



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 778 A1**4(51) C 09 J 3/16
C 08 G 18/65

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J / 288 076 1

(22) 20.03.86

(44) 17.06.87

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Dinsch, Stefan, Dipl.-Chem.; Grieger, Helmut, Dipl.-Chem.; Klein, Bernhard, Dipl.-Chem.; Müller, Jürgen; Rothermund, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Melzer, Kristina, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen als Kaschierklebstoff

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung amorpher thermoplastischer Polyurethane in einem Reaktionsextruder mit nachgeschalteter Unterwassergranulierung, die als Kaschierklebstoff Verwendung finden und insbesondere für Verbundfolien geeignet sind. Ziel der Erfindung ist die Herstellung thermoplastischer amorpher Polyurethane, die als Klebstoff in Lösung zur Herstellung von Verbunden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Polyisocyanaten als Vernetzer, eingesetzt werden, eine hohe Adhäsion zu Folienwerkstoffen besitzen, gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind und Polymerlösungen geringer Viskosität bei relativ hohem Feststoffgehalt darstellen. Erfindungsgemäß werden Polyurethane durch Lösen eines eine Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerers in Oligoesterdiol, beispielsweise Oligobutylenglykol, mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 1000 g/mol bei Temperaturen von 120 bis 90 °C und anschließender Umsetzung der Polyolmischung, die eine Temperatur von 65 bis 80 °C besitzt, mit technisch reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Isomerengehalt von $\leq 3\%$, das eine Temperatur von 50 bis 65 °C aufweist, synthetisiert.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 778 A1

4(51) C 09 J 3/16
C 08 G 18/65

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J / 288 076 1

(22) 20.03.86

(44) 17.06.87

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Dinsch, Stefan, Dipl.-Chem.; Grieger, Helmut, Dipl.-Chem.; Klein, Bernhard, Dipl.-Chem.; Müller, Jürgen; Rothermund, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Melzer, Kristina, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen als Kaschierklebstoff

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung amorpher thermoplastischer Polyurethane in einem Reaktionsextruder mit nachgeschalteter Unterwassergranulierung, die als Kaschierklebstoff Verwendung finden und insbesondere für Verbundfolien geeignet sind. Ziel der Erfindung ist die Herstellung thermoplastischer amorpher Polyurethane, die als Klebstoff in Lösung zur Herstellung von Verbunden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Polyisocyanaten als Vernetzer, eingesetzt werden, eine hohe Adhäsion zu Folienwerkstoffen besitzen, gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind und Polymerlösungen geringer Viskosität bei relativ hohem Feststoffgehalt darstellen. Erfindungsgemäß werden Polyurethane durch Lösen eines eine Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerers in Oligoesterdiol, beispielsweise Oligobutylendipat, mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 1000 g/mol bei Temperaturen von 120 bis 90°C und anschließender Umsetzung der Polyolmischung, die eine Temperatur von 65 bis 80°C besitzt, mit technisch reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Isomerengehalt von $\leq 3\%$, das eine Temperatur von 50 bis 65°C aufweist, synthetisiert.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 246778

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen als Kaschierklebstoff, die kontinuierlich mit einem Reaktionsextruder mit nachgeschalteter Unterwassergranulierung hergestellt werden, völlig amorph sind, eine regelmäßige Granulatstruktur besitzen, in Estern und Aromaten löslich, mit Polyisocyanaten vernetzbar sind und insbesondere zur Herstellung von Verbundfolien geeignet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyurethane durch Lösen eines Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerers in Oligoester, diol, beispielsweise Oligobutylendipat, mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 1000 g/mol bei Temperaturen von 120 bis 90°C und anschließende Umsetzung der Polyolmischung, die eine Temperatur von 65 bis 80°C besitzt, mit technisch reinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Isomergehalt von $\leq 3\%$, das eine Temperatur von 50 bis 65°C aufweist, synthetisiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyolgemisch im molaren Verhältnis Oligoester zu Neopentylglykolstruktur aufweisendem Kettenverlängerer von 1 zu 1,3 bis 1,7 eingesetzt und mit Diphenylmethandiisocyanaten im Massenverhältnis von 1 zu 0,53 bis 0,71 entsprechend dem Hydroxylgehalt der Polyolmischung umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen, röntgenamorphen Polyurethanen mit einem Reaktionsextruder, die als Kaschierklebstoff Verwendung finden und insbesondere für Verbundfolien geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kaschierklebstoffe finden gegenwärtig weit verbreitet Anwendung. Das Verbinden von z. B. Aluminium- und Kupferfolien mit Polyester- und Polyäthylen- oder Polypropylenfolien sowie Verbunde von Papierwerkstoffen mit verschiedenen Metall- oder Kunststoffolien sind häufig angewendete und eingesetzte Möglichkeiten kostengünstige, modisch wirksame, hermetisch dichte und mechanisch widerstandsfähige Schichtaufbauten für die Verpackungsindustrie, Möbelindustrie oder auch Elektro- und mikroelektronische Industrie herzustellen. Dabei werden Klebstofftypen unterschiedlicher spezieller Eigenschaften benötigt. Wichtige und notwendige Parameter, wie niedrigviskose Kleberlösungen bei relativ hohen Feststoffgehalten, technologisch ausreichende Anfangshaftfestigkeiten, hohe Trennfestigkeiten zwischen den Schichten, Schweißbarkeit u. a., werden vom überwiegenden Teil der eingesetzten Kaschierklebstoffe erfüllt.

Die Entwicklung neuer Kaschierklebstoffe läuft seit längerer Zeit immer mehr darauf hinaus, Kombinationen unterschiedlicher Polymere einzusetzen. Derartige Kombinationen, aber auch solche mit kürzerkettigen, z. B. glykolischen Bestandteilen sind in ihrer Wirksamkeit sehr stark von der Verträglichkeit der einzelnen Komponenten untereinander abhängig. So bereitet es technische Schwierigkeiten im Anwendungstemperaturbereich Polyether- und Polyester-Strukturen durch physikalische Mischung zu kombinieren. Auch sind Polyetheralkohole nur sehr bedingt mit kurzgeketteten Glykolen mischbar. Die Herstellung von z. B. Polyether-ester umgeht ebenso wie der Einsatz echter Compounds viele Verträglichkeitsprobleme. Bei diesen Technologien wird jedoch ein wesentlicher Teil der notwendigen Flexibilität eingebüßt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit einem Reaktionsextruder thermoplastische amorphe Polyurethane herzustellen, die neben guten mechanischen Eigenschaften, wie z. B. hohe Adhäsion zu Folienwerkstoffen bestehend aus Aluminium, Kupfer, Polyester, Polyäthylen, Polypropylen, Papier, Geweben, Vliesen, Gewirken u. a., gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind und Polymerenlösungen geringer Viskosität bei relativ hohem Feststoffgehalt darstellen.

Gegebenenfalls müssen diese Polyurethane gute Verträglichkeiten sowohl mit gering-, als auch mit hochverzweigten Polyesteralkoholen besitzen und im Gemisch mit Polyesteralkoholen gute, den technologischen Gegebenheiten entsprechende Anfangshaftfestigkeiten und im Verbund ausreichende Trennfestigkeiten aufweisen. Die Polyurethane müssen gute thermoplastische Eigenschaften besitzen, die bei steigender Temperatur keine abrupten Verluste aufweisen und damit in einem sehr breiten Anwendungstemperaturbereich gute Adhäsionseigenschaften besitzen. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet für kaschierte Folien ist die Verpackung von Lebensmitteln. Für diesen Zweck ist eine Sterilisierung im Verpackungsbeutel erforderlich. Zur Vermeidung von Schäden an der kaschierten Folie, infolge der damit auftretenden Wärmeeinwirkung und einer damit verbundenen Erweichung des Klebstoffes, ist die Verbesserung der Wärmebeständigkeit erforderlich. Dies wird durch eine Vernetzung mit Isocyanaten erreicht. Eine wichtige Forderung an den Kaschierkleber besteht demzufolge darin, daß er mit Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält, indem er z. B. endständige OH-Gruppen besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyurethane nach der Extrudertechnologie in effektiver Weise herzustellen, die als Klebstoffkomposition oder Klebstoffkomponente in Lösung zur Herstellung von Verbunden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Polyisocyanaten als Vernetzer, eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß spezielle lineare Polyurethane in der Schmelze mit Hilfe einer bekannten Herstellungstechnologie synthetisiert werden.

Dabei werden Oligoesterdiöle, wie z. B. Oligobutylennadipate mit mittleren Molekulargewichten von 600 bis 1 000 g/mol, bevorzugt 680 bis 850 g/mol, technisch reines 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit $\leq 3\%$ 2,4'-Isomeren und einer Temperatur von 50 bis 65°C und Kettenverlängerern mit Neopentylglykolstruktur, eingesetzt.

Es wurde überraschend gefunden, daß mit Hilfe der Extrudertechnologie in der Schmelze ein amorphes thermoplastisches Polyurethan erhalten wird, welches ausgezeichnete Klebeeigenschaften gegenüber Verbundfolien besitzt und gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Estern, Ketonen, Aromaten oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, aufweist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane, die eine völlig amorphe Struktur besitzen erfolgt derart, daß Oligoesterdiöle, wie bereits beschrieben, bei Temperaturen von 120°C bis 90°C mit Neopentylglykol im molaren Verhältnis 1:1,3 bis 1,7 völlig homogen vermischt und auf ca. 65 bis 80°C abgekühlt werden.

Diese Mischung wird über eine Dosierapparatur im Verhältnis von 1:0,53 bis 0,71 zu Diphenylmethandiisocyanat obengenannter Zusammensetzung dosiert und zur Reaktion bei Temperaturen von 80°C bis 210°C gebracht.

Die nach bekannter Extrudertechnologie mit nachgeschalteter Unterwassergranulierung synthetisierten Produkte werden als regelmäßige Granulate erhalten. Die so hergestellten Produkte besitzen keinerlei Kristallisationsneigung, ein hohes physikomechanisches Niveau bei guter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Ester, Ketone, Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind sehr gut verträglich mit linearen und verzweigten Oligoesterdiölen.

Die oben beschriebene völlig amorphe Struktur bewirkt, daß über einen großen Anwendungstemperaturbereich nur eine allmähliche Veränderung der Eigenschaften vor sich geht und eine breite Anwendung für unterschiedlichste Werkstoffe bei für Kaschierklebstoffen ungewöhnlich breiten Anwendungstemperaturbereichen möglich ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

40 Teile eines Oligoesterdiöls aus Adipinsäure und Butandiol 1,4 mit einer OH-Zahl von 134 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0,36 mg KOH/g und einem Wassergehalt von 0,01 % werden nach der Veresterung bei einer Temperatur von 140°C mit 8 Teilen kristallinem Neopentylglykol, welches Raumtemperatur aufweist, versetzt. Die Mischung wird 40 Minuten durch Rühren homogenisiert, wobei sich durch Wärmeaustausch, Aufschmelzen und äußere Wärmeabfuhr eine Temperatur von 90°C einstellt. Diese Polyolmischung gelangt dann in das Vorratssystem eines Reaktionsextruders, wobei sie auf 70°C temperiert wird. Im 2. Vorratssystem wird technisch reines Diphenylmethandiisocyanat auf 75°C temperiert. Über eine mechanisch gekoppelte Mehrkolbendosiermaschine werden die beiden Komponenten im Massenverhältnis 1:0,541 über einen Mischkopf in einem Reaktionsextruder dosiert, wobei die einzelnen Zonen Temperaturen von 160/200/190/160/100°C aufweisen. Das Reaktionsprodukt tritt mit einer Schmelztemperatur von 180°C durch das Formwerkzeug, welches eine Temperatur von 140°C aufweist.

Das die dem Extruder nachgeschaltete Unterwassergranulierungs- und Trockenstrecke verlassende, nahezu kugelförmige Granulat, besaß nach sechswöchiger Zwischenlagerung, die der Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte dient, eine Lösungviskosität von 75 mPas bei 20°C als 20%ige Lösung in Ethylacetat. Diese Lösung wird als Kaschierkleber eingesetzt.

Beispiel 2

30 kg des nach Beispiel 1 erhaltenen Granulats werden in einem geschlossenen Rührgefäß mit 70 kg Äthylacetat mit einem Wasser- und Alkoholgehalt von $<0,1\%$ bei 700 bis 1 000 Umdrehungen pro Minute zu einer homogenen Lösung verrührt. Diese Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von 850 mPas. Mit dem Auslaufbecher mit 4 mm-Düse wird eine Auslaufzeit von 67 s für 50 ml gemessen. Nach dem Zusatz von 4 % Systanat ML erfolgt der Auftrag der Klebstofflösung auf eine Aluminiumfolie in einer Beschichtungsanlage mittels Walze. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei ca. 80°C im Umluftkanal wird eine Zellglasfolie aufkaschiert.

Die kaschierte Folie wird aufgerollt und noch mindestens 3 Tage abgelagert, damit die Vernetzungsreaktion vollständig zum Abschluß kommt. Danach durchläuft die Folie die weiteren Arbeitsgänge, wie Bedrucken, Zuschneiden, Verpacken und Sterilisieren.

Beispiel 3

In einem Lösebehälter werden 56 kg Äthylacetat und 14 kg Aceton vorgelegt. Beide Lösungsmittel müssen einen Wasser- und Alkoholgehalt von $<0,1\%$ haben. Unter Rühren bei 700 bis 1 000 Umdrehungen pro Minute werden 20 kg des nach Beispiel 1 erhaltenen Granulats, jedoch mit einer Viskosität von 820 mPas (bei 20 % Feststoff in Äthylacetat), hinzugegeben. Nach 4 Stunden ist die Lösung homogenisiert. Nun werden noch 10 kg eines leicht verzweigten Polyesteralkohols mit einer OH-Zahl von 60 gleichmäßig in der Lösung verteilt. Die Auslaufzeit für 50 ml bei einer 4 mm-Düse liegt bei 85 Sekunden. Diese Klebstofflösung wird mit 9 % eines dreifunktionellen Isocyanats, welches aus TDI, Trimethylolpropan und Diäthylenglykol hergestellt worden ist und einen NCO-Gehalt von ca. 20 % besitzt, versetzt. Die Verarbeitung dieser Klebstofflösung auf einer Kaschieranlage und die Weiterbearbeitung der kaschierten Folie erfolgen weiter wie im Beispiel 2. Ein wichtiges Kriterium für die Qualitätseinschätzung des Kaschierklebstoffes ist die Prüfung der Wärmestandzeit nach TGL 15-1106, bei der eine zweischnittige Verklebung einer mechanischen Belastung von 1 kp/cm² und gleichzeitig einer thermischen Belastung von mindestens 60 Minuten bei 100°C standhalten muß. Verklebungen mit Klebstofflösungen nach Beispiel 2 und 3 sind noch beständig bei Belastungen über 60 Minuten bei 120°C.