



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 242 T2** 2006.12.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 112 296 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 242.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/15604**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 939 619.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/075209**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **14.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.12.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 18/42** (2006.01)

**C09J 175/06** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**326855                      07.06.1999                      US**

(73) Patentinhaber:

**National Starch and Chemical Investment Holding  
Corp., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**Meissner, Bolte & Partner, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**GRAHAM, Malcolm, Old Windsor, Berks SL4 2QQ,  
GB**

(54) Bezeichnung: **REAKTIVER HEISSSCHMELZKLEBER MIT HOHER ANFANGSFESTIGKEIT HERGESTELLT  
DURCH PREPOLYMERISIERUNG IM HAUPTREAKTOR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf reaktive Schmelzkleber mit hoher Grünfestigkeit, die im ersten Schritt der Reaktion aus einem Hydroxy-terminierten Polyester-Prepolymer mit hohem Molekulargewicht hergestellt werden, welches bei einer anwendbaren Temperatur kristallisieren wird und zähe, schnell härtende Eigenschaften im ungehärteten Kleber erzeugen wird.

**[0002]** Reaktive Schmelzkleber sind 100% feste, lösungsmittelfreie Urethan-Prepolymere. Anders als herkömmliche Schmelzen, die wiederholt aus ihrem festen Zustand erhitzt und zu einer flüssigen Form verlaufen lassen werden können, verhält sich die reaktive heiße Schmelze bzw. der reaktive Schmelzkleber wie ein Thermoplast und macht eine irreversible chemische Reaktion durch, sobald sie/er in Gegenwart von Umgebungsfeuchtigkeit verteilt wird.

**[0003]** Die reaktiven Schmelzkleber bzw. heißen Schmelzen (reactive hot melts) sind Isocyanat-terminierte Prepolymere, die mit Oberflächen- oder Umgebungsfeuchtigkeit unter Kettenverlängerung reagieren, indem ein neues Polyurethan-Polymer gebildet wird, das eine Leistungsfähigkeit liefert, die der überlegen ist, die mit herkömmlichen Schmelzklebern erhalten wird.

**[0004]** Diese reaktiven Schmelzkleber werden an eine Vielzahl von Substraten, einschließlich Kunststoffe, Holz, Gewebe und einige Metalle, binden, was sie zu idealen Kandidaten zum Verbinden von unterschiedlichen Substraten macht. Darüber hinaus sind sie von Natur aus flexibel und dauerhaft, so dass sie in extremen Temperaturbereichen von  $-30$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$  verwendet werden können, während sie gleichzeitig ausgezeichnete Feuchtigkeitsbeständigkeit und Beständigkeit gegen Chemikalien bereitstellen.

**[0005]** US 5 472 785 offenbart eine durch Feuchtigkeit härtbare Schmelzkleberzusammensetzung, umfassend (a) ein erstes Isocyanat-terminiertes Polyurethan-Prepolymer, das das Reaktionsprodukt eines kristallinen Polyesterpolyols und eines Polyisocyanats ist; (b) ein kristallines, reaktives Wachs und (c) gegebenenfalls ein zweites Isocyanat-terminiertes Polyurethan-Prepolymer, das das Reaktionsprodukt eines Polyisocyanats und eines Hydroxyl-funktionellen Polymers ist, das ein anderes als das kristalline Polyesterpolyol ist.

**[0006]** EP-A-0419928 offenbart Polyurethan-Kleber auf der Basis von Hydroxyl-funktionellen Polyestern und Polyisocyanaten. Diese Kleber besitzen ausgezeichnete Lagerungsstabilität und können als Ein-Komponenten-Kleber verwendet werden.

**[0007]** EP-A-0484761 offenbart Schmelzkleber mit kristallinen Isocyanatgruppen auf der Basis von (i) 70–95 Gew.-% eines Prepolymers A auf der Basis von Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 10000 und Schmelzpunkten von  $50$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  und Diisocyanaten mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen der Diisocyanate zu Hydroxylgruppen der Polyesterdirole von 3:1 bis 1,2:1 und (ii) 5–30 Gew.-% einer Komponente B mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 10000 auf der Basis von Polyestern mit Schmelzpunkten von  $60$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , wobei die Komponente B bis zu 0,5 Zerewitinow-aktive Gruppen enthält.

**[0008]** Polymere mit hohem Molekulargewicht, typischerweise Polycaprolacton,  $\text{HO}[(\text{CH}_2)_5\text{OCO}]_n\text{H}$  oder Copolymere, die Polycaprolacton enthalten, können als vorgeformte Polymere in einem körnigen Zustand bzw. granulären Zustand zu Polyestern mit niedrigem Molekulargewicht, Polyethern oder einem Gemisch aus Polyestern und Polyethern vor einer Reaktion mit einem Diisocyanat zur Bildung eines Polyurethan-Schmelzklebers gegeben werden. Der Vorteil der Zugabe eines hochmolekulargewichtigen Polymers mit Kristallisationseigenschaften ist die Erzeugung einer hohen ungehärteten Grünfestigkeit. Wenn ein kristallines Polymer enthalten ist, wird die Kristallisation üblicherweise durch reduzierte Polymermobilität in der Matrix unterdrückt. Aus diesen Gründen ist Polycaprolacton, ein Polymer, das seine kristallinen Eigenschaften beibehält, die beste Wahl. Allerdings resultiert das hohe Molekulargewicht, das zur Erzielung nützlicher Eigenschaften benötigt wird, in einem Polymer sehr hoher Viskosität, das praktisch nur in granulärer Form verwendet werden kann.

**[0009]** [Fig. 1](#) ist eine exotherme Kühlungskurve, die die Kühlung eines Polyurethan-Prepolymers gemäß der vorliegenden Erfindung und CAPA 640, ein Caprolacton von Solvay, vergleicht.

**[0010]** [Fig. 2](#) ist eine "CARIMED"-Rheometer-Kühlungskurve von  $80^{\circ}\text{C}$  auf  $20^{\circ}\text{C}$  für mit Feuchtigkeit härtende reaktive Polyurethan-Schmelzkleber.

**[0011]** Gemäß der vorliegenden Erfindung werden ein Polyurethan-Prepolymer, das durch erste Umsetzung eines Hexandioladipat-Polyesters, der ein Molekulargewicht von größer als 7000 hat, mit einem Polyisocyanat

oder Diisocyanat in einem NCO:OH-Verhältnis von 0,7:1 bis 1:0,7 und dann Umsetzen eines Polyols mit niedrigem Molekulargewicht, das ein Molekulargewicht von 50 bis 15000 hat, hergestellt wird, und ein Isocyanat-terminierter, reaktiver Schmelzkleber, der das Prepolymer von oben und zusätzliche Di- oder Polyisocyanate umfasst, wobei das Prepolymer und zusätzliche Di- oder Polyisocyanate in einem NCO:OH-Verhältnis von 1,2:1 bis 3:1 sind, bereitgestellt.

**[0012]** Gemäß der Erfindung wurde festgestellt, dass ausgehend von einem Polyester mit niedrigem Molekulargewicht, der im Reaktor zu dem gewünschten höheren Molekulargewicht polymerisiert werden kann, die Notwendigkeit, Körner bzw. Granulat zu verwenden, und die mit einer Granulierung verbundenen Kosten eliminiert werden können.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung richtet sich auf reaktive Schmelzkleber mit hoher Grünfestigkeit, die aus einem Prepolymer auf der Basis eines Polyesters mit hohem Molekulargewicht hergestellt werden.

**[0014]** Das Prepolymer ist ein Hydroxy-terminiertes Prepolymer, das aus einem Polyester mit hohem Molekulargewicht und einem Poly- oder Diisocyanat hergestellt wird.

**[0015]** Der Polyester mit hohem Molekulargewicht ist vorzugsweise Hexandioladipat, das ein Hydroxy-terminierter Polyester ist, der durch die Reaktion eines Hexandiols und Adipinsäure hergestellt wird. Vorzugsweise hat der Hexandioladipat-Polyester ein Molekulargewicht von über 7000 oder 10000. Beispiele für im Handel verfügbare Hexandioladipate umfassen DYNACOLL 7360 mit einem Molekulargewicht von 3600 oder DYNACOLL 7361 mit einem Molekulargewicht von 7000, die alle von Hüls erhältlich sind. Polyester mit höherem Schmelzpunkt können verwendet werden, die auf Hexandioldodecan-Disäure basieren, z.B. DYNACOLL 7380, oder 7381, das auf Hexandiol-Azelainsäure basiert. Das Molekulargewicht der DYNACOLL werden aus den Hydroxylzahlen errechnet. Bevorzugt ist DYNACOLL 7361, das, wenn es polymerisiert wird, schnell bei 40 bis 50°C unter Erhalt eines zähen Elastomers kristallisiert.

**[0016]** In den meisten Anwendungen gibt es die Notwendigkeit für eine schnelle Festigkeitsentwicklung über einen Bereich von Umgebungstemperaturen bis zu 40°C. Der Hexandiol/Adipinsäure-Polyester beginnt in der Region von 40°C zu kristallisieren. Das 7200-Molekulargewichts-Polymer ist der im Handel am besten verfügbare Polyester. Eine Alternative wäre ein reiner Polyester auf Hexandiol/Adipinsäure-Basis mit einem geeigneten hohen Molekulargewicht (30000 bis 60000), um Grünfestigkeit zu erzeugen, allerdings würde dieser Polyester in einem getrennten Reaktor hergestellt und als Granulat bzw. Körner hergestellt.

**[0017]** Der Polyester wird mit einem Poly- oder Diisocyanat unter Produktion eines Hydroxy-terminierten Prepolymers umgesetzt. Dieser Schritt wird die erste Stufe genannt. Wenn das Molekulargewicht des Polyesters zu hoch ist, kann ein Mischen schwierig sein und die Effizienz des Mischens in der Diisocyanat-Zugabephase wird kritisch. Es wurde festgestellt, dass, wenn der Polyester und das Diisocyanat in einem NCO:OH-Verhältnis von 0,7:1,0 bis 1:0,7 umgesetzt werden, ein Prepolymer mit hohem Molekulargewicht vor der Zugabe von Polyolen in der zweiten Stufe der Reaktion gebildet werden kann, das oberhalb 120°C rührbar ist und ausreichend stabil ist. Wenn im Gegensatz dazu ein Hydroxyl-terminierter Polyester mit niedrigerem Molekulargewicht verwendet wird, d.h. einer mit einem Molekulargewicht von 3600, z.B. DYNACOLL 7360, und zwar in einem ähnlichen NCO:OH-Verhältnis, so ist die Viskosität des resultierenden Prepolymers für ein effizientes Vermischen zu hoch, und zwar wegen der höheren Konzentration an Urethangruppen.

**[0018]** Es ist bevorzugt, das Hydroxyl-terminierte Prepolymer unter Verwendung eines Überschusses an Poly- oder Diisocyanat herzustellen. Dann können Nachzugabe-Polyole zugesetzt werden, und Wasser kann durch Vakuumstripping ohne die Komplikation der Nachzugabe-Polyole, die mit dem Isocyanat-terminierten Prepolymer reagieren, oder Wasser in den Nachadditions-Polyolen, die mit dem Isocyanat reagieren, kann entfernt werden.

**[0019]** Geeignete Di- oder Polyisocyanate zur Verwendung bei der Herstellung des Prepolymers werden aus der Gruppe ausgewählt, die aus Ethylendiisocyanat; Ethylidendiisocyanat; Propylendiisocyanat; 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-ethenyl)benzol ("m-TMI"); Methylen-bis-(4-cyclohexylisocyanat) ("HMDI"); 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ("4,4'MDI") und Isomeren davon; Isophorondiisocyanat ("IPDI"), 3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat; 3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanatcyanurat; Butylendiisocyanat; Hexamethylendiisocyanat; Toluendiisocyanat ("TDI"); Cyclopentyl-1,3-diisocyanat; Cyclohexyl-1,4-diisocyanat; Cyclohexyl-1,2-diisocyanat; 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat; 2,2-Diphenylpropan-4,4'-diisocyanat; p-Phenylendiisocyanat; m-Phenylendiisocyanat; Xylodiisocyanat; 1,4-Naphthylendiisocyanat; 1,5-Naphthylendiisocyanat; Diphenyl-4,4'-diisocyanat; Azobenzol-4,4'-diisocyanat; Diphenylsul-

phon-4,4'-diisocyanat; Dichlorhexamethylendiisocyanat; Furfurylidendiisocyanat; 1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat; 4,4',4''-triisocyanattriphenylmethan; 1,3,5-Triisocyanatbenzol; 2,4,6-Tri-isocyanatol; ISONATE M143, ein modifiziertes MDI von Dow, und 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-2,2',5,5-tetraisocyanat besteht.

**[0020]** Zur Verwendung hierin sind HMDI, 4,4'MDI, TDI und IPDI bevorzugt.

**[0021]** Die Prepolymere werden hergestellt, indem das Polyhexandioladipat in einer Trommel vorgeschmolzen wird und die Schmelze in einen Reaktor transferiert wird. Wasser kann entfernt werden, indem es bei 100°C oder höher unter Vakuum bei Rühren erwärmt wird. Das Diisocyanat wird in die Schmelze gerührt und wird 30 Minuten bei 140°C reagieren gelassen, um das Prepolymer zu bilden.

**[0022]** Zusätzliche optionale Polyole mit niedrigem Molekulargewicht können dann in Abhängigkeit von den erforderlichen Endigenschaften mit dem Prepolymer vermischt werden. Die Molekulargewichte dieser Polyole sind im Bereich von 50 bis 15000. Falls erforderlich kann erneut Wasser durch Erhitzen bei mehr als 100°C unter Vakuum bei Rühren entfernt werden. Diese Mischung aus Prepolymer mit hohem Molekulargewicht und Polyolen mit relativ niedrigem Molekulargewicht wird dann mit einem Überschuss an Diisocyanat umgesetzt, um einen Isocyanat-terminierten Schmelzkleber zu bilden. In diesem Schritt, die zweite Stufe, ist das NCO:OH-Verhältnis 1,2:1 bis 3:1, vorzugsweise 2:1. Ein reaktiver Schmelzkleber mit ausgezeichneter Grünfestigkeit, hoher Klebrigkeit und sehr guter thermischer Stabilität wird produziert. Der Gehalt an Prepolymer ist am nützlichsten im Bereich von 30 bis 60% und vorzugsweise 50 bis 60%.

**[0023]** Außerdem kann in der zweiten Stufe gegebenenfalls ein Nachzugabe an zusätzlichen Di- oder Polyisocyanaten, z.B. HMDI, 4,4'MDI, TDI, IPDI, rohes MDI oder IPDI-Trimer, erfolgen, um den Isocyanatspiegel des multifunktionellen Isocyanats zu erhöhen.

**[0024]** Beispiele für geeignete optionale Polyole für die zweite Stufe umfassen solche, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyester, Polyetherpolyolen, Polyalkylenpolyetherpolyolen, Polyacetalpolyolen, Polyamidpolyolen, Polyesteramidpolyolen und Polythioetherpolyolen besteht. Bevorzugt sind Polypropylenglycol-diole, z.B. VORNANOL P1010 mit einem Molekulargewicht von 1000 von Dow Chemical Company. Es können auch geringe Mengen an Triol vorliegen, z.B. Castoröl oder VORANOL CP255. Die bevorzugten Polyester können amorph oder kristallin sein, z.B. DYNACOLL 7360, 7361, 7250. Die optionalen Hydroxyverbindungen der zweiten Stufe werden in Mengen von 5 bis 70% vorliegen.

**[0025]** Je höher der Gehalt des Prepolymers der ersten Stufe ist, desto höher sind die thermische Schmelzstabilität und die Grünfestigkeit des resultierenden reaktiven Schmelzklebers. Allerdings verursacht eine Zunahme beim Gehalt des Prepolymers in der ersten Stufe eine Zunahme der Viskosität. Dies kann durch Verwendung von Polyolen in der zweiten Stufe mit niedrigem Molekulargewicht; Polyolen mit Molekulargewichten im Bereich von 50 bis 15000, kompensiert werden. Außerdem können geringe Mengen an Triol eingesetzt werden, um den Modul zu erhöhen und die gehärtete Beständigkeit gegen hohe Temperatur zu verbessern. Dies wird möglicherweise durch den Verdünnungseffekt des Prepolymers mit hohem Molekulargewicht ermöglicht, was gute thermische Stabilität ergibt.

**[0026]** Die resultierenden reaktiven Schmelzkleber können auch optionale Nachzugabeingredientien enthalten, z.B. einen Katalysator, der die Härtungsgeschwindigkeit des Klebers verbessert. Beispiele für solche Katalysatoren umfassen 2,2'-Dimorpholinethylether und Di(2,6-dimethylmorpholinethyl)ether-Katalysatoren.

**[0027]** Der Kleber kann auch andere zusätzliche Ingredientien, z.B. Adhäsionspromotoren, Verdünnungsmittel, Weichmacher und Füllstoffe, umfassen. Weitere optionale Ingredientien umfassen Kettenverlängerungsmittel, thermoplastische Harze, Antioxidantien, Pigmente und UV-Absorptionsmittel.

## BEISPIELE

**[0028]** Zugeigenschaften, Elastizitätsmodul, Streckspannung und Bruchdehnung wurden gemessen, indem geschmolzener, ungehärteter, reaktiver Schmelzkleber mit einem Beschichtungsblock auf Trennpapier aufgetragen wurde. Die Abmessungen der Streifen wurden gemessen und die Filme wurden an einem Instron-Tensometer, Modell 4302, gedehnt.

**[0029]** DSC wurde mit einem Mettler Toledo DSC 820 gemessen.

**[0030]** Die Viskosität wurde an einem Brookfield Thermoset bei 140°C mit 1 Upm gemessen.

## Beispiel 1

**[0031]** Die Eigenschaften eines Prepolymers, das durch Umsetzung eines Hydroxy-terminierten Hexandioldipats mit einem Molekulargewicht von 7200 (DYNACOLL 7361) mit 4,4'MDI in einem NCO:OH-Verhältnis von 0,9:1 hergestellt worden war, wurden mit einem Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 37000 (CAPA 640 von Solvay) verglichen.

**[0032]** Das Prepolymer wurde mit CAPA 640 durch Messung der Exothermie nach Abkühlen auf 40°C verglichen. Das Prepolymer benötigt etwa 1,5 Minuten, um vollständig zu kristallisieren, wohingegen CAPA 640 4,5 Minuten benötigt. Siehe [Fig. 1](#). Diese erhöhte Geschwindigkeit bietet einen Vorteil, wenn schnelle Härtung erforderlich ist.

**[0033]** Streifen des Prepolymers wurden hergestellt, indem das geschmolzene Prepolymer auf Trennpapierstreifen aufgetragen wurde. Streifen des Polycaprolacton wurden hergestellt, indem vorgeschmolzene Körner auf Trennpapier aufgetragen wurden. Die Eigenschaften der resultierenden Kleber wurden gemessen und mit CAPA 640 verglichen. Die Resultate sind unten angegeben:

TABELLE 1A

	Elastizitätsmodul (Mpa)	Streckspannung (Mpa)	Verlängerung (%)
CAPA 640	195	14,5	>1000
Probe 1	273	9,6	>800

TABELLE 1B

## DSC

	Kühlungszeit zum Kristallisieren bei 40°C (min)	Kühlungskristalli- sierungsbeginn (°C)	Delta H (mJ/g)	Schmelzpeak (°C)
CAPA 640	6	34	64,0	55
Probe	1	41	66,6	56,6

## Viskosität

CAPA 640	164000 mPas
Probe 1	98000 mPas

**[0034]** Die Zugeigenschaften des Polymers sind in der gleichen Größenordnung wie von CAPA 640. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist höher.

## Beispiel 2

**[0035]** Ein Prepolymer wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei 55 Teile DYNACOLL 7361 und 2,0 Teile 4,4'MDI verwendet wurden. Das Prepolymer hat bei 120°C eine Viskosität von 50000 mPas, wenn mit einem Brookfield Thermoset bei 140°C mit 1 Upm gemessen wird.

**[0036]** Dem Prepolymer wurden die folgenden Polyole zugesetzt und es wurde unter Vakuum zu einem Wassergehalt von < 0,05% erwärmt:

23,8 Teile DYNACOLL 7360  
10,0 Teile VORANOL P1010

**[0037]** Die gemischten Polyole wurden dann mit einem Überschuss an Diisocyanat-9,2 Teile 4,4'MDI umgesetzt und für 30 Minuten bei 140°C umgesetzt.

**[0038]** Der resultierende Kleber hatte eine Viskosität von 50000 mPas bei 120°C; die thermische Stabilität bei 120°C zeigte eine 14%ige Zunahme in 4 Stunden.

**[0039]** Eine CARIMED-Rheologie-Analyse einer ungehärteten Probe, die von 80°C auf 20°C abgekühlt wurde, wurde mit einem Konkurrenzkleber, der Polycaprolacton enthielt, verglichen. Die Entwicklung von  $G'$  und  $G''$  ist bei der Abkühlung fast identisch. Siehe [Fig. 2](#). Die rechte Abszisse  $\tan\Delta$  ist das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul. Je höher der Wert ist, desto flüssiger ist die Probe. Wenn der Wert unter 1 ist, ist die Probe mehr fest als flüssig. Die Abszisse auf der linken Seite zeigt die Werte für  $G'$ , den Speichermodul, und  $G''$ , den Verlustmodul.

**[0040]** Wie in [Fig. 2](#) zu sehen ist, sind die Werte für  $G'$  und  $G''$  unter 36°C sehr ähnlich, allerdings erfolgt das Einsetzen einer Kristallisation für den Polycaprolacton-Kleber bei einer höheren Temperatur. Der Grund für diesen Unterschied ist das Vorliegen von DYNACOLL 7380, welches ein Polyester mit höherem Schmelzpunkt ist als DYNACOLL 7360 und bei einer höheren Temperatur kristallisiert. Die Hauptbeobachtung ist, dass die Moduli und das Verhältnis der Moduli ähnlich sind, was zeigt, dass die Probe mit dem Prepolymer ebenso zäh ist wie eine Probe, die Polycaprolacton enthält.

**[0041]** Dieser Kleber ist für ein Profileinwickeln geeignet, bei dem die gewickelte Folie unter Spannung steht. Der Effekt des zähen Polymers besteht darin, eine schnelle Festigkeitsentwicklung nach Laminierung zu ergeben.

### Beispiel 3

**[0042]** Ein Prepolymer der ersten Stufe wurde mit 40 Teilen DYNACOLL 7361 und 1,0 Teilen 4,4'MDI hergestellt, die im Reaktionsgefäß kombiniert wurden und für eine Stunde bei 130°C bis 150°C umgesetzt wurden. Das NCO/OH-Verhältnis war 0,7/1. Das Prepolymer hat eine Viskosität, gemessen mit einem Brookfield-Thermoset bei 140°C mit 1 Upm, von 18000 mPas bei 120°C.

**[0043]** Die folgenden Polyole wurden dem Prepolymer zugesetzt und unter Vakuum zu einem Wassergehalt von < 0,05% erhitzt.

DYNACOL 7360	5,0
DYNACOLL 7380	10,0
PPG 1000	22,0
ISONATE M143	16,7

**[0044]** Der resultierende Kleber hatte eine Viskosität bei 120°C von 18000 mPas.

**[0045]** Die oben genannten Eigenschaften geben an, dass diese Probe für ein Profileinwickeln mit einer dünneren Folie mit weniger Restspannung geeignet ist.

### Patentansprüche

1. Polyurethan-Prepolymer, das durch erste Umsetzung eines Hexandioladipat-Polyesters, der ein Molekulargewicht von größer als 7.000 hat, mit einem Polyisocyanat oder Diisocyanat in einem NCO:OH-Verhältnis von 0,7:1 bis 1:0,7 und dann Umsetzen eines Polyols mit niedrigem Molekulargewicht, das ein Molekulargewicht von 50 bis 15.000 hat, hergestellt wird.

2. Polymer nach Anspruch 1, wobei die Polyole mit niedrigem Molekulargewicht trifunktionelle Polyole umfassen.

3. Polyurethan-Polymer nach Anspruch 1, wobei die Polyole mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Polyetherpolyolen, Polyalkylenpolyetherpolyolen, Polyacetalpolyolen, Polyamidpolyolen, Polyesteramidpolyolen, Polythioetherpolyolen, Polypropylenglykolen und Kombinationen davon, ausgewählt sind.

4. Isocyanat-terminierter reaktiver Schmelzkleber, umfassend das Prepolymer nach Anspruch 1 und zusätzliche Di- oder Polyisocyanate, wobei das Prepolymer und zusätzliche Di- oder Polyisocyanate in einem NCO:OH-Verhältnis von 1,2:1 bis 3:1 vorliegen.

5. Reaktiver Schmelzkleber nach Anspruch 4, der zusätzlich ein optionales Additiv, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,2'-Dimorpholinoethylether-Katalysator, Di(2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether-Katalysator, Adhäsionspromotoren, Verdünnungsmitteln, Weichmachern, Füllstoffen, Kettenverlängerungsmitteln, thermoplastischen Harzen, Antioxidationsmitteln, Pigmenten, UV-Absorptionsmitteln und Kombinationen davon, umfasst.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

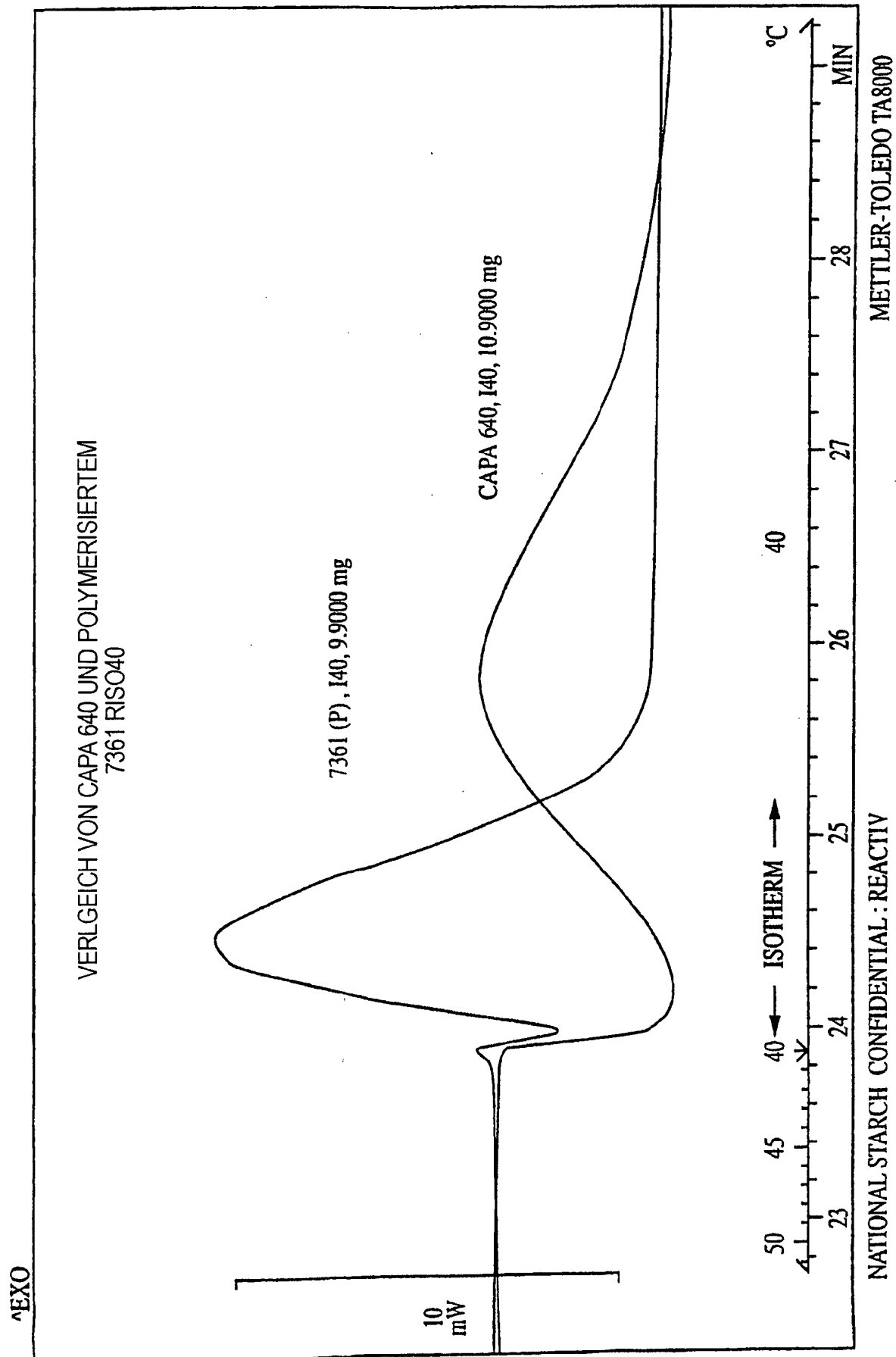
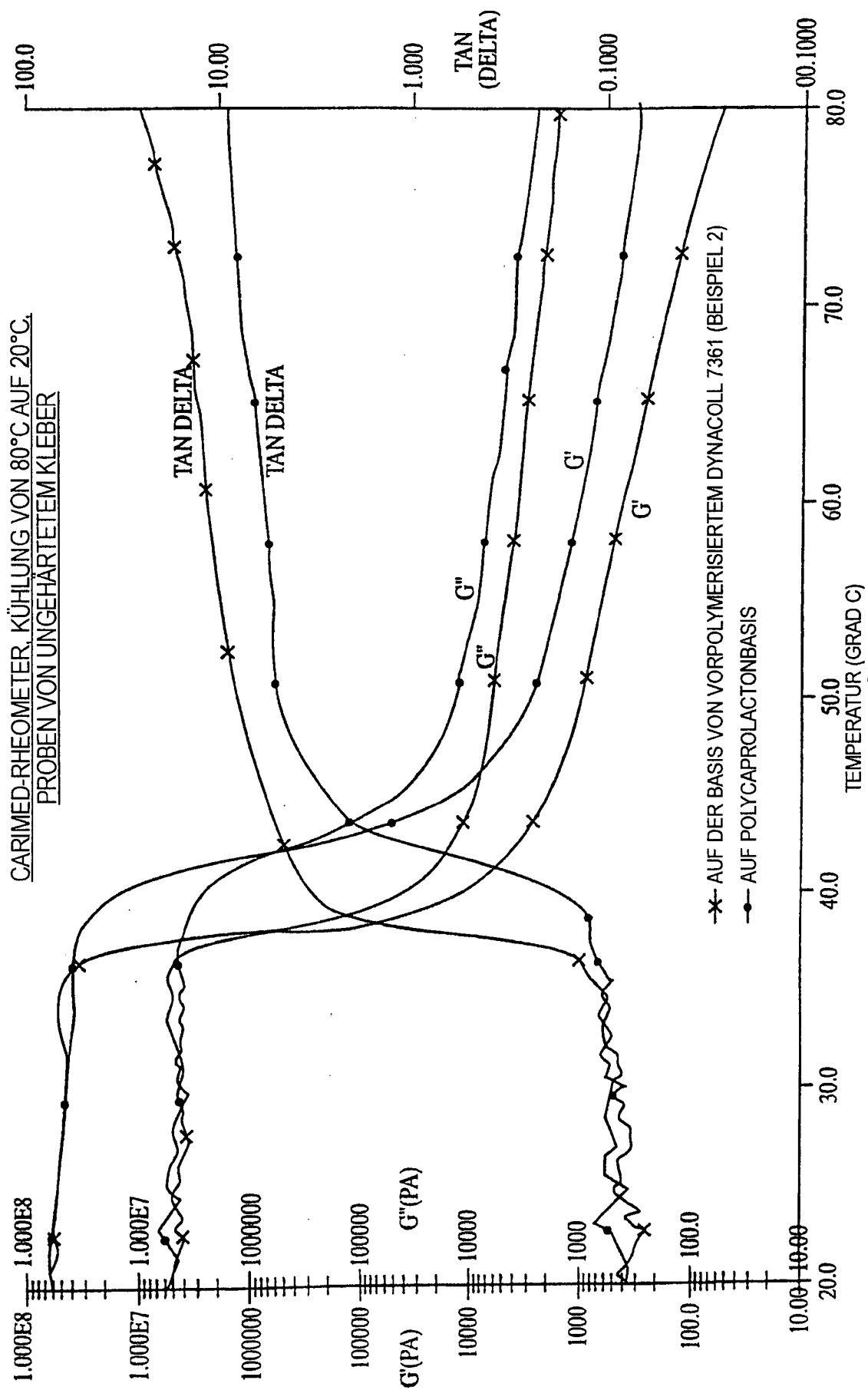


FIG. 1

NATIONAL STARCH CONFIDENTIAL : REACTIV





**FIG. 2**