



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102089343 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 200980127270.6

(22) 申请日 2009.05.12

(30) 优先权数据

102008023252.1 2008.05.13 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/055716 2009.05.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/138402 DE 2009.11.19

(73) 专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 尤维·舒曼 柯尔斯丁·维兰德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08G 18/12(2006.01)

C09J 175/08(2006.01)

C08G 18/73(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

(56) 对比文件

US 2005027091 A1, 2005.02.03, 表 I, 实施例 1-23.

US 6586553 B1, 2003.07.01, 全文.

审查员 贺勇

权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物

(57) 摘要

一种羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其包括异氰酸酯反应性起始物质与至少一种含异氰酸酯的起始物质的化学反应产物。所述预聚物的特征在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质包括:至少一种官能度大于2和数均摩尔质量大于或等于3000g/mol的聚丙二醇PI,至少一种官能度小于或者等于2和数均摩尔质量小于或等于1000g/mol的聚丙二醇PII,和至少一种官能度小于或者等于2和数均摩尔质量小于或等于500g/mol的增链剂KI,所述预聚物的特征还在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质包括脂肪族或者脂环族二异氰酸酯。

1. 一种羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其包括异氰酸酯反应性起始物质与至少一种含异氰酸酯的起始物质的化学反应产物,

其特征在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质包括至少一种官能度大于 2 和数均摩尔质量大于或等于 3000g/mol 的聚丙二醇 PI,

至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 800g/mol 的聚丙二醇 PII,和

至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 500g/mol 的增链剂 KI,

其特征还在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质包括脂肪族或者脂环族二异氰酸酯;

所述聚丙二醇 PI 的数均摩尔质量大于或等于 4500g/mol ;

所述脂肪族或者脂环族二异氰酸酯为或者包括异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或二环己基甲烷二异氰酸酯。

2. 权利要求 1 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

源自所述聚丙二醇 PI 的且引入用来形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的羟基的数值份额为至少 2.5%。

3. 权利要求 1 或 2 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

源自所述聚丙二醇 PI 的且引入用来形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的羟基的数值份额为不大于 25.0%。

4. 权利要求 2 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

源自所述聚丙二醇 PI 的且引入用来形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的羟基的数值份额为至少 5.0%。

5. 权利要求 3 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

源自所述聚丙二醇 PI 的且引入用来形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的羟基的数值份额为不大于 20.0%。

6. 权利要求 1 或 2 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

所述聚丙二醇 PI 的数均摩尔质量大于或等于 5500g/mol。

7. 前述权利要求 1 或 2 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

所述聚丙二醇 PII 的数均摩尔质量小于或者等于 600g/mol。

8. 前述权利要求 1 或 2 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

所述增链剂 KI 的数均摩尔质量小于或等于 400g/mol。

9. 权利要求 8 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

所述增链剂 KI 的数均摩尔质量小于或等于 200g/mol。

10. 前述权利要求 1 或 2 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

参与到获得羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应中的物质的异氰酸酯基团总数与羟基总数的比率为大于或等于 0.80 且小于或等于 0.98。

11. 权利要求 10 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

参与到获得羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应中的物质的异氰酸酯基团总数与羟基总数的比率为大于或等于 0.85 且小于或等于 0.97。

12. 权利要求 10 的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其特征在于

参与到获得羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应中的物质的异氰酸酯基团总数与羟基总数的比率为大于或等于 0.90 且小于或等于 0.96。

13. 制备前述权利要求中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的方法,其特征在在于

获得所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应在添加催化剂的情况下进行。

14. 权利要求 13 的方法,其特征在在于

获得所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应在添加包括铋和碳的催化剂的情况下进行。

15. 权利要求 13 的方法,其特征在在于

获得所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学反应在添加包括羧酸铋或者羧酸铋衍生物的催化剂的情况下进行。

16. 权利要求 1 至 12 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物或者根据权利要求 13-15 中任一项制备的聚氨酯热熔预聚物作为压敏粘合剂的用途。

17. 权利要求 1 至 12 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物或者根据权利要求 13-15 中任一项制备的聚氨酯热熔预聚物作为胶带载体材料和 / 或胶带功能层的用途。

18. 权利要求 1 至 12 中任一项的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物或者根据权利要求 13-15 中任一项制备的聚氨酯热熔预聚物用于通过在熔体中与一种或者多种多异氰酸酯反应和成形,更具体地涂覆,而生产聚氨酯模塑品和 / 或聚氨酯层的用途。

19. 权利要求 18 中的用途,其特征在在于

所述聚氨酯热熔预聚物与所述一种或者多种多异氰酸酯的反应产物具有压敏粘合性。

20. 权利要求 18 和 19 中任一项的用途,其特征在在于

所述聚氨酯热熔预聚物与所述一种或者多种多异氰酸酯的反应无溶剂地,更具体地在熔体中进行。

21. 权利要求 18 至 19 中任一项的用途,其特征在在于

所述聚氨酯热熔预聚物与所述一种或者多种多异氰酸酯的反应在连续操作的混合组件中进行。

22. 权利要求 18 至 19 中任一项的用途,其特征在在于

所述聚氨酯热熔预聚物与所述一种或者多种多异氰酸酯在成形之前的反应时间不超过 10 分钟,更具体地在 2 秒至 5 分钟的时间窗口内。

羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物

[0001] 本发明涉及羟基官能化的聚氨酯预聚物,其在室温时是固体,是可熔的,可溶于许多溶剂中,所述羟基官能化的聚氨酯预聚物包括长链支化点,并且具有适合用于压敏粘合剂应用的粘弹性。本发明还涉及所述羟基官能化的聚氨酯预聚物的用途。

[0002] 具有适合用于压敏粘合剂应用的粘弹性的物质的特征是在机械变形下它们不但显示出粘滞流(viscous flow),而且也显示出弹性回复力(elastic resilience force)。这两作用在它们各自份额上彼此处于特定的比例,这不仅取决于所考虑的物质精确组成、结构和交联度,而且还取决于变形的速率和持续时间以及温度。

[0003] 为了获得粘着力,粘滞流分量(component viscous flow)是必要的。仅仅粘性部分(其通过具有相对高的移动性的大分子带来)容许在待粘的基板上良好的润湿和良好地流动。高粘滞流分量导致高的固有粘性(也称为压敏粘性),并且因此常常也导致高的粘附强度。高度交联的体系、结晶或者玻璃状固化的聚合物不具有固有粘性,一般来说,这是因为缺少可流动成分。

[0004] 为了获得内聚力,弹性回复力分量(component elastic resilience force)是必要的。它们例如由具有高度的分子内纠缠的非常长链大分子,也由物理或者化学交联的大分子带来,并且可以传播作用在粘性粘附上的力。弹性回复力是指粘性粘附能够在相对长的时期里,足够地忍受以例如持续的剪切载荷的形式作用在其上的长期载荷。

[0005] 对于弹性和粘性分量的程度以及分量彼此的比例,更精确的描述和定量可使用参数-可由动态力学分析(DMA)测得的-储能模量(G')、损耗模量(G'')以及 G''/G' 比(其确定为损耗因子 $\tan \delta$ ($\tan \Delta$))。 G' 是物质的弹性分量的量度, G'' 是物质的粘性分量的量度。两个参数都取决于变形频率和温度。

[0006] 可通过流变仪确定参数。例如,使在板/板排列中的分析的材料经受正弦振荡剪切应力。在剪切应力受控的仪器的情况下,变形测量为时间的函数,而测量这种变形相对于引入剪切应力的时间流逝。这种时间流逝确定为是相角 δ 。

[0007] 储能模量 G' 如下限定: $G' = \tau / \gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。损耗模量 G'' 的定义 = $\tau / \gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0008] 当在室温在 10^0 至 10^1 弧度/秒的频率范围中,理想地在 10^{-1} 至 10^2 弧度/秒的频率范围内, G' 位于 10^3 至 10^6 Pa的范围内,并且当 G'' 同样位于这个范围内时,通常认为它在物质的粘弹性方面适合用于压敏粘合剂(PSA)应用。在该范围内(这个范围在 G' 和 G'' 的矩阵图(G' 作为 G'' 的函数的曲线)中也可根据粘弹性标准称为用于PSA应用的粘弹性窗口,或者PSA窗口),因此存在不同的区段和象限,其更接近地表征要从相关的物质预期的压敏粘合剂性质。例如,在该窗口内具有高 G'' 和低 G' 的物质通常对于高粘附强度和低剪切强度通常是显著的,而具有高 G'' 和高 G' 的物质通常对于高粘附强度和高剪切强度通常是显著的。

[0009] 一般来说,涉及到流变性和压敏粘性之间的关系发现是现有技术,并且描述于例如“Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Third Edition,

(1999), pp. 153-203”中。

[0010] 表征物质的粘弹性的许多可供选择的可能性之一是在拉伸应变试验中确定拉伸应变性质和松弛性质。在拉伸应变试验中,确定的参数包括拉伸强度和相关的应变。松弛性质同样地可在拉伸应变试验中确定。这通过在达到预定的应变时测量应力而完成。所述应力定义为,在测量长度内相对于初始横截面积,样品体上的拉伸力。进一步保持这种应变。在某个时间之后,再次确定应力。应力的百分比降低就是松弛。

[0011] 考虑胶带或者另一类型的自粘合制品,适合于 PSA 应用的粘弹性最初对于自粘合制品的 PSA 层是重要的。但是,对于胶带的其它层,适合用于 PSA 应用的粘弹性也可能是重要的。这是因为,胶带的 PSA 性质不仅受 PSA 层的粘弹性影响,也受其它层的相应性质以及这些层的厚度影响。PSA 应用的粘弹性窗口的原理得到了拓展,可以说,拓展到了胶带的的所有层。因此,适合用于 PSA 应用的具有粘弹性的层也可常常有利地用作载体层。即使对于胶带的功能层,适合用于 PSA 应用的粘弹性也可能是有利的。功能层可为例如底漆层或者具有特定的光学、电学或者导热性质的层,等。

[0012] 在连续涂覆操作中生产自粘合制品的方面,存在多种多样的已知技术。根本上,可在基于溶剂的和不含溶剂的技术之间存在区别。

[0013] 在基于溶剂的体系中,压敏粘合性聚合物或者压敏粘合性物质的混合物常常在涂覆之前在溶液中以未交联的形式存在。在即将涂覆到载体或者辅助载体上之前,可混入化学交联剂。在已经进行涂覆之后,以及在蒸发溶剂之后,该压敏粘合性聚合物或者物质混合物以膜或者膜状层的形式存在于所述载体或者辅助载体上,并且可卷绕,无论是否已经进行了交联工艺都可。一般来说,交联对于压敏粘合性聚合物或者物质混合物的固体特性没有显著影响,对于卷绕能力而言这种固体特性是基本的先决条件。

[0014] 基于溶剂的技术具有根本缺点,它们不适合用于生产厚层,当要以经济上可接受的速度进行涂覆时尤其是不合适。即使在高于约 100 至 150 μm 的层厚度,也由于蒸发溶剂而存在增加的、可见的水泡,并且因此存在显著的品质减损,意味着不再能够将该层考虑用于胶带中。在生产较薄的层的过程中,涂覆速度也显著受到需要蒸发溶剂的限制。此外,基于溶剂的涂覆操作由于需要回收或者焚烧溶剂而显著提高了操作成本。

[0015] 可将不含溶剂的体系细分为反应性体系(其在室温时即使不添加溶剂也是液态、浆状(syrup-like)或糊状(paste-like)的),和热熔性体系(其中所述压敏粘合性聚合物或者物质混合物在室温是固体,并且当加热时能够熔化)。

[0016] 在室温时是液态、浆状或糊状的反应性体系的典型实例是熟知的两组分聚氨酯、环氧树脂或有机硅。这种类型的反应性体系可用于生产薄的和厚的层,这相对于基于溶剂的体系是个大优点。

[0017] 但是,涉及到胶带制造,在室温时是液态、浆状或糊状的反应性体系的缺点是,在该状态下它们不能卷绕,或者至少不能以恒定的层厚度卷绕,当层厚度高时尤其不能卷绕。在恒定的层厚度的情况下,仅固体的那些聚合物膜才可进行卷绕。在室温为液体的不含溶剂的反应性体系的固化与化学反应的进程直接相关,所述化学反应通常在已经混合了各个组分之后开始。反应进程需要一定的时间。仅当由在所述的化学反应中足够高的转化率导致的该膜已经固化之后,才可卷绕涂覆到载体或者辅助载体上的膜。因此,限制了该体系的涂覆速度。

[0018] 描述于 EP 1469024A2、EP 1469055B1、EP 1849811A1 或者 WO 2008/009542 中的基于聚氨酯的 PSA 属于这种类型的反应性体系中。因此,作为胶带的一部分的膜和 / 或 PSA 层,它们仅能够以受限的涂覆速度生产,并且因此一般来说是不很经济的。

[0019] 如以上所列的 PSA 那样,描述于 EP 0801121B1 和 EP 0894841B1 中的基于聚氨酯的自粘合带载体,在它们由液体或者糊状组分的涂覆生产方面也具有缺点。因此,此处同样地,需要等待反应的进程,直到这些载体可卷绕为止,而这限制了涂覆速度,因此限制了生产的经济性。

[0020] 相同的缺点适用于用 EP 1095993B1 中所述的从两组分聚氨酯连续生产自粘合制品的方法生产的物质。

[0021] 例如在 EP 0259094B1 或 EP 0305161B1 中描述了基于浆状组分的胶带和胶带层,其中通过光聚合实现聚合物的增长或交联。

[0022] 这些反应性体系也具有缺点是,在它们的浆状态下,它们不能卷绕,或者至少不能以恒定的层厚度卷绕。此处同样地,可卷绕性与反应进程紧密相关,所述反应进程需要一定的时间。因此,这些体系在涂覆速度方面也受到了限制。

[0023] 聚合物增长和交联通过外部引发例如通过 UV 或者 EBC 辐射引发的液态、浆状或糊状的反应体系通常具有另外的缺点,形成具有一致均匀性质的聚合物仅当辐射在膜的整个厚度里均匀地达到所有形成聚合物的分子。尤其是,在高的层厚度或者对于填充有填料的体系,不是这种情况,因此这些膜具有不均匀交联的聚合物结构。

[0024] 与液态、浆状或糊状的反应体系相比,热熔性体系具有的优点是,它们能够用于获得高的涂覆速度,在挤出操作中加工它们的过程中尤其是这样。在挤出操作中,使在室温时为固体(热熔体)的可熔聚合物熔融,并且在该状态下,在较高的温度,使它们成形为膜,并且通常涂覆到载体或者辅助载体上。在已经冷却和因此固化之后,可立即进行卷绕。可卷绕性不与化学反应的进程紧密相关。使膜冷却的操作通常仅耗费较少的时间。如使用所述的液态、浆状或糊状的反应性体系一样,热熔性体系也能够用于生产层,而在厚度上没有任何基本限制。在胶带领域,主要是苯乙烯嵌段共聚物 PSA(例如描述于 DE 10003318A1 或者 DE 10252088A1 中)以这种方式涂覆。

[0025] 但是,对于热熔性体系,通常由于高的加工温度和对于热交联过程相关的限制,出现的问题是,当使用光化学的辐射使层交联时,厚度受限的穿透深度和厚度依赖的辐射穿透强度意味着正好穿透该层的均匀交联是不可能的,对于厚的层来说尤其是不可能的。

[0026] 热塑性聚氨酯也能通过热熔融操作进行加工。DE 2059570A 描述了例如无孔热塑性聚氨酯的连续的一步生产工艺。

[0027] 由最初作为中间体制备的 OH- 封端的线性预聚物制备可热塑加工的聚氨酯描述于例如 DE102005039933A 中。DE 2248382C2 也描述了以多阶段操作由 OH- 封端的预聚物制备热塑性聚氨酯。这些说明书未使用任何官能度高于 2 的多元醇。就可通过这些说明书的教导制备的聚氨酯而言,没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性。在 US 2007/0049719A1 中,也描述了羟基封端的聚氨酯预聚物。此处再一次地,该预聚物完全是线型的,是由没有支化位点的纯粹双官能起始物质制成的。其中也没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性。

[0028] 羟基封端的聚氨酯预聚物也同样描述于 US 2007/0129456A1 中。这些聚合物用于产生合成皮革,并且在室温时是液态或者半固态的。它们包括结晶的聚醚多元醇和结晶的

聚酯多元醇。没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性。也没有表明这些预聚物具有足够固态的特性可以以胶带卷的形式卷绕。

[0029] 基于热塑性或者可热塑加工的聚合物的热熔体涂覆操作的确具有可获得高的涂覆速度和生产厚层的能力的优点,但是它导致不交联的或者至少不充分交联的聚合物膜,结果是这些膜不适合用作胶带层,对于所述胶带层来说高的长期稳定性,尤其是在高温时高的长期稳定性是必须的。

[0030] 例如,从 DE 1964834A 和 DE 2302564C3 已知,使用可能在弹性体中导致交联特性的三元醇进行聚氨酯弹性体的挤出。但是这些说明书描述液体起始物质的反应,其中附加的缺点是,在这些弹性体被卷绕之前,必要等待取决于反应进程的固化。关于通过在这些说明书中所述的方法生产的产品,没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性。此外,在这些说明书中所述的方法中,仅使用异氰酸酯封端的预聚物,而不使用羟基封端的预聚物。用于这些说明书中的三元醇的分子量的上限为 500。

[0031] EP 135111B1 描述了以多阶段工艺制备聚氨酯,该聚氨酯是支化的但是可热塑加工的,因此不是交联的。建议作为第一中间体 A 的是由较高分子量的基本上线型的多羟基化合物制成的 OH- 封端的预聚物。多羟基化合物的分子量的下限设为 550。没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性,或者基于 OH- 封端的预聚物的热熔体性质。

[0032] JP 2006/182795 描述了由聚醚多元醇混合物(其由聚醚二醇和聚醚三元醇和多异氰酸酯构成)形成的羟基官能化的聚氨酯预聚物。该多元醇混合物的平均官能度为 2.2 至 3.4。此外,描述了该预聚物与多官能异氰酸酯形成粘合剂的膜。但是 JP 2006/182795 中的羟基官能化的聚氨酯预聚物不是热熔体。在 JP 2006/182795 中,给出了二醇的分子量的下限为 700。没有表明适合于 PSA 应用的粘弹性。

[0033] 例如从 DE 102004044086A1 已知,热熔体涂覆操作导致交联的聚合物膜。其中描述的是基于丙烯酸酯类热熔体 PSA 生产胶带的方法,向该丙烯酸酯类热熔体 PSA 中在它的熔融状态下在挤出机中添加了热交联剂。

[0034] 描述于其中的方法的一个困难是需要首先使该丙烯酸酯类热熔体 PSA 在溶剂中聚合,然后再通过浓缩挤出机除去该溶剂。另一缺点是聚丙烯酸酯的摩尔质量较高(重均 M_w :300000 至 1500000g/mol)。高摩尔质量需要高的加工温度,以及因此导致的高的操作成本,和此外,在挤出操作中,可能导致在纵向和横向上不同的聚合物性质。

[0035] 本发明的目的是提供一种物质或者物质的组合物,其避免或者至少减轻现有技术的缺点。

[0036] 特别有利的是,一种物质或者这种物质的组合物应该满足以下标准中的一种,和有利地以下标准中的两种或者更多种,优选所有的以下标准:

[0037] 该物质和该组合物应该具有适合于压敏粘合剂应用的粘弹性-也即,该物质或者组合物的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 都应该位于 10^3Pa 至 10^6Pa 的范围内,该值在室温,在变形频率范围为 10^0 至 10^1 弧度/秒,优选变形频率范围 10^{-1} 至 10^2 弧度/秒内,通过动态力学分析(DMA)使用剪切应力-受控的流变仪在板/板排列中测定。该物质和组合物应该是可化学交联的,并且应该尤其是,即使在交联之后,也具有根据以上所列标准的适合于 PSA 应用的粘弹性。在它们的粘弹性方面,该物质和组合物应该容许宽谱带的变化可能性,因此容许设置宽谱带的 PSA 性质。在交联之后,该物质和组合物应该适合用作载体层、PSA

层或者作为胶带或者其它自粘合制品中的功能层。

[0038] 该物质和组合物应该是热熔体,这意味着它们应该在室温时是固体,并且是可加热而可熔的。

[0039] 该物质和组合物应该任选地是在连续的涂覆和交联操作中例如在挤出工艺中,或者在不连续工艺中是可涂覆的和可交联的。

[0040] 该物质和组合物应该使得它们不具有现有技术的缺点,或者至少没有达到相同的程度。尤其是,该物质或者组合物应该经得起不含溶剂的制备和加工。但是在必要时,它们应该也能够溶剂中制备和加工。在挤出操作中从该物质或者组合物产生的交联的聚合物膜应该具有在纵向和横向相等的性质。

[0041] 这个目的通过本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物达到。本发明还提供该预聚物、制备它的方法,和它的可能用途的有利展开。

[0042] 更具体而言,本发明涉及羟基官能化的聚氨酯预聚物(其在室温时是固体,是可熔的,可溶于许多溶剂中),所述羟基官能化的聚氨酯预聚物包括长链支化点,并且具有适合用于 PSA 应用的粘弹性。通过与至少二官能的多异氰酸酯反应和在反应阶段的过程中涂覆,可从该预聚物产生化学交联的聚氨酯膜,其具有适合用于 PSA 应用的粘弹性,并且因此其可在胶带或者其它自粘合制品中用作 PSA 层,载体层或者功能层。与上述至少二官能的多异氰酸酯的反应可任选地在溶液中或者在熔体中进行。该交联或者涂覆操作可任选地连续地例如在挤出工艺中进行或者不连续地进行。

[0043] 本发明涉及一种羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,其是或者包括异氰酸酯反应性起始物质与至少一种含异氰酸酯的起始物质的化学反应产物,其特征在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质是或者包括至少一种官能度大于 2 和数均摩尔质量大于或等于 3000g/mol 的聚丙二醇(下文称为“聚丙二醇 PI”),至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 1000g/mol 的聚丙二醇(下文称为“聚丙二醇 PII”),和至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 500g/mol 的增链剂(下文称为“增链剂 KI”),并且其特征在于所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质是或者包括脂肪族或者脂环族二异氰酸酯。

[0044] 因此,所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的特征尤其在于它可通过至少三种异氰酸酯反应性组分和至少一种含异氰酸酯的组分的反应获得。在本发明的一种有利的实施方式中,该聚丙二醇 PII 的数均摩尔质量为增链剂 KI 的至少 2 倍大或者更大,并且尤其优选至少三倍大或者更大。

[0045] 具有可熔并且因此可热塑加工的能力的聚合物或者预聚物在本说明书中确定为热熔体,这在本领域工作人员的行话中是惯例的。

[0046] 在本说明书中的聚氨酯热熔预聚物是指一种反应产物,尤其是可熔的反应产物,其可通过包括两种或者更多种多元醇与一种或者多种多异氰酸酯的化学反应获得,并且它在室温具有可靠性和尺寸稳定性从而使得,在不添加溶剂、稀释剂或者其它降低粘度的助剂的情况下,混配操作可在已知的混合组件中在室温进行(以及,尤其是,成形操作或者类似的加工步骤)。已知的混合组件的实例包括混料机、密炼机、挤出机、行星式辊筒挤出机、行星式混合机(planetary mixers)、蝶形混合机或者高速分散机。用于本说明书目的的可溶性反应产物的可加工性仅当加热该可溶性反应产物时是可能的,可能的是通过加热从

外部提供热,或者通过剪切产生。用于本说明书目的的可溶性反应产物的典型加工温度为 70° 至 160°C,并且为至少 40°C。用于本说明的目的的室温是 20°C 至 25°C 的温度范围,理想地为 23°C。

[0047] 用于本说明书目的的可溶性反应产物具有复数粘度,其使用流变仪,在振荡试验中,使用正弦振荡剪切应力在板/板排列中,在 23°C 的温度和 10rad/s 的振荡频率测量为至少 8000Pas,优选至少 10000Pas。在 70°C 和 10rad/s 的频率,所述复数粘度为至少 100Pas,优选至少 200Pas。

[0048] 所述复数粘度 η^* 如下定义:

$$[0049] \quad \eta^* = G^* / \omega$$

[0050] (G^* = 复数剪切模量, ω = 角频率)。

$$[0051] \quad \text{进一步的定义如下: } G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

[0052] (G'' = 粘性模量 (损耗模量), G' = 弹性模量 (储能模量))。

[0053] $G'' = \tau / \gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0054] $G' = \tau / \gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0055] $\omega = 2\pi \cdot f$ (f = 频率)。

[0056] 出乎意料的是,已经发现,通过所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或者多种多异氰酸酯的进一步反应,获得适合用于 PSA 应用的粘弹性以及热熔体性质和交联能力,尤其是当所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物包括支化位点时和当引起支化位点的物质是或者包括所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质 (其进而为或者包括至少一种官能度大于 2 和数均摩尔质量大于或等于 3000g/mol 的聚丙二醇 (聚丙二醇 PI),至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 1000g/mol 的聚丙二醇 (聚丙二醇 PII) 和至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 500g/mol 的增链剂 (增链剂 KI)) 时,和当所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质是或者包括脂肪族或者脂环族二异氰酸酯时。此外,支化位点开始于参与到该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的化学构建中的所有具有 3 个或者更大的官能度的分子。在与产生的预聚物链的长度相互作用中,调节支化的程度,以此方式确保该羟基官能化的聚氨酯预聚物是可溶的,换句话说,确保除非添加另外的交联物质,否则不形成交联结构。仅当预聚物中支化位点的含量超过某个水平 (所述含量的计算或者算术评价简单地描述如下),胶凝才开始出现 - 也即,形成交联的结构。

[0057] 为了获得羟基官能化,参与到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的起始物质的异氰酸酯基团总数与羟基总数的比,下文简称为 NCO/OH 比,为具体地小于 1.0。为了排除交联的结构,必需不超过所谓的胶凝点。理论的胶凝点可使用 P. J. Flory 的胶凝点方程计算。在从二醇和三元醇与欠量的二异氰酸酯形成聚氨酯的反应中,从 Flory 方程衍生的用于估算 NCO/OH 胶凝比的等式如下:

[0058]

$$\left[\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right]_{\text{胶凝}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{(\text{二醇-OH})}{(\text{三醇-OH})} + 1}}$$

[0059] 如果达到或者超过该 NCO/OH 胶凝比, 往往会形成交联的结构, 因此将会置入胶凝结构。但是, 在实践中, 常常不是这样, 这是因为许多商业可获得的二醇和三醇也包括 - 常常不明确的 - 单官能分子部分。因此, 该式仅仅提供实际达到胶凝点的 NCO/OH 比的近似指示。

[0060] 在该式中二醇 OH 是指参与到预聚物形成反应中并且源自二官能多元醇的羟基总数。相应地, 三醇 OH 是参与到预聚物形成反应中并且源自三官能多元醇的羟基总数。当例如仅三官能多元醇与二异氰酸酯反应得到羟基官能化的预聚物, 那么临界的 NCO/OH 比为 0.5。如果超过这个 NCO/OH 比, 往往会形成交联的结构, 并且因此会发生胶凝, 导致不可熔的预聚物。

[0061] 为了确保该羟基官能化的聚氨酯预聚物在室温是固体, 需要小心使晶体熔点, 玻璃化转变温度或者二者高于室温或者至少在室温附近。这可以通过选择和联合参与形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的反应的多异氰酸酯和多元醇, 以各种方式进行。例如, 可使用在室温为固体的结晶多元醇, 或者可使用高份额的短链多元醇, 在与所述多异氰酸酯反应之后, 导致在所述预聚物结构中高份额的硬链段。但是, 本领域技术人员必需假定, 所述结晶熔点、玻璃化转变温度或者可能二者一旦处于室温之上或者至少在室温附近时, 羟基官能化的聚氨酯预聚物就没有适合于 PSA 应用的粘弹性。

[0062] 出乎意料的是, 已经发现, 当羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质包括至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 1000g/mol 的聚丙二醇 PII 和至少一种官能度小于或者等于 2 和数均摩尔质量小于或等于 500g/mol 的增链剂 KI 时, 当羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质包括脂肪族或者脂环族二异氰酸酯时, 和此外当羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质包括官能度大于 2 和数均摩尔质量大于或等于 3000g/mol 的聚丙二醇 PI 时, 获得与所述交联能力和适合于 PSA 应用的粘弹性结合的热熔体性质。

[0063] 通过提供分子的数值份额 (numerical fraction) 可有利地获得热熔体特性, 所述分子参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中并且具有小于或等于 1000g/mol 的相对摩尔质量, 其数值份额为至少 70%, 优选至少 80%。该数值份额总是对应于物质的量的份额。

[0064] 当引入形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的且源自官能度大于 2 和数均摩尔质量大于或等于 3000g/mol 的聚丙二醇 (聚丙二醇 PI) 的羟基的数值份额为至少 2.5%, 优选至少 5.0% 和 / 或不大于 25.0%, 优选不大于 20.0% 时, 适合用于典型的, “通常目的” 的 PSA 应用的粘弹性可以与热熔体性质和交联能力一起获得。当官能度大于 2 的聚丙二醇 PI 的数均摩尔质量大于或等于 4500g/mol, 优选大于或等于 5500g/mol, 官能度小于或等于 2 的聚丙二醇 PII 的数均摩尔质量小于或等于 800g/mol, 优选小于或等于 600g/mol, 或者当官能度小于或等于 2 的增链剂 KI 的数均摩尔质量小于或等于 400g/mol, 优选小于或等于

200g/mol 时, 适合用于典型的, “通常目的”的 PSA 应用的粘弹性可进一步有利地与热熔体性质和交联能力一起获得。特别优选的增链剂是 2- 甲基 -1, 3- 丙二醇。

[0065] 为了获得适合用于典型的, “通常目的”的 PSA 应用的粘弹性, 已经显示出如果脂肪族或者脂环族二异氰酸酯是或者包括二环己基甲烷二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯, 那么是特别有利的。

[0066] 考虑到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物用作胶带或者自胶粘制品中的层的用途, 已经发现, 当形成的预聚物链是尽可能长的, 不管所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物是否与多异氰酸酯进一步反应, 并且尤其是, 因而是交联的时, 获得特别有利的粘弹性, 其适合用于 PSA 应用并且容许开发常规的胶带层, 适应各种变化的需求结构的定制胶带。这通过将参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构成中的起始物质的异氰酸酯基团总数与羟基总数的比设置在大于或等于 0.80 和小于或等于 0.98 之间, 优选大于或等于 0.85 和小于或等于 0.97 之间, 更优选大于或等于 0.90 和小于或等于 0.96 之间而获得。于是得到的预聚物的重均摩尔质量为约 50000 至 150000g/mol。这是容许无麻烦地以热熔体涂覆的范围, 而不会在得到的膜的纵向和横向产生显著不同的性质 (这些性质对于该用途是破坏性的)。

[0067] 此外, 当大于或等于 70 重量% 的重量份额的参与到形成所述羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物中的多元醇是聚醚多元醇, 优选聚丙二醇时, 获得适合用于 PSA 应用的特别有利的粘弹性。

[0068] 考虑到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物用作胶带或者自胶粘制品中的层的用途, 如果之前, 官能度大于 2 和参与到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的分子的数值份额为至少 0.5%, 优选至少 2.0%, 那么可在与多异氰酸酯反应之后, 就获得有利的交联度。

[0069] 一般来说, 聚氨酯预聚物在发明的制备方面是现有技术, 它们描述于例如 “Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, ed. :Guenter Oertel, 3rd edition, 88-103, (1993)” 中。

[0070] 用于制备羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的异氰酸酯反应性起始物质可为所有已知的多元醇例如聚醚多元醇, 尤其是聚乙二醇或者聚丙二醇, 聚酯多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚四亚甲基二醇醚 (聚四氢呋喃), 氢化的和非氢化的羟基官能化的聚丁二烯衍生物, 氢化的和非氢化的羟基官能化的聚异戊二烯, 羟基官能化的聚异丁烯, 羟基官能化的聚烯烃或者氢化的和非氢化的羟基官能化的烃。优选的多元醇是聚丙二醇。作为聚丙二醇, 可使用所有的可商购的聚醚, 在二醇的情况下基于环氧丙烷和二官能的起始化合物, 在三醇的情况下基于三官能的起始化合物。这些包括不仅常规的即通常使用碱性催化剂例如氢氧化钾制备的聚丙二醇, 而且包括使用 DMC (双金属氰化物, double metal cyanide) 催化剂制备的特别纯的聚丙二醇, 其制备描述于例如 US 5, 712, 216, US 5, 693, 584, WO 99/56874, WO 99/51661, WO 99/59719, WO 99/64152, US 5, 952, 261, WO 99/64493, 和 WO 99/51657 中。DMC- 催化的聚丙二醇的特征是 “名义上的” 或者理论上的官能度恰好 2 (在二醇的情况下), 或者恰好 3 (在三醇的情况下) 也实际上是约数。对于通常制备的聚丙二醇, “真实的” 官能度总是或多或少低于它的理论相似物, 而具有较高摩尔质量的聚丙二醇尤其是这种情况。原因是环氧丙烷的次要重排反应得到烯丙基醇。此外, 为了获得增加的相对于异氰酸

酯的活性,也可能的是,使用所有的聚丙二醇二醇和三醇,其中也共聚了环氧乙烷,在许多商业的聚丙二醇中就是这种情况。

[0071] 其它异氰酸酯反应性物质,例如聚醚胺,也参与到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的合成中。

[0072] 通常,对于本说明书的目的,异氰酸酯反应性物质是所有的含有活性氢的物质。活性氢定义为键合到氮、氧或者硫的氢,并且其与甲基碘化物在丁基醚或者其它醚中反应,产生甲烷。

[0073] 用于本说明书目的的增链剂是官能度为小于或等于 2 和数均摩尔质量小于或者等于 500g/mol 的所有的异氰酸酯反应性化合物。通常,这些是低摩尔质量的二官能化合物,例如,1,2- 乙二醇,1,2- 丙二醇,1,3- 丙二醇,2- 甲基-1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,2,3- 丁二醇,丙二醇,一缩二丙二醇,1,4- 环己烷二甲醇,氢醌二羟乙基醚,乙醇胺,N- 苯基二乙醇胺,或者间苯二胺。但是增链剂标题也包括上述的多元醇,尤其是聚丙二醇,条件是它们的官能度为小于或等于 2,和它们的数均摩尔质量为小于或等于 500g/mol。

[0074] 也可使用交联剂。交联剂是官能度大于 2 的低摩尔质量的异氰酸酯反应性化合物。交联剂的实例是甘油,三羟甲基丙烷,二乙醇胺,三乙醇胺和 / 或 1,2,4- 丁三醇。

[0075] 同样可使用单官能的,异氰酸酯反应性的物质,例如一元醇。它们用作链封端剂,并且因此可用于控制链长度。

[0076] 考虑用于制备羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的含异氰酸酯的起始物质包括例如异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯和间 - 四甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI),上述异氰酸酯的混合物,或者化学上源于它们的异氰酸酯衍生物,例如二聚的、三聚的或聚合的类型,含有例如脲、缩脲二酮 (uretdione) 或异氰脲酸酯基团。二聚类型的一种实例是购自 Bayer 的 HDI 缩脲二酮 Desmodur N 3400[®]。三聚类型的一种实例是同样购自 Bayer 的 HDI 异氰脲酸酯 Desmodur N 3300[®]。脂肪族和脂环族二异氰酸酯的实例是异佛尔酮二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯或者二环己基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯。尤其优选的是异佛尔酮二异氰酸酯和二环己基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯。

[0077] 为了加速异氰酸酯反应性起始物质与至少一种含异氰酸酯的起始物质的反应,可以使用本领域技术人员已知的一种或者多种催化剂,例如叔胺、有机铋化合物或有机锡化合物,等。

[0078] 非常有利的是可使用含有铋和碳,优选羧酸铋或者羧酸铋衍生物的催化剂。

[0079] 使催化剂的浓度适应于所用的多异氰酸酯和多元醇,也适应于在混合组件中的目标停留时间以及混合组件中的温度。一般来说,该浓度为要制备的化学交联的聚氨酯膜的 0.01wt% 至 0.5wt%。

[0080] 在一种可能的实施方式中,该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物包括一种或者多种另外的配制组成例如填料、微珠、树脂尤其是增粘烃类树脂、增塑剂、老化抑制剂 (抗氧化剂)、光稳定剂、UV 吸收剂、流变添加剂 (rheological additive) 以及其它助剂和辅剂。

[0081] 可使用的填料包括增强填料如炭黑,以及非增强填料如白垩或硫酸钡。另外的实例为滑石、云母、熔凝二氧化硅、硅酸盐、氧化锌、实心玻璃微珠、中空玻璃微珠和 / 或所有类型的塑料微珠。也可以使用上述物质的混合物。

[0082] 使用抗氧化剂是有利的,但是不是强制的。

[0083] 适宜的抗氧化剂包括,例如位阻酚、氢醌衍生物、胺、有机硫化合物或有机磷化合物。

[0084] 也可以任选地使用光稳定剂和 UV 吸收剂。

[0085] 所用的光稳定剂包括,例如在以下文献所披露的那些:Gaechter 和 Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Munich 1979; Kirk-Othmer (第三版) 23, 第 615 至 627 页; Encycl. Polym. Sci. Technol. 14, 第 125 至 148 页; 以及 Ullmann (4th) 8, 21; 15, 529, 676。

[0086] 流变添加剂的实例为熔凝二氧化硅、页硅酸盐(膨润土)、高分子量聚酰胺粉末或蓖麻油衍生物粉末。

[0087] 同样还可以使用增塑剂,但是由于它们迁移的倾向强而应该避免使用。

[0088] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物可以例如在可加热的混料机、行星式混合器或高速分散机中分批(不连续地)制备,或者例如在挤出机中或者通过两组分混合和计量装置中连续地制备。该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的制备也可以分步进行,其中也可以使用各种混合工艺的组合。为了达到不存在气泡,优选在减压下混合。

[0089] 本发明还提供该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的进一步加工,尤其是生产聚氨酯模塑品和/或聚氨酯层。

[0090] 可使用本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,从而-尤其是在连续工艺系统中-在熔体中(因此尤其是无溶剂地)与一种或者多种至少二官能的多异氰酸酯在混合组件中混合,并因此尤其是连续地化学反应,以最终得到化学交联的聚氨酯模塑品或者膜,其尤其是具有适合用于 PSA 应用的粘弹性。

[0091] “连续地”或者连续工艺系统是指在混合过程中使待混合的物质持续且匀速地供应到混合组件中,即,将它们引入到所述组件中,在混合物中逐渐进行提供聚合物的化学反应,所述混合物在该混合组件的另一位置持续且匀速地离开。因此,在该混合组件中,在混合过程中,有连续均匀的流动过程或传送过程。该物质从它们的引入到它们以化学反应混合物的形式离开在混合组件中的停留时间(尤其是,因此,在成形之前聚氨酯热熔预聚物与一种或者多种多异氰酸酯的反应时间)优选不超过 10 分钟,非常优选为 2 秒至 5 分钟。

[0092] 设置与本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物反应的多异氰酸酯的官能度,以及通过连续地进行化学反应从而形成聚合物的分子构造中的异氰酸酯基团的总数与羟基的总数的比率,使得在反应完成之后膜是化学交联的,因而不再可熔。通常选择 NCO/OH 比率在 1.0 至 1.1 之间。NCO/OH 比率大于 1.0,即 NCO 过量,通过与实际上普遍存在的环境水分反应,而导致聚合物链长增加和/或导致交联。当使用官能度为 3 或更大的多异氰酸酯时,更具体地可以选择小于 1.0 的 NCO/OH 比率。适宜的多异氰酸酯是官能度为至少 2 的所有多异氰酸酯。适宜的多异氰酸酯包括例如当描述用于制备本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的多异氰酸酯时提及的所有多异氰酸酯。

[0093] 将熔融的本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或者多种至少二官能的多异氰酸酯连续混合,优选在连续操作的混合组件中进行,优选在挤出机中,更加尤其是双螺杆挤出机或行星式辊筒挤出机中进行,或者在可加热的两组分混合和计量系统中进行。连续的或不连续的混合组件的串联排列同样适用。该混合组件的设计优选使得确保在

混合组件中的短停留时间内充分混合。熔融的本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的添加以及官能度为至少 2 的多异氰酸酯的添加可以在挤出机中在相同的位置或在不同位置进行,优选在不加压的区域中进行。有利的是,将官能度为至少 2 的多异氰酸酯以细分的形式(例如作为气溶胶或以小的液滴(fine droplet))加入到羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物中。

[0094] 也可在两组分混合和计量系统中,将根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物加热并作为组分 A 在熔融状态下加热输送;同时官能度为至少 2 的多异氰酸酯作为组分 B 输送。然后在动态混合头中或者优选在静态混合管中或者以动态和静态混合法的组合进行连续混合。

[0095] 任选地,在熔融的根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或多种官能度为至少 2 的多异氰酸酯的连续混合的过程中,还可以混合配制成分,例如填料、微珠、树脂尤其是增粘烃类树脂、增塑剂、老化抑制剂(抗氧化剂)、光稳定剂、UV 吸收剂、流变添加剂以及其它助剂和辅剂。

[0096] 在处于熔融状态的根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或多种官能度为至少 2 的多异氰酸酯的连续混合的过程中以及在其之后,连续进行形成交联聚氨酯的化学反应。无催化作用,或者在用适宜的催化剂具有适当的催化作用的情况下,该反应速率足够低,从而一段时间内仍然容许热塑性加工。在该时间(通常达到分钟的数量级)期间,可对温热或热的正在化学反应的混合物进行连续成型,从而形成膜。在成型操作之后,使膜冷却到室温,结果其立即固化,与化学交联反应的进度无关。即使在室温,交联反应也继续进行直到完成。化学交联反应通常在室温在一到两周之后完成。反应完全之后,所得到的聚合物的交联状态使得聚合物不再能够熔化。

[0097] 温热的或热的正在化学反应的混合物进行连续成型优选通过辊涂覆或通过挤出机模头进行,不过也可以通过其它涂覆方法例如弧形棒(comma bar)进行。将该成型膜连续地施加到引入的载体材料卷料上,接着将其卷绕。该引入的载体材料卷料可以是例如防粘处理过的膜或防粘处理过的纸。或者,它可以是预涂覆有压敏粘合剂或功能层的材料,或者可以是载体,或者可以是上述卷料材料的任何需要组合。

[0098] 由于根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物已经含有支链,本领域技术人员会接受,在将多异氰酸酯计量到该处于熔融状态的预聚物中之后(换言之在大大高于室温的温度)立即发生胶凝,即立即形成交联结构,且将使得不能进行进一步的混合以及后继的涂布和成型为膜。这并没有发生,这一事实是本领域技术人员所预料不到的。

[0099] 由于热熔涂布操作的结果,膜的卷绕能力与反应的进度或者溶剂蒸发的速率无关,不过取而代之的是,仅依赖于膜的冷却速度,因此可以获得非常高的涂布速度,这一情况表明了经济优势。此外,没有用于加热烘道部分的成本,也没有溶剂焚烧或溶剂回收的成本。因为本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物可以无溶剂地制备,所以也没有用于溶剂焚烧或溶剂回收的成本。

[0100] 由于可能不存在溶剂,所以原则上产生任意所需厚度的聚合物膜成为可能,且没有由于蒸发溶剂所形成的气泡或泡沫。

[0101] 借助于本发明的方法,尤其是可生产非常均匀的(均匀交联的)厚层和均匀交联的三维形状的结构。可非常出色地产生大于 100 μm ,甚至是大于 200 μm 的均匀层厚度。

[0102] 以上所示的方法尤其适合于生产层厚度为 100 μm 至 10000 μm , 优选 200 μm 至 5000 μm , 更优选 300 μm 至 2500 μm 的粘弹性胶带 (单层结构或者多层结构, 例如具有 2 个或者 3 个层)。

[0103] 由于仅在混合物成型形成膜之前的短时间进行一种或者多种多异氰酸酯 (其造成本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物化学交联) 的连续混合, 不需要将反应性基团封端, 因此不需要使用封端剂。因此, 也决不释放会保留在膜中可能干扰后继应用的封端剂。

[0104] 根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物可在溶剂或者溶剂混合物中存储或者制备。在溶剂或者溶剂混合物中, 它也可能与一种或者多种多异氰酸酯反应, 并且在所述预聚物和多异氰酸酯之间的反应阶段开始的过程中从溶液涂覆。合适的溶剂的实例是甲基乙基酮, 丙酮, 乙酸丁酯, 十氢化萘或者四氢呋喃。

[0105] 由于交联不是从外部通过辐射例如 UV 或者 EBC 辐射引发的, 即使当产生的膜是非常厚的或者当该膜包括相当大量的填料时, 也获得具有一致的均匀性质的聚合物结构。填料可以以相当大的量例如 50% 以上加入。

[0106] 由于这一事实, 作为一般的规则, 根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的重均摩尔质量与许多其它热塑性可加工的聚合物相比是低的, 它可在较低的温度熔融和热塑性加工。在该熔体形成膜的过程中和之后, 作为一般的规则, 在膜中的横向和纵向上不存在技术上相关的差别。

[0107] 令人吃惊地, 同时也是本领域技术人员所预料不到的, 本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的支化使得能够产生同时具有可流动的部分 (flowable fractions) 的交联聚合物结构。该类聚合物结构导致: 胶带部分为了获得高的粘结强度以及高的剪切强度所需类型的粘弹性。为了提高在所要结合的基底上的粘附力, 已知总是需要一定程度的粘性流。此外, 为了能够耐受剪切应力, 特别是在热条件下的剪切应力, 需要一定程度的弹性回复力 (内聚力)。不仅当压敏粘合剂层以相应的粘弹性进行设计时, 而且当这应用于胶带的其它层例如载体层或底漆层时, 可以获得有利的压敏粘合性。相反地, 未支化的热熔预聚物在交联之后, 或者产生具有显著的弹性特性而无明显的可流动部分的聚合物结构, 或者产生具有非常高水平的可流动部分和非常低水平的弹性部分的聚合物结构。这样将不足以得到适合于 PSA 应用的程度。弹性特性太高的聚合物在基底上的流动性非常低, 从而它们所产生的粘附力小。而如果未支化的热熔预聚物仅略微或者一点也不交联, 从而具有非常低的弹性特性, 结果内聚力非常低。

[0108] 也可有利地使用仅二官能的异氰酸酯使本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物交联。

[0109] 以下实施例的意图是更详细地描述本发明, 因而不希望限制本发明。

[0110] 以下测试方法用于提供所描述的方法制备的试样的简单表征:

[0111] 测定储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的动态力学分析 (DMA)

[0112] 为了表征该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物, 通过动态力学分析 (DMA) 测定储能模量 G' 和损耗模量 G'' 。

[0113] 使用购自 Rheometric Scientific 公司的剪切应力可控的流变仪 DSR200N, 在振荡实验中使用正弦振荡剪切应力, 以板 / 板排列进行该测量。在频率扫描 (frequency

sweep) 从 10^{-1} 至 10^2 弧度 / 秒中在 25°C 的温度测定储能模量 G' 和损耗模量 G'' 。 G' 和 G'' 如下定义:

[0114] $G' = \tau / \gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0115] $G'' = \tau / \gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0116] 角频率的定义如下: $\omega = 2\pi \cdot f$ (f = 频率)。单位是弧度 / 秒。

[0117] 测量的样品的厚度总是在 0.9 和 1.1mm 之间 ($1 \pm 0.1\text{mm}$)。在每种情况下样品直径为 25mm 。以 3N 的载荷进行预紧张。对于所有的测量, 样品体的应力都为 2500Pa 。

[0118] 测定复数粘度 (η^*) 的动态力学分析 (DMA)

[0119] 为了表征该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物, 通过动态力学分析 (DMA) 测定复数粘度。

[0120] 使用购自 Rheometric Scientific 公司的剪切应力可控的流变仪 DSR200N, 在振荡实验中使用正弦振荡剪切应力, 以板 / 板排列进行该测量。在 -50°C 至 $+250^{\circ}\text{C}$ 的温度扫描 (temperature sweep) 中以 10rad/s 的振荡频率测定复数粘度。复数粘度 η^* 定义如下:

$$\eta^* = G^* / \omega$$

[0121] (G^* = 复数剪切模量, ω = 角频率)。

[0122] 其它定义如下: $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$

[0123] (G'' = 粘性模量 (损耗模量), G' = 弹性模量 (储能模量))。

[0124] $G'' = \tau / \gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0125] $G' = \tau / \gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = 剪切应力, γ = 变形, δ = 相角 = 剪切应力向量和变形向量之间的相偏移)。

[0126] $\omega = 2\pi \cdot f$ (f = 频率)。

[0127] 所测样品的厚度总是在 0.9 和 1.1mm 之间 ($1 \pm 0.1\text{mm}$)。在每种情况下样品直径为 25mm 。以 3N 的载荷进行预紧张。对于所有的测量, 样品体的应力都为 2500Pa 。

[0128] 在拉伸应变试验中测定拉伸性能

[0129] 在室温存储 2 周之后, 测量厚度为 0.9 至 1.1mm 的样品在纵向 (成型方向) 和横向 (在膜平面上, 与成型方向成 90° 的角度的方向) 上的拉伸应变性能。

[0130] 根据 DIN EN ISO 527-1 至 3, 使用尺寸为 5A 的标准试样且在 300mm/min 的测试速度进行该测量。对抗拉强度以及相关的应变进行测量。抗拉强度是试验材料应变时所测得的最大力除以样品的初始横截面积, 以单位 N/mm^2 进行记录。在抗拉强度的应变是在所测得的最大力下长度相对于试验条的初始测得的长度的变化, 以单位 % 进行记录。

[0131] 测定松弛行为

[0132] 在室温存储 2 周之后, 测量厚度为 0.9 至 1.1mm 的样品在纵向 (成型方向) 和横向 (在膜平面上, 与成型方向成 90° 的角度的方向) 上的松弛行为。松弛行为的测量同样根据 DIN EN ISO 527-1 至 3 的方法在拉伸应变试验中使用尺寸为 5A 的标准试样进行。在 100mm/min 的测试速度, 使试验材料相对于试验条的初始长度在纵向伸长 50% 。在达到 50% 的伸长率时测量相应的张力。应力定义为相对于在测量长度内的初始横截面积, 样品

主体上的张力。进一步保持 50% 的伸长率。在 5 分钟之后,再次测量应力。应力的下降百分率为松弛:

[0133] 松弛 = $100 \cdot (\text{初始应力} - \text{最终应力}) / \text{初始应力}$ 。

[0134] 凝胶渗透色谱 (GPC)

[0135] 为了表征羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物,通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定数均分子量和重均分子量。该测量在位于 Mainz 的 Polymer StandardsService 公司进行。

[0136] 通常用聚甲基丙烯酸甲酯进行校准。根据分析方法 AM 1005 进行该测定。所用的洗脱剂为 THF/0.1 体积% 三氟乙酸 (TFAc)。所用的前置柱为 PSS-SDV, 10 μm , ID 8.0mm x 50mm;所用的柱为 PSS-SDV, 10 μm 直柱 (linear one), ID 8.0mm x 300mm。TSP P 100 用于泵送。流速为 0.5ml/min。样品浓度为约 1.5g/l。注射系统为 TSP AS 3000。注射体积为 100 μl 。在 23°C 进行测量。检测器为 Shodex RI 71。使用 PSS-WinGPC Unity 程序 (版本 7.20) 进行评价。

[0137] 粘结强度

[0138] 根据 PSTC-101 测量粘结强度。根据该方法,将进行测量的粘合剂条施用在基底 (钢板) 上,使用 2kg 重物按压 2 次,然后通过拉力试验机在规定的条件下剥离。剥离角为 90° 或 180°,剥离速度为 300mm/min。剥离所需要的力为粘结强度,以单位 N/cm 进行记录。进行测量的粘合剂条在它们的背面用 25 μm 厚的聚酯膜增强。

[0139] 剪切试验

[0140] 根据试验规程 PSTC-107 进行剪切试验。根据该方法,将进行测量的粘合剂条施用在基底 (钢板) 上,使用 2kg 重物按压 4 次,然后暴露于恒定的剪切载荷。所测定的参数为以分钟计的保持时间。

[0141] 在每种情况中,结合面积为 13x 20mm²。在该结合面积上的剪切载荷为 1kg。在室温 (23°C) 进行该测量。进行测量的粘合剂条在它们的背面用 25 μm 厚的聚酯膜增强。

[0142] 在带有高速分散机搅拌机械的普通可加热和易排空的 (evacuatable) 混合容器 (其购自 Molteni 公司) 中,制备羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物。在混合操作过程中,在每种情况中该混合操作持续约 2 小时,混合物的温度调整为约 70°C 至 100°C。在没有使用溶剂的那些情况下,为了使各组分脱气,施加真空。

[0143] 在该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物以其功能用作热熔体的那些情况下,根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或多种多异氰酸酯的反应在购自 Leistritz 公司 (德国) 的标号 (reference) 为 LSM 30/34 的双螺杆挤出机中进行。将该组件从外部电加热到约 70°C 至 90°C,通过多个风扇进行空气冷却,如此设计是为了确保在挤出机中以短的停留时间有效混合预聚物和多异氰酸酯。为此,设置双螺杆挤出机的混合螺杆,使得输送元件与混合元件相互交替。使用合适的计量装置并使用计量辅助件 (metering assistant),将各多异氰酸酯加入到双螺杆挤出机的未加压的输送区。

[0144] 在正在化学反应的混合物 (其温度为约 80°C) 离开双螺杆挤出机 (出口:直径为 5mm 的环形模头) 之后,直接通过下游双辊涂覆单元在两个进入的 50 μm 双面硅化的聚酯膜之间,使其成型为膜。进料速度在 1m/min 至 20m/min 之间变化。在该膜冷却从而固化之后,立即将进入的双面硅化的聚酯膜中的一片再次移除。然后得到了可卷绕的膜。

[0145] 在室温储存两周之后,再将卷绕在硅化的聚酯膜上的一些膜解绕,然后层压到购

自 National Starch 公司的压敏聚丙烯酸酯粘合剂 Durotac 280-1753 上,其以在硅化的聚酯膜上早已涂布为厚度 50 μm 的粘合剂的形式存在。不需要进行任何预处理即进行该层压。使用压敏聚丙烯酸酯粘合剂的实验用来试验作为胶带的载体层或作为胶带的功能层的用途。

[0146] 在一些实验中,将根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物在使用之前溶于丙酮中。丙酮的份额总是为 40 重量%。然后在带有高速分散机搅拌机械的普通可加热和易排空的混合容器(其购自 Molteni 公司)中,根据本发明的羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物与一种或者多种多异氰酸酯在室温进行反应。混合时间为 15 至 30 分钟。这种类型的正在化学反应的混合物(在丙酮中,包括羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物以及一种或者多种多异氰酸酯)通常在约 24 至 48 小时内是可涂覆的,其中催化剂水平为 0.05% 至 0.2%,直到发生逐步胶凝。

[0147] 表 1 列举了用于制备化学交联的聚氨酯膜的基础材料,每种情况下包括商品名和制造商。所列的原料均是商业上可自由获得的。

[0148] 表 1 :用于制备化学交联的聚氨酯膜的基础材料

[0149]

商标	化学基础	数均摩尔 质量 M_n (g/mol)	OH 或者 NCO 数 (mmol OH/kg 或者 mmol NCO/kg)	制造商/ 供应商
Voranol P400®	聚丙二醇, 二醇	400	4643	Dow
Voranol 1010L®	聚丙二醇, 二醇	1000	1961	Dow
Voranol 2000L®	聚丙二醇, 二醇	2000	989	Dow
Voranol CP 1055®	聚丙二醇, 三醇	1000	2781	Dow
Voranol CP 3355®	聚丙二醇, 三醇	3500	847	Dow
Voranol CP 6055®	聚丙二醇, 三醇	6000	491	Dow
MPDiol®	2-甲基-1,3-丙二醇	90.12	22 193	Lyondell
Ethylene glycol	乙二醇	62.07	32 222	Aldrich
Lutensol AO7®	乙氧基化的 C ₁₃ C ₁₅ 羧基-加工醇	520	1961	BASF
Vestanat IPDI®	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	222.3	8998	Degussa
Desmodur W®	二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)	262	7571	Bayer
Tinuvin 292®	空间受阻胺, 光稳定剂和老化抑制剂			Ciba
Tinuvin 400®	三嗪衍生物, UV 保护剂			Ciba
Coscat 83®	三新癸酸铋 CAS No. 34364-26-6			Caschem
Mark DBTL®	二月桂酸二丁基锡			Nordmann, Rassmann
Aerosil R 202®	热解法二氧化硅, 疏水化的			Evonik
Expancel 092 DETX 100 d25®	预膨胀的微球, 平均粒度 100 μm , 密度: 25 kg/m^3			Akzo Nobel

实施例

[0150] 实施例 1

[0151] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并因此化学反应而制备:

[0152] 表 2: 羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成, 实施例 1

[0153]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH基团的数目 占总数的百分比	带有OH基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol P400	21.7	42.0	43.4	22.5
Voranol CP 6055	48.9	10.0	6.9	3.6
MP Diol	5.2	48.0	49.7	25.7
Coscat 83	0.1			
Vestanat IPDI	24.1			48.2
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0154] *在非常理想化的假设, Voranol P400 的官能度恰好为 2 和 Voranol CP6055 的官能度正好为 3 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。

[0155] 首先, 将除了 MP Diol 和 Vestanat IPDI 之外的所列的所有原料在 70°C 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后, 混入 MP Diol, 并混合 15 分钟, 接着同样地混入 Vestanat IPDI, 并混合 15 分钟。所得到的反应热使混合物加热到高达 100°C, 其后分配到储存容器中。

[0156] NCO/OH 比率为 0.90。计算的理论胶凝点为 0.91。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 10.0% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 6000g/mol 的聚丙二醇。因此, 约 6.9% 的带有 OH 基的起始物质分子是三官能的。总之, 在理想化的考虑下, 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 3.6% 的分子是三官能的, 并且因此能够形成支化的结构。

[0157] 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 96.4% 的分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000 (在理想化的考虑下)。

[0158] 得到的预聚物在室温为固体, 并且在稠度方面为橡胶状的, 并且是粘性的 (压敏粘合性的)。在室温 (23°C) 的复数粘度 η^* 为 18000 帕, 在 70°C 的为 210 帕。

[0159] 重均摩尔质量 M_w 为 120000g/mol, 该数均摩尔质量 M_n 为 17600g/mol。

[0160] 得到的预聚物是可熔的。

[0161] 对于一些实验, 该预聚物是溶于丙酮中的。

[0162] 用途:

[0163] 为了生产压敏粘合剂 (PSA) 的膜, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温涂覆到 25 μm 厚的聚酯膜上。在 70°C 蒸发溶剂。这得到 50 μm 厚的层。

[0164] 为了生产化学交联的 PSA, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温与 Vestanat IPDI 混合。混合比为 100 重量份预聚物 : 3.99 重量份 Vestanat IPDI。因此引入到该点的所有的 NCO 和 OH 基团的总 NCO/OH 比为 1.05。将混合物涂覆到 25 μm 厚的聚酯膜上。在 70°C 蒸发溶剂。这得到 50 μm 厚的层。

[0165] 为了生产化学交联的胶带载体, 将该预聚物连续供应至预加热至 80°C 的双螺杆挤出机中。同时将该多异氰酸酯在相同的位置连续计量到该双螺杆挤出机中。所用的计量的多异氰酸酯为 Desmodur W (二环己基甲烷二异氰酸酯)。

[0166] 同样, 设置 1.05 的总 NCO/OH 比。

[0167] 因此, 混合比率如下:

[0168] 100 重量份预聚物 :4.54 重量份 Desmodur W。

[0169] 连续地进行混合和传送。该挤出物离开挤出机所花费的时间为约 2 分钟。

[0170] 将挤出物直接施加到双辊施涂器装置,在该装置中将其涂覆于两个进入的双面硅化的聚酯膜之间,从而成型为膜。膜的厚度为 1.0mm。在冷却到室温之后,且在将两个硅化的聚酯膜之一移除之后,将该膜卷绕。将卷绕的膜在室温存储 2 周。

[0171] 然后将它再次部分展开,并层压到购自 National Starch 的聚丙烯酸酯类 PSA Durotac 280-1753 上,以已经涂覆到 50 μm 厚度的硅化的聚酯膜上的形式存在。在根本没有进行任何预处理的情况下进行层压。这些使用聚丙烯酸酯类 PSA 的实验用于测试它在胶帶中用作载体层或者作为功能层的用途。

[0172] 试验结果(实施例 1)总结于下表中:

[0173] 表 3:试验结果,实施例 1

[0174]

	羟基官能化的 聚氨酯热熔预 聚物	在溶液中与 IPDI 反应(交 联)之后的预聚 物	在熔体中与 Desmodur W 反 应(交联)之后 的预聚物	在交联和层压 至聚丙烯酸酯 类 PSA Durotac 280-1753 之后 的预聚物
G' (以 1 弧度/ 秒和 25°C)(Pa)	11 000	110 000	120 000	
G'' (以 1 弧度/ 秒和 25°C)	30 000	90 000	90 000	
G' (以 10 弧度/ 秒和 25°C)	80 000	320 000	360 000	
G'' (在 10 弧度 /秒和 25°C)	140 000	190 000	200 000	
拉伸强度, 纵 向 (N/mm ²)	0.1	0.9	1.2	
拉伸强度, 横 向 (N/mm ²)	0.1	0.9	1.2	
应变, 纵向 (%)	>1000	630	580	
应变, 横向 (%)	>1000	670	570	
松弛, 纵向 (%)	>90	55	51	
松弛, 横向 (%)	>90	57	50	
粘结强度, 钢, 300 mm/min (N/cm)	11.6 (剥离角: 180°)	5.3 (剥离角: 180°)	4.8 (剥离角: 180°)	18.3 (剥离角: 90°)
在室温 1 kg 载 荷在剪切试验 中的保持时间 (min)	11	7500	>10 000	>10 000

[0175] 作为比较,以 50 μm 厚的层施加到 25 μm 厚的聚酯膜上的 Durotac280-1753PSA 的粘结强度为 5.9N/cm。

[0176] 实施例 2

[0177] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并因此化学反应而制备:

[0178] 表 4:羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成,实施例 2

[0179]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH基团的数目 占总数的百分比	带有OH基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol P400	50.8	87.8	88.5	44.8
Voranol CP 6055	13.6	2.5	1.7	0.8
MP Diol	1.2	9.7	9.8	5.0
Coscat 83	0.1			
Desmodur W	34.3			49.4
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0180] *在非常理想化的假设, Voranol P400 的官能度恰好为 2 和 Voranol CP6055 的官能度恰好为 3 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。

[0181] 首先, 将除了 MP Diol 和 Desmodur W 之外的所列的所有原料在 70℃ 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后, 混入 MP Diol, 并混合 15 分钟, 接着同样地混入 Desmodur W, 并混合 15 分钟。所得到的反应热使混合物加热到高达 100℃, 其后分配到储存容器中。

[0182] NCO/OH 比率为 0.97。计算的理论胶凝点为 0.98。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 2.5% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 6000g/mol 的聚丙二醇。因此, 约 1.7% 的带有 OH 基的起始物质分子是三官能的。总之, 在理想化的考虑下, 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 0.8% 的分子是三官能的, 并且因此能够形成支化的结构。参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 99.2% 分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000 (在理想化的考虑下)。

[0183] 得到的预聚物在室温为固体, 并且在稠度方面为橡胶状的, 并且是粘性的 (压敏粘合性的)。在室温 (23℃) 的复数粘度 η^* 为 54000 帕, 在 70℃ 的为 265 帕。

[0184] 重均摩尔质量 M_w 为 100000g/mol, 数均摩尔质量 M_n 为 15600g/mol。

[0185] 得到的预聚物是可熔的。

[0186] 对于一些实验, 该预聚物是溶于丙酮中的。

[0187] 用途:

[0188] 为了生产压敏粘合剂 (PSA) 的膜, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温涂覆到 25 μm 厚的聚酯膜上。在 70℃ 蒸发溶剂。这得到 50 μm 厚的层。

[0189] 为了生产化学交联的 PSA, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温与 Vestanat IPDI 混合。混合比为 100 重量份预聚物 : 2.51 重量份 Vestanat IPDI。因此引入到该点的所有的 NCO 和 OH 基团的总 NCO/OH 比为 1.05。将混合物涂覆到 25 μm 厚的聚酯膜上。在 70℃ 蒸发溶剂。这得到 50 μm 厚的层。

[0190] 为了生产化学交联的胶带载体, 将该预聚物连续供应至预加热至 80℃ 的双螺杆挤出机中。同时将该多异氰酸酯在相同的位置连续计量到该双螺杆挤出机中。所用的计量的多异氰酸酯为 Vestanat IPDI。

[0191] 同样, 设置 1.05 的总 NCO/OH 比。

[0192] 因此, 混合比率还如下:

[0193] 100 重量份预聚物 : 2.51 重量份 Vestanat IPDI。

[0194] 连续地进行混合和传送。该挤出物离开挤出机所花费的时间为约 2 分钟。

[0195] 将挤出物直接施加到双辊施涂器装置,在该装置中将其涂覆于两个进入的双面硅化的聚酯膜之间,从而成型为膜。膜的厚度为 1.0mm。在冷却到室温之后,且在将两个硅化的聚酯膜之一移除之后,将该膜卷绕。将卷绕的膜在室温存储 2 周。

[0196] 然后将它再次部分展开,并层压到购自 National Starch 的聚丙烯酸酯类 PSADurotac 280-1753 上,以已经涂覆到 50 μm 厚度的硅化的聚酯膜上的形式存在。在根本没有进行任何预处理的情况下进行层压。这些使用聚丙烯酸酯类 PSA 的实验用于测试它在胶带中用作载体层或者作为功能层的用途。

[0197] 试验结果(实施例 2)总结于下表中:

[0198] 表 5:试验结果,实施例 2

[0199]

	羟基官能化的 聚氨酯热熔预 聚物	在溶液中与 IPDI 反应(交联) 之后的预聚物	在熔体中与 IPDI 反应(交联) 之后的预聚物	在交联和层压 至聚丙烯酸酯 类 PSA Durotac 280-1753 之后 的预聚物
G' (在 1 弧度/ 秒和 25°C)(Pa)	50 000	370 000	390 000	
G'' (在 1 弧度/ 秒和 25°C)	110 000	320 000	320 000	
G' (在 10 弧度/ 秒和 25°C)	270 000	610 000	650 000	
G'' (在 10 弧度 /秒和 25°C)	400 000	450 000	520 000	
拉伸强度,纵 向(N/mm ²)	0.1	1.4	1.6	
拉伸强度,横 向(N/mm ²)	0.1	1.3	1.4	
应变,纵向(%)	>1000	800	630	
应变,横向(%)	>1000	670	650	
松弛,纵向(%)	>90	48	51	
松弛,横向(%)	>90	49	50	
粘结强度,钢, 300 mm/min (N/cm)	12.8 (剥离角: 180°)	5.9 (剥离角: 180°)	4.9 (剥离角: 180°)	34.7 (剥离角: 90°)
在室温 1 kg 载 荷在剪切试验 中的保持时间 (min)	16	350	800	900

[0200] 作为比较,以 50 μm 厚的层施加到 25 μm 厚的聚酯膜上的 Durotac280-1753PSA 的粘结强度为 5.9N/cm。

[0201] 实施例 3

[0202] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并因此化学反应而制备：

[0203] 表 6 :羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成, 实施例 3

[0204]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH 基团的数目 占总数的百分比	带有 OH 基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol 1010L	11.1	8.0	8.1	4.1
Voranol CP 3355	6.4	2.0	1.3	0.7
Voranol P400	52.8	90.0	90.6	45.5
Mark DBTL	0.1			
Vestanat IPDI	29.6			49.7
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0205] *在非常理想化的假设, Voranol 1010L 和 Voranol P400 的官能度恰好为 2 和 Voranol CP 3355 的官能度恰好为 3 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。

[0206] 首先, 将除了 Vestanat IPDI 之外的所列的所有原料在 70°C 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后, 混入 Vestanat IPDI, 并混合 15 分钟。由于所产生的反应热, 混合物升温到 100°C, 其后分配到储存容器中。

[0207] NCO/OH 比率为 0.98。计算的理论胶凝点为 0.98。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 2.0% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 3500g/mol 的聚丙二醇。因此, 约 1.3% 的带有 OH 基的起始物质分子是三官能的。总之, 在理想化的考虑下, 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 0.7% 的分子是三官能的, 并且因此能够形成支化的结构。参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 99.3% 分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000 (在理想化的考虑下)。

[0208] 得到的预聚物在室温为固体, 并且在稠度方面为橡胶状的, 并且是粘性的 (压敏粘合性的)。在室温 (23°C) 的复数粘度 η^* 为 36000 帕, 在 70°C 的为 95 帕。

[0209] 重均摩尔质量 M_w 为 99000g/mol, 数均摩尔质量 M_n 为 13600g/mol。

[0210] 得到的预聚物是可熔的。

[0211] 对于一些实验, 该预聚物是溶于丙酮中的。

[0212] 用途:

[0213] 为了生产压敏粘合剂 (PSA) 的膜, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温涂覆到 25 μ m 厚的聚酯膜上。在 70°C 蒸发溶剂。这得到 50 μ m 厚的层。

[0214] 为了生产化学交联的 PSA, 将在丙酮中的预聚物溶液在室温与 Desmodur W 混合。混合比为 100 重量份预聚物 : 2.16 重量份 Desmodur W。因此引入到该点的所有的 NCO 和 OH 基团的总 NCO/OH 比为 1.05。将混合物涂覆到 25 μ m 厚的聚酯膜上。在 70°C 蒸发溶剂。这得到 50 μ m 厚的层。

[0215] 为了生产化学交联的胶带载体, 将该预聚物连续供应至预加热至 80°C 的双螺杆挤出机中。同时将该多异氰酸酯在相同的位置连续计量到该双螺杆挤出机中。所用的计量的

多异氰酸酯为 Desmodur W。

[0216] 同样,设置 1.05 的总 NCO/OH 比。

[0217] 因此,混合比率还如下:

[0218] 100 重量份预聚物 :2.16 重量份 Desmodur W。

[0219] 连续地进行混合和传送。该挤出物离开挤出机所花费的时间为约 2 分钟。

[0220] 将挤出物直接施加到双辊施涂器装置,在该装置中将其涂覆于两个进入的双面硅化的聚酯膜之间,从而成型为膜。膜的厚度为 1.0mm。在冷却到室温之后,且在将两个硅化的聚酯膜之一移除之后,将该膜卷绕。将卷绕的膜在室温存储 2 周。

[0221] 然后将它再次部分展开,并层压到购自 National Starch 的聚丙烯酸酯类 PSA Durotac 280-1753 上,以已经涂覆到 50 μm 厚度的硅化的聚酯膜上的形式存在。在根本没有进行任何预处理的情况下进行层压。这些使用聚丙烯酸酯类 PSA 的实验用于测试它在胶带中用作载体层或者作为功能层的用途。

[0222] 试验结果(实施例 3)总结于下表中:

[0223] 表 7:试验结果,实施例 3

[0224]

	羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物	在溶液中与 Desmodur W 反应(交联)之后的预聚物	在熔体中与 Desmodur W 反应(交联)之后的预聚物	在交联和层压至聚丙烯酸酯类 PSA Durotac 280-1753 之后的预聚物
G' (在 1 弧度/秒和 25°C)(Pa)	9000	90 000	100 000	
G'' (在 1 弧度/秒和 25°C)	28 000	88 000	95 000	
G' (在 10 弧度/秒和 25°C)	65 000	250 000	270 000	
G'' (在 10 弧度/秒和 25°C)	110 000	150 000	160 000	
拉伸强度, 纵向(N/mm ²)	<0.1	0.7	0.8	
拉伸强度, 横向(N/mm ²)	<0.1	0.6	0.8	
应变, 纵向(%)	>1000	400	450	
应变, 横向(%)	>1000	390	470	
松弛, 纵向(%)	>90	42	41	
松弛, 横向(%)	>90	40	42	
粘结强度, 钢, 300 mm/min (N/cm)	8.0 (剥离角: 180°)	1.3 (剥离角: 180°)	0.9 (剥离角: 180°)	15.0 (剥离角: 90°)
在室温 1 kg 载荷在剪切试验中的保持时间 (min)	<1	260	250	320

[0225] 作为比较,以 50 μm 厚的层施加到 25 μm 厚的聚酯膜上的 Durotac280-1753PSA 的粘结强度为 5.9N/cm。

[0226] 实施例 4

[0227] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并因此化学反应而制备:

[0228] 表 8:羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成,实施例 4

[0229]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH基团的数目 占总数的百分比	带有OH基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol P400	17.2	40	40.0	20.8
Voranol CP 6055	34.9	8.6	5.8	3.0
乙二醇	2.5	40	40.0	20.8
Lutensol AO7	2.8	2.8	5.6	2.9
Voranol 2000L	17.3	8.6	8.6	4.6
Tinuvin 400	0.6			
Tinuvin 292	0.3			
Coscat 83	0.1			
Aerosil R 202	2.1			
Expancel 092 DETX 100 d25	1.8			
Vestanat IPDI	20.4			47.9
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0230] *在非常理想化的假设, Voranol P400 和 Voranol 2000L 的官能度恰好为 2 和 Voranol CP 6055 的官能度恰好为 3 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。对于 Lutensol AO7, 假设官能度为 1。

[0231] 首先, 将除了乙二醇和 Vestanat IPDI 之外的所列的所有原料在 70°C 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后, 混入乙二醇, 并混合 15 分钟, 接着混入 Vestanat IPDI, 并混合 15 分钟。由于所产生的反应热, 混合物升温到 100°C, 其后分配到储存容器中。

[0232] NCO/OH 比率为 0.92。当 Lutensol AO7 没有包括在计算中时, 计算的理论胶凝点为 0.92。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 8.6% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 6000g/mol 的聚丙二醇。因此, 约 5.8% 的带有 OH 基的起始物质分子是三官能的。总之, 在理想化的考虑下, 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 3.0% 的分子是三官能的, 并且因此能够形成支化的结构。

[0233] 参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 92.4% 分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000 (在理想化的考虑下)。

[0234] 得到的预聚物在室温为固体, 并且在稠度方面为橡胶状的, 并且是粘性的 (压敏粘合性的)。在室温 (23°C) 的复数粘度 η^* 为 75000 帕, 在 70°C 的为 650 帕。

[0235] 重均摩尔质量 M_w 为 130000g/mol, 数均摩尔质量 M_n 为 15900g/mol。

[0236] 得到的预聚物是可熔的。

[0237] 用途:

[0238] 这次仅用预聚物用于生产化学交联的粘弹性胶带载体。

[0239] 对于这个目的, 将它连续供应至预加热至 80°C 的双螺杆挤出机。同时将该多异氰酸酯在相同的位置连续计量到该双螺杆挤出机中。所用的计量的多异氰酸酯为 Vestanat IPDI。

[0240] 设置 1.05 的总 NCO/OH 比。

[0241] 因此混合比率如下:

[0242] 100 重量份预聚物 :2.90 重量份 Vestanat IPDI。

[0243] 连续地进行混合和传送。该挤出物离开挤出机所花费的时间为约 2 分钟。

[0244] 将挤出物直接施加到双辊施涂器装置,在该装置中将其涂覆于两个进入的双面硅化的聚酯膜之间,从而成型为膜。膜的厚度为 1.0mm。在冷却到室温之后,且在将两个硅化的聚酯膜之一移除之后,将该膜卷绕。将卷绕的膜在室温存储 2 周。

[0245] 然后将它再次部分展开,并层压到购自 National Starch 的聚丙烯酸酯类 PSA Durotac 280-1753 上,以已经涂覆到 50 μm 厚度的硅化的聚酯膜上的形式存在。在根本没有进行任何预处理的情况下进行层压。这些使用聚丙烯酸酯类 PSA 的实验用于测试它在胶帶中用作载体层或者作为功能层的用途。

[0246] 试验结果(实施例 4)总结于下表中:

[0247] 表 9 :试验结果,实施例 4

[0248]

	羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物 (1 mm 厚的膜)	在熔体中与 Vestanat IPDI 反应(交联)之后的预聚物(1 mm 厚的膜)	在交联和层压至聚丙烯酸酯类 PSA Durotac 280-1753 之后的预聚物
G' (在 1 弧度/秒 和 25°C)(Pa)	11 000	100 000	
G'' (在 1 弧度/秒 和 25°C)	31 000	85 000	
G' (在 10 弧度/秒 和 25°C)	95 000	270 000	
G'' (在 10 弧度/秒 和 25°C)	150 000	240 000	
拉伸强度, 纵向 (N/mm ²)	0.1	1.1	
拉伸强度, 横向 (N/mm ²)	0.1	1.1	
应变, 纵向(%)	>1000	770	
应变, 横向(%)	>1000	750	
松弛, 纵向(%)	85	56	
松弛, 横向(%)	86	57	
粘结强度, 钢, 300 mm/min (N/cm)	11.1 (剥离角: 90°)	4.1 (剥离角: 90°)	29.0 (剥离角: 90°)
在室温 1 kg 载荷在 剪切试验中的保持 时间(min)	13	6000	>10 000

[0249] 作为比较,以 50 μm 厚的层施加到 25 μm 厚的聚酯膜上的 Durotac280-1753PSA 的粘结强度为 5.9N/cm。

[0250] 对比例 1

[0251] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并

因此化学反应而制备：

[0252] 表 10：羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成，对比例 1

[0253]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH 基团的数目 占总数的百分比	带有 OH 基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol P400	36.3	42	43.5	22.5
Voranol CP 1055	14.4	10	6.9	3.6
MP Diol	8.7	48	49.6	25.7
Coscat 83	0.1			
Vestanat IPDI	40.5			48.2
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0254] *在非常理想化的假设，Voranol P400 的官能度恰好为 2 和 Voranol CP1055 的官能度恰好为 3 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。

[0255] 首先，将除了 MP Diol 和 Vestanat IPDI 之外的所列的所有原料在 70℃ 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后，混入 MP Diol，并混合 15 分钟，接着同样地混入 Vestanat IPDI，并混合 15 分钟。由于所产生的反应热，混合物升温到 110℃，其后排放到储存容器中。

[0256] NCO/OH 比率为 0.91。计算的理论胶凝点为 0.91。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 10.0% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 1000g/mol 的聚丙二醇。因此，带有 OH 基的约 6.9% 的起始物质分子是三官能的。总之，在理想化的考虑下，参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 3.6% 的分子是三官能的，并且因此能够形成支化的结构。参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 100% 分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000（在理想化的考虑下）。

[0257] 得到的预聚物在室温为固体，具有脆性硬度，并且在稠度方面为非粘性的（非压敏粘合性的）。在 25℃，在 1 弧度 / 秒和在 10 弧度 / 秒每种情况下的 G' 都大于 10^6 帕。没有表明具有适合于 PSA 应用的粘弹性。

[0258] 对比例 2

[0259] 该羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物通过使所示比例的以下起始物质均匀混合并因此化学反应而制备：

[0260] 表 11：羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的组成，对比例 2

[0261]

起始物质	重量份额 (重量%)	OH基团的数目 占总数的百分比	带有OH基团的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*	所有官能化的 分子的数目占 总数的百分比 (理想化地)*
Voranol P400	45.0	50.0	50.0	25.3
MP Diol	9.4	50.0	50.0	25.3
Coscat 83	0.1			
Vestanat IPDI	45.5			49.4
总计	100.0	100.0	100.0	100.0

[0262] *在非常理想化的假设, Voranol P400 的官能度恰好为 2 的情况下根据起始物质中 OH 数目或 NCO 数目和重量份额计算得到。

[0263] 首先, 将除了 MP Diol 和 Vestanat IPDI 之外的所列的所有原料在 70°C 的温度和 100mbar 的压力混合 1.5 小时。然后, 混入 MP Diol, 并混合 15 分钟, 接着同样地混入 Vestanat IPDI, 并混合 15 分钟。由于所产生的反应热, 混合物升温到 110°C, 其后分配到储存容器中。

[0264] NCO/OH 比率为 0.98。计算的理论胶凝点为 1.0。引入来形成羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的 0% 的羟基源自官能度大于 2 和数均摩尔质量为 1000g/mol 的聚丙二醇。因此, 不存在三官能的起始物质分子。参与羟基官能化的聚氨酯热熔预聚物的分子构建中的 100% 分子的相对摩尔质量为小于或等于 1000 (在理想化的考虑下)。

[0265] 得到的预聚物在室温为固体, 具有脆性硬度, 并且在稠度方面为非粘性的 (非压敏粘合性的)。在 25°C, 在 1 弧度 / 秒和在 10 弧度 / 秒每种情况下的 G' 都大于 10^6 Pa。没有表明具有适合于 PSA 应用的粘弹性。