymere, Polypropylen-homopolymere oder -copolymere. Auch synthetische Elastomere wie hydrierte Styrol-Dien-Copolymere oder thermoplastische Polyurethane ohne eingebautes

10 Flammenschutzmittel oder nicht schmelzbare Polymere wie EVA-Dispersionspulver oder Impact Modifier (zum Beispiel Acrylatelastomerteilchen mit einer Hülle aus PAN oder PMMA) können verwendet werden. Vorzugsweise werden keine hydrolyseempfindlichen polymeren Zusätze mit Ester- oder Amidgruppen in der Polymerhauptkette mitverwandt.

15

Geeignete erfindungsgemäße Katalysatoren (E) sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine wie zum Beispiel Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, Diazabicyclo[2,2,2]octan und ähnliche sowie

20 insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen oder Zinnverbindungen wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere

25 Titansäureester, Eisen- und Zinnverbindungen. Die Gesamtmenge an Katalysatoren in den erfindungsgemäßen TPU beträgt in der Regel etwa 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU.

30 Das erfindungsgemäß verwandte TPU kann kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt worden sein. Die bekanntesten Herstellverfahren sind das Bandverfahren (GB 1 057 018 A) und das Extruderverfahren (DE 19 64 834 A1). Der Aufbau des TPU kann entweder schrittweise (Prepolymerdosierverfahren) oder durch die gleichzeitige Reaktion aller Komponenten in einer Stufe (one-shot-Dosierverfahren) erfolgen. Vorzugsweise

werden die einbaufähigen phosphorhaltigen Verbindungen im Prepolymerverfahren in das TPU eingebaut.

Die Zugabe der Flammenschutzmittel (F) und/oder der Hilfsstoffe (G) kann jeweils vor,
5 während oder nach der Polyurethanreaktion erfolgen.

Die vorliegende Erfindung hat hauptsächlich die Abwesenheit von Halogenen bei hoher Flammfestigkeit, Reißfestigkeit und Flexibilität zum Ziel. Wie ausgeführt steigen die thermischen Anforderungen der Anwendung, so dass zusätzlich eine erhöhte
10 Beständigkeit gegenüber konventionellen PVC-Wickelbändern oder den in Entwicklung befindlichen PVC-freien Folienwickelbändern auf Polyolefinbasis erreicht werden soll. Daher werden die Eigenschaften der vorliegenden Erfindung diesbezüglich im Folgenden ausführlich beschrieben.

15 Das erfindungsgemäße Produkt ist halogenfrei in dem Sinne, dass der Halogenhalt der Rohstoffe so niedrig ist, dass er für die Flammwidrigkeit keine Rolle spielt. Halogene in Spuren Mengen, wie sie durch Verunreinigungen, Prozessadditive (Fluorelastomer) oder als Rückstände von Katalysatoren auftreten könnten, bleiben unberücksichtigt.

20 Der Verzicht auf Halogene zieht normalerweise die Eigenschaft der leichten Brennbarkeit nach sich, was den Sicherheitserfordernissen in elektrischen Anwendungen wie Haushaltsgeräten, Gebäuden oder Fahrzeugen nicht entspricht. Das erfindungsgemäße Wickelband weist selbstverlöschende Eigenschaften auf, wobei die bevorzugten Ausführungsformen des Wickelbandes in Brandtesten nach FMVSS 302 (waagerechte
25 Probe) und/oder ASTM D 568 (senkrechte Probe) genannten Prüfbedingungen von selbst verlöschen.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Folie liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 180 µm, bevorzugt 50 bis 150 µm, insbesondere 55 bis 100 µm. Somit werden eine
30 ausreichende Anschmiegsamkeit beim Wickeln, eine gute Handeinreißbarkeit und annehmbare Kosten erzielt.

Das erfindungsgemäße Wickelband weist eine entsprechende Dicke erhöht um die Dicke der gegebenenfalls vorhandenen Haftklebebeschichtung auf. Die Oberfläche kann strukturiert oder glatt sein. Vorzugsweise ist die Oberfläche leicht matt eingestellt. Dies
35 kann durch Verwendung eines Füllstoffs mit einer hinreichend hohen Teilchengröße oder

durch eine Walze (zum Beispiel Prägewalze am Kalandertisch oder mattierte Chillroll oder Prägewalze bei der Extrusion) erreicht werden.

Die erfindungsgemäße Trägerfolie ist im Wesentlichen frei von flüchtigen Weichmachern wie zum Beispiel DOP oder DINP und hat daher ein ausgezeichnetes Brandverhalten und geringe Emission (Weichmacherausdampfung, Fogging). Der Fogging-Wert liegt vorzugsweise über 90 %. Die Folie enthält vorzugsweise 0 bis 5 phr phosphorfreie Weichmacher, insbesondere überhaupt keine phosphorfreie Weichmacher. Sie enthält vorzugsweise 0 bis 10 phr phosphorhaltige Weichmacher als Flammschutzmittel und insbesondere überhaupt keine phosphorhaltigen Weichmacher.

Das erfindungsgemäße verwendete Wickelband ist vorzugsweise gefärbt (schwarz, weiß oder bunt), wobei die Trägerfolie und/oder eine weitere Schicht wie zum Beispiel die Klebmasse eingefärbt sind. Die verwendeten Pigmente sind vorzugsweise frei von giftigen Schwermetallen wie zum Beispiel auf Basis Blei, Cadmium oder Chrom.

Das erfindungsgemäße Wickelband weist in Längsrichtung eine Kraft bei 10 %-Dehnung von 2 bis 20 N/cm auf, vorzugsweise von 4 bis 11 N/cm, und bei 50 %-Dehnung eine Kraft von 3 bis 25 N/cm, vorzugsweise von 6 bis 17 N/cm.

Die 10%-Kraft ist ein Maß für die Steifigkeit der Folie, und die 50 %-Kraft ist ein Maß für die Anschmiegsamkeit beim Wickeln bei starker Deformation durch hohe Wickelspannung. Die 50 %-Kraft darf aber auch nicht zu niedrig liegen, weil sonst in der Regel die Reißfestigkeit zu gering ist.

Die Reißkraft (Bruchkraft) der Trägerfolie liegt bei mindestens 10 N/cm, vorzugsweise mindestens 20 N/cm.

Da TPUs sehr zäh sein können, sind gegebenenfalls Maßnahmen zur Verbesserung der Handeinreißbarkeit des Wickelbandes erforderlich wie zum Beispiel Abmischung mit Füllstoffen, unverträglichen thermoplastischen oder nicht schmelzbaren Polymeren, durch rau geschnittene Seitenkanten, die bei mikroskopischer Betrachtung Risse in der Folie ausbilden, die dann offenbar ein Weiterreißen begünstigen, oder durch mit nachträglich zum Beispiel durch Anstanzen angebrachten Einkerbungen versehenen Seitenkanten. Raue Schnittkanten können insbesondere durch die Anwendung eines

Quetschschnitts mit stumpfen oder definiert gezackten rotierenden Messern auf Ballenware (Jumbos, Rollen in großer Länge) oder durch einen Abstecherschnitt mit feststehenden Klingen oder rotierenden Messern von Stangenware (Rollen in Produktionsbreite und verkaufsüblicher Länge) erzeugt werden. Die Bruchdehnung kann durch einen geeigneten Schliff der Klingen und Messer eingestellt werden. Bevorzugt ist die Ausführung der Herstellung von Stangenware mit Abstecherschnitt mit stumpfen feststehenden Klingen. Durch starkes Abkühlen der Stangen vor dem Schneiden kann die Rissbildung beim Schneidprozess noch verbessert werden.

Voraussetzungen für eine ausreichende Wärmebeständigkeit und Kurzzeithitzeständigkeit sind ein hinreichender Kristallitschmelzpunkt des TPU (vorzugsweise mindestens 158 °C und besonders bevorzugt mindestens 170 °C) sowie eine Beständigkeit gegen Alterung durch Abbau, was durch Antioxidantien und/oder Hydrolyseschutzmittel sichergestellt werden kann.

Das erfindungsgemäße Wickelband weist eine hohe Temperaturbeständigkeit auf, in bevorzugten Ausführungsformen soll eine Bruchdehnung von mindestens 100 % nach 312 Stunden Lagerung bei 140 °C (Wärmebeständigkeitstest) beziehungsweise eine Kurzzeithitzeständigkeit von 170 °C (nach 30 min keine Risse oder geschmolzene Stellen) aufweisen.

Zur Erreichung dieser Kraftwerte als auch der Wärmebeständigkeit enthält die Folie des Wickelbandes ein TPU mit hinreichend hohem Hartblockanteil, weshalb die Shore D-Härte des TPU-Rohstoffs vorzugsweise mindestens 35 und besonders bevorzugt mindestens 50 beträgt, das entspricht in etwa Shore A-Härten von vorzugsweise mindestens 85 beziehungsweise besonders bevorzugt mindestens 100. Die im Stand der Technik dargestellten flammfesten Klebebänder verwenden deutlich weichere TPU (Shore A 70 bis 80) als die hier angestrebten flammfesten Klebebänder mit eingebautem Flammschutzmittel. Wenn den Klebebändern aus solchen weichen TPU noch Weichmacher oder Phosphorsäureester als Flammschutzmittel zugesetzt werden, sind diese dann noch viel ungeeigneter als die erfindungsgemäßen Wickelbänder.

Die Herstellung der Folie erfolgt auf einem Kalandrier oder durch Extrusion wie zum Beispiel im Blas- oder Castprozess. Diese Verfahren sind zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Wiley-VCH 2002 beschrieben. Bei der

Mitverwendung von festen oder flüssigen Additiven für das TPU wird ein Compound aus den Hauptkomponenten oder allen Komponenten in einem Compounder wie Knetter (zum Beispiel Stempelknetter) oder Extruder (zum Beispiel Zweischnellenextruder, Planetwalzenextruder) hergestellt und dann in eine feste Form (zum Beispiel Granulat) überführt, welche dann in einer Folienextrusionsanlage oder in einem Extruder, Knetter oder Walzwerk einer Kalandieranlage weiterverarbeitet werden.

Die Polyurethanfolie wird vorzugsweise zumindest einseitig mit einer Klebmasse beschichtet.

Die Menge der bevorzugt vorhandenen Klebstoffschicht beträgt 10 bis 40 g/m², vorzugsweise 18 bis 28 g/m² (das ist die Menge nach einer eventuellen notwendigen Entfernung von Wasser oder Lösungsmittel; die Zahlenwerte entsprechen auch in etwa der Dicke in µm). In einem Fall mit Klebstoffbeschichtung beziehen sich die hier gemachten Angaben zur Dicke und zu dickenabhängigen mechanischen Eigenschaften ausschließlich auf die TPU-haltige Schicht des Wickelbandes ohne Berücksichtigung von Klebstoffschicht oder weiteren Schichten, die in Zusammenhang mit Klebstoffschichten vorteilhaft sind. Die Beschichtung muss nicht vollflächig sein, sondern kann auch teilflächig ausgeführt sein. Als Beispiel sei ein Wickelband mit je einem haftklebenden Streifen an den Seitenkanten genannt. Diese kann zu etwa rechteckigen Blättern abgeschnitten werden, welche mit dem einem Klebstoffstreifen auf dem Kabelbündel aufgeklebt und dann so weit gewickelt werden, bis der andere Klebstoffstreifen auf der Wickelbanddruckseite verklebt werden kann. Eine solche schlauchartige Umhüllung, ähnlich einer Sleeve-Verpackung, weist den Vorteil auf, dass die Biegsamkeit des Kabelbaumes durch die Umwicklung praktisch nicht verschlechtert wird.

Als Klebstoff kommen alle gängigen Typen in Frage, vor allem auf Basis von Kautschuk. Solche Kautschuke können zum Beispiel Homo- oder Copolymere des Isobutylens, des 1-Butens, des Vinylacetats, des Ethylens, von Acrylsäureestern, des Butadiens oder des Isoprens sein. Besonders geeignet sind Rezepturen auf Basis von Polymeren basierend auf Acrylsäureestern, Vinylacetat oder Isopren.

Zur Optimierung der Eigenschaften kann die zum Einsatz kommende Selbstklebmasse mit einem oder mehreren Additiven wie Klebrigmachern (Harzen), Weichmachern, Füllstoffen, Flammschutzmitteln, Pigmenten, UV-Absorbern, Lichtschutz-, Alterungsschutz-

mitteln, Photoinitiatoren, Vernetzungsmitteln oder Vernetzungspromotoren abgemischt sein. Klebrigmacher sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel Polymere auf Basis ungesättigter C₅- oder C₉-Monomere), Terpenphenolharze, Polyterpenharze aus Rohstoffen wie zum Beispiel α - oder β -Pinen, aromatische Harze wie Cumaron-

5 Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder α -Methylstyrol wie Kolophonium und seine Folgeprodukte, zum Beispiel disproportionierte, dimerisierte oder veresterte Harze, zum Beispiel wozu Umsetzungsprodukte mit Glycol, Glycerin oder Pentaerythrit, um nur einige zu nennen, sowie weitere Harze (wie beispielsweise aufgeführt in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seiten 525 bis 555 (4. Auflage), Weinheim) zählen.

10 Bevorzugt werden Harze ohne leicht oxidierbare Doppelbindungen wie Terpenphenolharze, aromatische Harze und besonders bevorzugt Harze, die durch Hydrierung hergestellt sind wie zum Beispiel hydrierte Aromatenharze, hydrierte Polycyclopentadienharze, hydrierte Kolophoniumderivate oder hydrierte Terpenharze eingesetzt.

15 Geeignete Füllstoffe und Pigmente sind beispielsweise Ruß, Titandioxid, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, Silicate oder Kieselsäure. Geeignete beimischbare Weichmacher sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Mineralöle, Di- oder Poly-Ester der Phthalsäure, Trimellitsäure oder Adipinsäure, flüssige Kautschuke

20 (zum Beispiel niedermolekulare Nitril- oder Polyisoprenkautschuke), flüssige Polymerisate aus Buten und/oder Isobuten, Acrylsäureester, Polyvinylether, Flüssig- und Weichharze auf Basis der Rohstoffe von Klebharzen, Wollwachs und andere Wachse oder flüssige Silikone. Vernetzungsmittel sind beispielsweise Isocyanate, Phenolharze oder halogenierte Phenolharze, Melamin- und Formaldehydharze. Geeignete Vernetzungspromotoren sind zum Beispiel Maleinimide, Allylester wie Triallylcyanurat, multifunktionelle

25 Ester der Acryl- und Methacrylsäure. Alterungsschutzmittel sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, die zum Beispiel unter dem Handelsnamen Irganox™ bekannt sind.

Eine Vernetzung ist vorteilhaft, da die Scherfestigkeit (zum Beispiel ausgedrückt als Holding Power) erhöht wird und sich damit die Neigung zu Deformationen der Rollen bei Lagerung (Teleskopieren oder Bildung von Hohlstellen, auch Gaps genannt) verringert. Auch das Ausquetschen der Haftklebmasse wird verringert. Dies drückt sich in kleb-

30 freien Seitenkanten der Rollen und klebfreien Kanten des in einer spiralförmigen Bewegung um Kabel beziehungsweise einen Kabelbaum geführten Wickelbandes aus.

35 Die Holding Power liegt vorzugsweise oberhalb von 150 min.

Die Klebkraft auf Stahl sollte im Bereich von 1,5 bis 3 N/cm liegen.

Das erfindungsgemäße Wickelband weist bevorzugt eine Abrollkraft von 1,2 bis 6,0
5 N/cm, ganz besonders bevorzugt von 1,6 bis 4,0 N/cm und insbesondere 1,8 bis 2,5 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit auf.

Zusammenfassend weist die bevorzugte Ausführungsform einseitig eine lösungsmittel-
freie Selbstklebmasse auf, welche durch Coextrusion, Schmelz- oder Dispersions-
10 beschichtung zustande gekommen ist. Insbesondere werden Klebmassen auf Polyacrylat-Basis in Form Dispersionen oder Hotmelts bevorzugt.

Vorteilhaft ist die Verwendung einer Primerschicht zwischen der Trägerfolie und
15 Klebmasse zur Verbesserung der Haftung der Klebmasse auf der Folie und somit der Vermeidung von Übertragung von Klebstoff auf die Folienrückseite während des Abwickelns der Rollen.

Als Primer sind die bekannten Dispersion- und Lösungsmittelsysteme verwendbar zum
20 Beispiel auf Basis von isopren- oder butadienhaltigen Kautschuk und/oder Cyclokautschuk. Isocyanate oder Epoxyharze als Additive verbessern die Haftung und erhöhen zum Teil auch die Scherfestigkeit des Haftklebstoffes. Physikalische Oberflächenbehandlungen wie Beflammung, Corona oder Plasma oder Coextrusionsschichten sind ebenfalls geeignet, die Haftung zu verbessern. Besonders bevorzugt ist die Anwendung
25 solcher Verfahren auf lösungsmittelfreie Klebstoffschichten, insbesondere solche auf Acrylatbasis.

Eine Beschichtung der Rückseite kann durch bekannte Releasemittel (gegebenenfalls mit
30 anderen Polymeren abgemischt) erfolgen. Beispiele sind Stearyl-Verbindungen (zum Beispiel Polyvinylstearylcarbamate, Stearylverbindungen von Übergangsmetallen wie Cr oder Zr), Harnstoffe aus Polyethylenimin und Stearylisocyanat, Polysiloxane (zum Beispiel als Copolymer mit Polyurethanen oder als Propfcopolymer auf Polyolefin), thermoplastische Fluorpolymere. Der Begriff Stearyl steht als Synonym für alle geraden

oder verzweigten Alkyle oder Alkenyle mit einer C-Zahl von mindestens 10 wie zum Beispiel Octadecyl.

5 Beschreibungen der üblichen Klebmassen sowie Rückseitenbeschichtungen und Primern finden sich zum Beispiel in „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“, D. Satas, (3. Auflage).

10 Die Stangenware kann zur Erhöhung der Abrollkraft oder Relaxation der Spannungen der Folien vor dem Schneiden einer Wärmelagerung unterzogen werden. Das Schneiden von Wickelbändern mit Gewebe-, Vlies- und Folienträger (zum Beispiel PVC) erfolgt durch Scherenschnitt (zwischen zwei rotierenden Messern), Abstechschnitt (feststehende oder
15 rotierender Messer werden in eine rotierende Stange des Produktes gedrückt), Klingenschnitt (die Bahn wird bei Durchlauf durch scharfe Klingen geteilt) oder Quetschschnitt (zwischen einem rotierenden Messer und einer Walze).

Das erfindungsgemäße Wickelband ist ausgezeichnet zum Umwickeln von langgestrecktem Gut wie Feldspulen oder Kabelsätzen in Fahrzeugen geeignet. Die Flexibilität ist von
20 herausragender Bedeutung, da bei Anwendung auf Drähten und Kabeln nicht nur in einer spiralförmigen Bewegung gewickelt, sondern an Verzweigungsstellen, Steckern oder Befestigungsclipsen auch faltenfrei kurvenflexibel gewickelt werden muss. Darüber hinaus ist erwünscht, dass das Wickelband den Kabelstrang elastisch zusammenzieht. Das erfindungsgemäße Wickelband ist ebenfalls für andere Anwendungen geeignet wie
25 zum Beispiel zur Abdichtung von Lüftungsrohren im Klimabau, da die hohe Flexibilität eine gute Anschmiegsamkeit an Nieten, Sicken und Falzen sichert. Diese mechanischen Eigenschaften können nur von einem weichen flexiblen Wickelband erreicht werden. Die Aufgabe, die nötige Flexibilität durch Vermeidung des Zusatzes größerer Mengen an Flammschutzmitteln zu erreichen, wird erfindungsgemäß gelöst.

30

Den heutigen arbeitshygienischen und ökologischen Anforderungen wird Rechnung getragen, indem auf den Einsatz halogenhaltiger Rohstoffe verzichtet wird. Die Halogenfreiheit ist für die thermische Verwertung von Abfällen, die solche Wickelbänder enthalten, von außerordentlicher Bedeutung (zum Beispiel Müllverbrennung der Kunststoff-

fraktion vom Fahrzeugrecycling) aber auch bei Kabel- oder Gebäudebränden, da keine toxischen Rauchgase entstehen.

Im Zuge der immer komplizierter werdenden Elektronik und der steigenden Zahl von elektrischen Verbrauchern in den Automobilen werden auch die Leitungssätze immer komplexer. Bei steigenden Querschnitten der Kabelbäume wird die induktive Erhitzung immer größer, während die Wärmeableitung abnimmt. Dadurch steigen die Anforderungen an die Wärmebeständigkeit der verwendeten Materialien. Die standardmäßig verwendeten PVC-Materialien für die Wickelklebebänder stoßen hier an ihre Grenzen. Auch dieses Problem kann nunmehr als gelöst angesehen werden.

Prüfmethoden

Die Messungen werden bei einem Prüfklima von 23 ± 1 °C und 50 ± 5 % rel. Luftfeuchte durchgeführt.

Der Kristallitschmelzpunkt (T_{cr}) wird mit DSC nach ISO 3146 ermittelt. Da frisch verarbeitete TPU's einen extrem breiten Schmelzbereich aufweisen, weil sie sich noch nicht im thermodynamischen Endzustand der Kristallisation befinden, werden die Proben vor Bestimmung des Kristallitschmelzpunktes 24 Stunden bei 140 °C getempert.

Die Shore A- und Shore D-Härte werden nach ISO 868 ermittelt.

Die Hydrolysebeständigkeit wird durch Lagerung der Probe in warmem destilliertem Wasser ermittelt. Nach 1000 Stunden bei 80 °C wird die Probe 24 Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet und anschließend die Abnahme der Reißfestigkeit gegenüber dem Frischzustand bestimmt. Wenn die Reißfestigkeit weniger als 50 % abgenommen hat, ist der Test bestanden (P, passed), und wenn sie mindestens um 50 % abgenommen hat, ist der Test nicht bestanden (NP, not passed).

Das Zugdehnungsverhalten des Wickelbandes wird an Prüflingen vom Typ 2 (rechteckige 150 mm lange und nach Möglichkeit 15 mm breite Prüfstreifen) nach DIN EN ISO 527-3/2/300 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min, einer Einspannlänge 100 mm

und einer Vorkraft von 0,3 N/cm ermittelt. Im Fall von Mustern mit rauen Schnittkanten sind die Kanten mit einer scharfen Klinge vor dem Zugversuch zu besäumen. Das Zugdehnungsverhalten wird, wenn nicht anders angegeben, in Maschinenrichtung (MD, Laufrichtung) geprüft. Die Kraft wird in N/Streifenbreite und die Bruchdehnung in %
5 ausgedrückt. Die Prüfergebnisse, insbesondere die Bruchdehnung (Reißdehnung), sind durch eine hinreichende Zahl von Messungen statistisch abzusichern.

Die Klebkräfte werden bei einem Abzugswinkel von 180° nach AFERA 4001 an (nach Möglichkeit) 15 mm breiten Teststreifen bestimmt. Hierbei werden Stahlplatten nach
10 AFERA-Norm als Prüfuntergrund verwendet soweit kein anderer Haftgrund genannt ist.

Die Dicke der Folie wird nach DIN 53370 bestimmt (Eine eventuelle Haftklebstoffschicht wird von der gemessenen Gesamtdicke abgezogen).

15 Die Holding Power wird nach der PSTC 107 (10/2001) bestimmt, wobei das Gewicht 20 N beträgt und die Maße der Verklebungsfläche 20 mm in der Höhe und 13 mm in der Breite beträgt.

Die Abrollkraft wird bei 300 mm/min nach DIN EN 1944 gemessen.

20 Die Handeinreißbarkeit lässt sich nicht in Zahlen ausdrücken, auch wenn Bruchkraft, Bruchdehnung und Schlagzugzähigkeit (alles längs gemessen) von wesentlichem Einfluss sind.

25 Bewertung:

- +++ = sehr leicht,
- ++ = gut,
- + = noch verarbeitbar,
- = schwer verarbeitbar,

- 30
- -- = nur mit hohem Kraftaufwand abreißbar, die Enden sind unsauber,
 - --- = nicht verarbeitbar

Das Brandverhalten wird nach FMVSS 302 (waagerechte Probe) beziehungsweise
35 ASTM D 568 (senkrechte Probe) gemessen. Bei FMVSS 302 liegt die

Haftkleberbeschichtung nach oben. Diese Methoden erlauben auch eine Bestimmung der Brandgeschwindigkeit brennbarer Proben. Es wird lediglich beurteilt, ob die Probe bis zum Erreichen der 2. Marke (Endmarke) brennt (not passed) oder vorher von selbst verlöscht (passed). Die MVSS 302 (Motor Vehicle Safety Standard, US) wurde auch zu einer ISO-Norm weiterentwickelt (ISO 3795).

Die Temperaturbeständigkeit wird nach zwei Methoden bestimmt. Das Wickelband wird zuerst auf eine silikonisierte Polyesterfolie verklebt und in der Wärme gelagert. Nach Ablauf der Prüfzeit wird die Probe 30 min bei 23 °C abgekühlt. Beim Wärmebeständigkeitstest wird nach 312 Stunden Lagerung bei 140 °C geprüft ob die Bruchdehnung noch mindestens 100 % beträgt. Die Prüfung der Kurzzeithitzebeständigkeit erfolgt durch 30 Minuten Lagerung der Probe bei 170 °C, anschließender Wicklung von mindestens 3 Windungen bei 50 %-iger Überlappung um einen Dorn von 10 mm Durchmesser und anschließender Beurteilung, ob das Muster Beschädigungen (zum Beispiel Risse, geschmolzene Stellen) aufweist.

Beim Kältetest wird der oben beschriebene Probekörper in Anlehnung an ISO/DIS 6722 4 Stunden auf -40 °C abgekühlt und die Probe von Hand auf einen Dorn von 5 mm Durchmesser gewickelt. Die Muster werden visuell auf Fehler (Risse) im Klebeband geprüft.

Die Durchschlagsspannung wird nach ASTM D 1000 gemessen. Als Zahl wird der höchste Wert genommen, dem das Muster bei dieser Spannung eine Minute standhält. Diese Zahl wird auf eine Probendicke von 100 µm umgerechnet.

Beispiel:

Eine Probe von 200 µm Dicke hält nach einer Minute eine maximale Spannung von 6 kV stand, die berechnete Durchschlagsspannung beträgt 3 kV/100 µm.

Der Fogging-Wert wird nach DIN 75201 A ermittelt.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Umfang zu beschränken.

Erläuterung der in den Beispielen eingesetzten PU-Rohstoffe

- Terathane™ 1000: Polyether mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1000$ Dalton (DuPont)
- 5 MDI: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
- Exolit™ OP 560: Flammschutzmittel auf Basis Diol-Phosphonat mit zerewitinoeffaktiven
Wasserstoffatomen (Clariant GmbH)
- Levagard™ 4090 N: Flammschutzmittel (Bayer AG) $OP(OC_2H_5)_2CH_2N(C_2H_4OH)_2$
- Cyagard™ RF-1243 Flammschutzmittel auf Basis Diol-Phosphinoxid (Cytec Inc.)
- 10 BDO: 1,4-Butandiol
- Irganox™ 1010: Tetrakis(methylen-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamate))-methan (Ciba
Specialty Chemicals)
- Licowax™ C: Trennmittel (Clariant Würtz GmbH)
- Disflamoll™ DPK: Flammschutzmittel Diphenylkresylphosphat (Lanxess)
- 15 KE 9463: Masterbatch aus 20 % Stabaxol™ P100 und 80 % TPU (Rhein-Chemie)

Beispiel 1

- 20 Ein Gemisch aus 1045 kg Terathane™ 1000, 6,3 kg Irganox™ 1010 und 10 kg
Licowax™ C wurde unter Rühren mit einem Flügelrührer mit einer Drehzahl von 500 UpM
auf 160 °C hochgeheizt, danach 713 kg MDI zugegeben wurde. Nach Erreichen der
maximalen Reaktionstemperatur wurde 30 s nachgerührt, wonach 125 kg BDO und 100
kg Exolit™ OP 560 zugegeben wurden. Anschließend wurde 100 s gerührt, wonach das
- 25 TPU ausgegossen wurde. Zum Schluss wurde das Material 30 min bei 80 °C
nachbehandelt.

- Das fertige TPU wurde geschnitten, granuliert und in trockenem Zustand einem
Compounder zugeführt. Dieser speiste den Spalt eines Kalanders vom Typ „Inverted L“,
30 die Verarbeitungstemperaturen lagen um 220 °C. Mit Hilfe der Kalandervalzen wurde ein
Film mit glatter Oberfläche einer Dicke von 80 µm ausgeformt.

- Der Film wurde eine Woche gelagert, auf der Beschichtungsanlage mit Walzen bei 60 °C
zur Verbesserung der Planlage egalisiert und nach einer Coronabehandlung auf der
35 einen Seite mit einer Releaseschicht versehen und auf der anderen mit einem wässrigen

Acrylathafkleber (Primal PS 83 D von Rohm und Haas und Zusatz von 5 % Hostasinschwarz [Farbpräparation] von Clariant) mittels eines Rakels mit einem Auftragsgewicht von 24 g/m² versehen. Das fertige Wickelband wurde zu Stangen mit 33 m Lauflänge auf 1-Zoll-Kern (25 mm) gewickelt. Das Schneiden erfolgte durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge mit nicht sehr spitzem Winkel (straight knife) in 29 mm breite Rollen.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 1045 kg Terathane™ 1000, 6,3 kg Irganox™ 1010 und 10 kg Licowax™ C wurde unter Rühren mit einem Flügelrührer mit einer Drehzahl von 500 UpM auf 160 °C hochgeheizt, danach 686 kg MDI zugegeben wurde. Nach Erreichen der maximalen Reaktionstemperatur wurde 30 s nachgerührt, wonach 125 kg BDO und 80 kg Cyagard™ RF-1243 zugegeben wurden. Anschließend wurde 100 s gerührt, wonach das TPU ausgegossen wurde. Zum Schluss wurde das Material 30 min bei 80 °C nachbehandelt.

Das fertige TPU wurde geschnitten, granuliert und unter Zusatz von 5 % Masterbatch schwarz mit einer Temperatur von 180 bis 200 °C zu einer 100 µm Blasfolie verarbeitet.

Die Trägerfolie wurde einer einseitigen Flammvorbehandlung unterzogen und nach 10 Tagen Lagerung mit Acronal DS 3458 mittels eines Walzenauftragswerks bei 50 m/min beschichtet. Die Temperaturbelastung des Trägers wurde durch eine gekühlte Gegen-druckwalze reduziert. Der Masseauftrag betrug ca. 35 g/m². Eine geeignete Vernetzung wurde in-line vor der Aufwicklung durch Bestrahlung mit einer UV-Anlage erreicht, die mit 6 Mitteldruck-Hg-Lampen à 120 W/cm ausgestattet ist. Die bestrahlte Bahn wurde zu Stangen mit 33 m Lauflänge auf 1 1/4-Zoll-Kern (31 mm) gewickelt. Das Schneiden erfolgte durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge (straight knife) in 25 mm breite Rollen.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 1000 kg Terathane™ 1000, 119 kg BDO, 23 kg Levagard™ 4090N, 6 kg Irganox™ 1010, 9 kg Licowax™ C und 30 kg Disflamoll™ DPK wurde unter Rühren mit einem Flügelrührer mit einer Drehzahl von 500 UpM auf 160 °C hochgeheizt, wonach 615 g MDI zugegeben wurde. Anschließend wurde 110 s gerührt, wonach das TPU
5 ausgegossen wurde. Zum Schluss wurde das Material 30 min bei 80 °C nachbehandelt.

Das fertige TPU wurde geschnitten, granuliert und unter Zusatz von 5 Gew.-% eines Schwarzbatches und 5 Gew.-% eines Hydrolyseschutzmittelmasterbatches KE 9463 im Cast-Verfahren (Flachdüse mit Chillroll) zu einer 70 µm dicken Folie ausgeformt.

10

Eine Seite wurde mit einem Primer aus 5 Teilen MDI, 45 Teilen Naturkautschuk und 50 Teilen Cyclokautschuk mit 0,6 g/m² beschichtet und getrocknet. Die Klebmassenbeschichtung wurde direkt auf die Haftvermittlerschicht mittels Kommarakel mit einem Auftragsgewicht von 18 g/m² (bezogen auf Trockensubstanz) aufgetragen. Die
15 Klebmasse bestand aus einer Lösung einer Naturkautschukklebemasse in n-Hexan mit einem Feststoffgehalt von 30 Gewichtsprozent. Diese bestand aus 50 Teilen Naturkautschuk, 10 Teilen Zinkoxid, 3 Teilen Kolophoniumharz, 6 Teilen Alkylphenolharz, 17 Teilen Terpenphenolharz, 12 Teilen Poly-β-Pinenharz, 1 Teil Antioxidant Irganox 1076 und 2 Teilen mineralischem Öl. Die Trocknung des Nachstriches erfolgte im
20 Trockenkanal bei 100 °C. Die Folie wurde unmittelbar dahinter in einem Verbundschneidautomaten mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 19 mm Abstand zu Rollen auf Standardklebebandkernen (3 Zoll) geschnitten. Ein Teil der Rollen wurde anschließend beidseitig ca. 0,2 mm tief angestantzt, die entstandenen Schnitte verliefen radial (senkrecht zu den Folienbahnen), wodurch sich die Handeinreißbarkeit
25 erheblich verbesserte (diese Rollen sind Beispiel 3a).

Vergleichsbeispiel 1

30 Die Herstellung des Wickelbandes erfolgte analog Beispiel 1, die TPU-Folie bestand jedoch aus T-8375 (thermoplastisches Polyesterpolyurethan mit Shore A-Härte von 75 von DIC Bayer Polymer). Bei der gleichen Verarbeitungstemperatur klebte die Schmelze so stark an den Kalandrwalzen, dass keine Folie hergestellt werden konnte. Nach Senkung der Temperatur auf 160 °C konnte eine Folie abgezogen werden. Das T-8375
35 wurde gewählt, da es für die Beispiele der JP 2005 264 112 A (Klebeband aus

Copolyamid modifiziert mit TPU und einem zugemischten Flammschutzmittel auf Stickstoffbasis) eingesetzt wurde.

5

Vergleichsbeispiel 2

Die Herstellung des Wickelbandes sollte analog Vergleichsbeispiel 1 erfolgen, die TPU-Folie sollte jedoch aus 100 phr T-8375 und 10 phr Reofos 65 (isopropyliertes Triarylphosphat von Great Lakes) als nicht eingebautem phosphorhaltigem Flammschutzmittel. Wegen sehr starkem Kleben an den Kalandervalzen gelang es jedoch nicht, trotz Variation der Verarbeitungsbedingungen eine Folie zu erhalten. Die Folie ließ sich auch nicht im Blasprozess analog Beispiel 2 wegen mangelnder Schmelzefestigkeit verarbeiten. Erst mit dem Cast-Prozess analog Beispiel 3 konnte eine 80 µm starke farblose Folie erzeugt werden. Diese wurden dann analog Beispiel 1 mit Haftkleber beschichtet.

15

Vergleichsbeispiel 3

Die Herstellung des Wickelbandes erfolgte analog Beispiel 1, die TPU-Folie entsprach in ihrer Zusammensetzung jedoch dem Beispiel 2 der JP 2005 264 112 A:

- 40 phr T-8375,
- 60 phr CM6541X3 (Copolyamid aus ε-Aminocapronsäure und ω-Aminolaurinsäure mit Kristallitschmelzpunkt 133 °C von Toray Industries),
- 10 phr Hydrazodicarbonamid,
- 40 phr Melamincyanurat,
- 1 phr Licowax™ OP,
- 10 phr Calciumcarbonat.

25

Bei einer Verarbeitungstemperatur analog Beispiel 1 klebte die Schmelze an den Kalandervalzen. Sie wies Blasen und Löcher auf (vermutlich durch Zerfall des Hydrazodicarbonamids), nach Senkung der Temperatur auf 160 bis 170 °C konnte eine Folie hergestellt werden. Die Dicke war jedoch analog Beispiel 1 80 µm statt 0,2 mm wie in der japanischen Schrift.

35

Vergleichsbeispiel 4

Zur Beschichtung wurde eine konventionelle Folie für Isolierband von Singapore Plastic Products Pte. unter der Bezeichnung F2104S eingesetzt. Die Folie enthielt nach Herstellerangaben ca. 100 phr (parts per hundred resin) Suspensions-PVC mit dem K-Wert 63 bis 65, 43 phr DOP (Di-2-ethylhexylphthalat), 5 phr dreibasisches Bleisulfat (TLB, Stabilisator), 25 phr gemahlene Kreide (Bukit Batu Murah Malaysia mit Fettsäure-Coating), 1 phr Furnaceruß und 0,3 phr Stearinsäure (Gleitmittel). Die Nenndicke betrug 100 µm, und die Oberfläche war glatt aber matt.

Auf der einen Seite wurde der Primer Y01 von Four Pillars Enterprise/Taiwan aufgetragen (analytisch acrylatmodifizierter SBR-Kautschuk in Toluol) und darauf 23 g/m² des Klebstoffs IV9 von Four Pillars Enterprise/Taiwan (analytisch feststellbare Hauptkomponente: SBR und Naturkautschuk, Terpenharz und Alkylphenolharz in Toluol).

Die Folie wurde unmittelbar nach dem Trockner mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 25 mm Abstand in einem Automaten zu Rollen geschnitten.

Eigenschaften der Beispiele und Vergleichsbeispiele

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 3*	Vergleichs beispiel 1	Vergleichs beispiel 2	Vergleichs beispiel 3	Vergleichs beispiel 4
Folienstärke [μm]	80	100	70	70	80	80	80	100
Klebkraft Stahl [N/cm]	2,8	3,1	2,5	NB	2,9	1,9	2,2	1,8
Reißkraft [N/cm]	42	52	32	12#	34	29	30	15
Reißdehnung [%]	400	350	450	200	700	600	400	150
Kraft bei 10 % Dehnung [N/cm]	7	8	5	ND	1	<1	2	6
Kraft bei 50 % Dehnung [N/cm]	12	14	9	ND	2	2	3	12
Wärmebeständigkeit 168h@140 °C	P	P	P	P	NP	NP	NP	NP
Kurzzeithitzbeständigkeit 30 min@170 °C	P	P	P	P	NP	NP	NP	NP
Handeinreißbarkeit	+	0	--	++	---	--	+	+++
FMVSS 302	P	P	P	ND	NP	P	P	NP
ASTM D 568	P	P	P	P	NP	P	NP	NP
Hydrolysebeständigkeit	P	P	P	ND	NP	NP	NP	P
Farbe	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	grau	schwarz
Durchschlagsspannung [kV/100 μm]	5	ND	ND	ND	6	ND	ND	4
Fogging-Wert	97	93	61	ND	95	55	72	30

ND= not determined (nicht bestimmt), P = passed (erfüllt), NP = not passed (nicht erfüllt)

* an mit Klingen geschnittenen Mustern

die Reißkraft liegt unter der Höchstkraft

Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei Vergleichsbeispiel 2 verschlechtert der Phosphatweichmacher die Fogging-Werte und die Klebkraft. Vergleichsbeispiel 3 verhält sich ähnlich, vermutlich enthält das sehr weiche TPU (Shore A = 75) einen Weichmacher.

Die Reißfestigkeiten sind in allen Fällen akzeptabel. Die Bruchdehnungen der Vergleichsbeispiele liegen relativ hoch, sodass die Handeinreißbarkeit in zwei Fällen verschlechtert wird.

Die Vergleichsbeispiele sind in zwei Fällen für Anwendungen als Wickelband zu weich.

Die Wärmebeständigkeit bei 140 °C ist bei allen Vergleichsbeispielen schlecht, vermutlich liegt es an fehlendem Antioxidant und eventuell auch an der Hydrolyseanfälligkeit. Die nicht gegebene Kurzzeithitzebeständigkeit bei 170 °C liegt neben mangelnder oxidativer Beständigkeit (zum Teil Rissbildung) an zu geringem Schmelzpunkt (alle Proben sind zumindest an den Kanten angeschmolzen). Vergleichsbeispiel 4 versagt wegen Weichmacherverdampfung.

Die Hydrolysebeständigkeit ist bei allen Vergleichsbeispielen mit Ausnahme des PVC-Bandes unzureichend, was den Fachmann bei einem TPU mit Polyesterpolyol nicht überrascht.

Die Vergleichsbeispiele weisen zum Teil geringe Flammfestigkeit auf (Proben vollständig abgebrannt).

Die Farbe ist durchweg in Ordnung, nur bei Vergleichsbeispiel 3 erzeugen die Füllstoffe eine Trübung (das heißt Graufärbung).

Patentansprüche

1. Halogenfreies flammwidriges Wickelband mit einer Folie aus thermoplastischem Polyurethan, dadurch gekennzeichnet, dass ein Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis chemisch eingebaut ist.
2. Wickelband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest auf einer Seite der Trägerfolie eine Klebmasse, bevorzugt Haftklebmasse vorhanden ist.
3. Wickelband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wickelband farbig ist.
4. Wickelband nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass unter den in der FMVSS 302 oder ASTM D 568 genannten Prüfbedingungen selbstverlöschend und/oder eine Durchschlagsspannung von mindestens 4 kV aufweist.
5. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Folie 30 bis 180 μm , bevorzugt 50 bis 150 μm , ganz insbesondere 55 bis 100 μm beträgt, die Kraft in Maschinenrichtung bei 10 %-Dehnung einen Wert von 2 bis 20 N/cm, besonders 4 bis 11 N/cm aufweist, die Kraft bei 50 %-Dehnung einen Wert von 3 bis 25 N/cm, besonders 6 bis 17 N/cm aufweist und/oder die Reißkraft größer als 10 N/cm und bevorzugt größer als 20 N/cm ist.
6. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bruchdehnung nach 312 Stunden Lagerung bei 140 °C mindestens 100 % beträgt und/oder nach 30 min Lagerung bei 170 °C beim Wickeln mit mindestens 3 Windungen und 50

%-iger Überlappung um einen Dorn von 10 mm Durchmesser keine Beschädigungen zu beobachten sind.

- 5 7. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Shore D-Härte des Polyurethans mindestens 35 vorzugsweise mindestens 50 und/oder der Kristallitschmelzpunkt des Polyurethans mindestens 158 vorzugsweise mindestens 170 °C beträgt.
- 10 8. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Klebmasse eine lösungsmittelfreie Haftklebmasse ist, welche durch Coextrusion, Schmelzbeschichtung oder Dispersionsbeschichtung erzeugt wird, bevorzugt ein Haftschnmelz- oder Dispersionshaftkleber auf Polyacrylat-Basis.
- 15 9. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Menge der Kleberschicht 10 bis 40 g/m², vorzugsweise 18 bis 28 g/m² beträgt,
die Klebkraft des Wickelbandes auf Stahl 1,5 bis 3 N/cm,
20 die Abrollkraft des Wickelbandes 1,2 bis 6,0 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit, bevorzugt 1,6 bis 4,0 N/cm, besonders bevorzugt 1,8 bis 2,5 N/cm und/oder
die Holding Power des Wickelbandes mehr als 150 min beträgt.
- 25 10. Wickelband nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Handeinreißbarkeit durch Additive in der Folie oder durch mechanische Schädigung der Seitenkante(n) der Folie erhöht wird.
- 30 11. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
das Polyurethan der Trägerfolie aus
A) wenigstens einem organischen Diisocyanat und

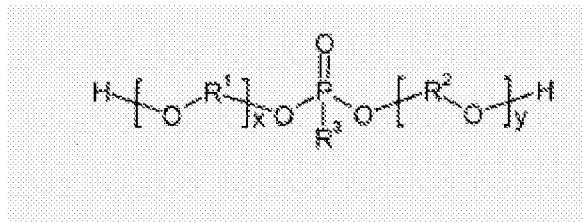
B) wenigstens einem Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 450 bis 10000 Dalton mit

5 C) wenigstens einem niedermolekularen Polyol oder Polyamin mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 60 bis 400 Dalton als Kettenverlängerer und

10 D) mindestens einer organischen phosphorhaltigen Verbindung auf Basis Phosphonat und/oder Phosphinoxid mit im Mittel mindestens 1,5 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 60 bis 10000 Dalton in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das TPU,

15

welches die folgende Strukturformel aufweist



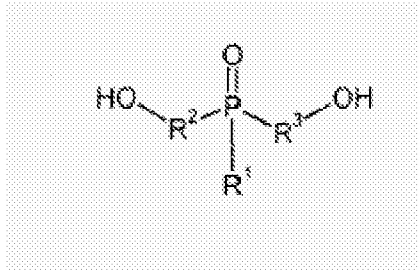
mit

20 R^1, R^2 verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können,

25 R^3 H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

30 $x, y = 1$ bis 50

oder welches die folgende Strukturformel aufweist



mit

R¹ H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

R², R³ verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein können,

gegebenenfalls unter Verwendung von

F) mindestens einem weiteren halogenfreien Flammschutzmittel, welches keine zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome enthält und ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 60 bis 10000 aufweist, in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das TPU,

und/oder

G) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe,

wobei die Kennzahl (gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse der Isocyanatgruppen aus (A) und der Summe der zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome der Verbindungen (B), (C) und (D) 85 bis 120 beträgt,

gegebenenfalls unter Verwendung eines Katalysators (E) vorzugsweise im Prepolymerverfahren

5 hergestellt wird.

12. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Komponenten (B) und (C) von Komponente (D) verschieden sind.

10

13. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die relativen Mengen der Verbindungen (B), (C) und (D) so gewählt sind, dass das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen in (A) zu der Summe der
15 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatome in (B), (C) und (D) 0,85:1 bis 1,2:1 beträgt, bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1.

15

14. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das Isocyanat (A) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat,
das Polyol (B) ein hydroxylgruppenhaltiges Polymerisationsprodukt des Tetrahydrofurans und/oder
das Kettenverlängerungsmittel (C) 1,4-Butandiol ist.

20

25 15. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Polyurethanfolie mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 phr Stabilisatoren gegen Oxidation und/oder Hydrolyse enthält.

25

30 16. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
als Stabilisatoren eine Kombination von primären Antioxidantien wie sterisch gehinderten Phenolen oder C-Radikalfängern und sekundären Antioxidantien wie Schwefelverbindungen, Phosphiten oder sterisch gehinderten Aminen eingesetzt
35 werden, wobei die beiden Funktionen auch in einem Molekül vereinigt sein können.

30

35

17. Wickelband nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

der Gehalt an phosphorfreiem Weichmacher in der Folie bei 0 bis 5 phr, vorzugsweise 0 phr,

der Gehalt an phosphorhaltigem Weichmacher in der Folie bei 0 bis 10 phr, vorzugsweise 0 phr liegt und/oder

der Fogging-Wert mehr als 90 % beträgt.

18. Verwendung eines Wickelbands nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche zum Bündeln, Schützen, Kennzeichnen, Isolieren oder Abdichten von Lüftungsrohren, Drähten oder Kabeln oder zum Ummanteln von Kabelsätzen in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/069111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J7/02 C08K5/00 C08K5/5317 C08K5/5397 C08G18/38

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)

C09J C08K 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	US 2004/039147 A1 (PEERLINGS HENRICUS [DE] ET AL PEERLINGS HENRICUS [DE] ET AL) 26 February 2004 (2004-02-26)	1, 3-7, 10-17
Y	the whole document	2, 8, 9, 18
Y	DE 203 06 801 U1 (CERTOPLAST VORWERK & SOHN GMBH [DE]) 17 July 2003 (2003-07-17) cited in the application page 5, lines 4-13 page 6, lines 6-19; claims	2, 8, 9, 18

☐ 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 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

21 March 2007

Date of mailing of the international search report

28/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, Stefan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/069111

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004039147	A1	26-02-2004	AU 2003236415 A1	11-03-2004
			CN 1495214 A	12-05-2004
			EP 1394189 A1	03-03-2004
			JP 2004076014 A	11-03-2004
			KR 20040018151 A	02-03-2004
DE 20306801	U1	17-07-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/069111

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09J7/02 C08K5/00 C08K5/5317 C08K5/5397 C08G18/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09J C08K 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	US 2004/039147 A1 (PEERLINGS HENRICUS [DE] ET AL PEERLINGS HENRICUS [DE] ET AL) 26. Februar 2004 (2004-02-26)	1,3-7, 10-17
Y	das ganze Dokument	2,8,9,18
Y	DE 203 06 801 U1 (CERTOPLAST VORWERK & SOHN GMBH [DE]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeilen 4-13 Seite 6, Zeilen 6-19; Ansprüche	2,8,9,18



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 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

21. März 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/03/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meier, Stefan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069111

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004039147 A1	26-02-2004	AU 2003236415 A1	11-03-2004
		CN 1495214 A	12-05-2004
		EP 1394189 A1	03-03-2004
		JP 2004076014 A	11-03-2004
		KR 20040018151 A	02-03-2004
DE 20306801 U1	17-07-2003	KEINE	