



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 15 478 T2 2006.08.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 319 032 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 15 478.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/29083**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 971 129.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/024775**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 18/08 (2006.01)**

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
234307 P 21.09.2000 US

(73) Patentinhaber:
Cytec Technology Corp., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Diehl & Partner, 80333 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
KOBYLANSKA, Irina, Stamford, US; KONKUS, David M., Yonkers, US; LEY, David A., New Canaan, US

(54) Bezeichnung: **Bei niedriger Temperatur wärmeaktivierte Klebstoffe mit hoher Wärmebeständigkeit**

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

ERFINDUNGSGEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymer-Komponente, welche gesteuerte Verzweigung aufweist und für die Verwendung als ein Klebstoff bzw. Haftmittel (im Folgenden synonym verwendet) geeignet ist. Im Falle von Polyurethan- oder Polyurethanharnstoff-Polymeren kann gesteuerte Verzweigung erreicht werden durch die Beimischung von polyfunktionellen Komponenten in die Polymer-bildende oder Präpolymer-bildende Reaktion.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es besteht signifikantes Interesse an der Entwicklung von lösungsmittelfreien, wässrigen Polyurethan-Dispersionen für eine Anzahl von industriellen Anwendungen, einschließlich Klebstoffen, Beschichtungen und Tinten. Die hohe Viskosität der intermediären Präpolymere erfordert üblicherweise, dass vor dem Dispersions-schritt ein Viskosität vermindernendes Mittel, beispielsweise ein Lösungsmittel, hinzugefügt wird. Siehe zum Beispiel Dieterich, D., Progress in Organic Coatings, 9, 281 (1981).

[0003] Die Verwendung bestimmter Isocyanat-Komponenten, wie etwa TMXDI[®], (m-Tetramethylxylylendiisocyanat, ein Markenzeichen von Cytec Industries), welche keiner Selbstkondensation unterliegen, welche für andere konventionelle Isocyanat-Komponenten typisch ist, können Präparationen beigemischt werden, was es ermöglicht, Präpolymere geringerer Viskosität ohne die Notwendigkeit einer Zugabe jeglicher viskositätsvermindernder Mittel herzustellen. Mehrere unten aufgelistete Veröffentlichungen haben TMXDI in Klebstoffformulierungen verwendet, manche mit viskositätsvermindernden Mitteln, wie etwa organischen Lösungsmitteln.

[0004] US-Patent Nr. 5,432,228 von Hilken et al., offenbart Klebstoffzusammensetzungen und Verfahren zum Bonden von Substraten unter Verwendung der Klebstoffzusammensetzungen. Die Zusammensetzungen werden mittels eines Verfahrens hergestellt, welches ein Präpolymer-Reaktionsprodukt aus einem organischen Isocyanats, einer Polyhydroxyl-Verbindung und einem mehrwertigen Alkohol geringen Molekulargewichts oder Aminoalkohol mit einem Gemisch aus Monoamino- und Diamino-Verbindungen kombiniert, um bei dem Präpolymer Kettenverlängerung und Kettenabbruch durchzuführen. Dieses Patent beschäftigt sich auch mit der Änderung der Wärmebeständigkeit über die Zeit, im Hinblick auf die Wärmeaktivierung.

[0005] US-Patent Nr. 5,608,000 von Duan et al. offenbart wässrige Dispersionsklebstoffe, welche eine hohe Wärmebeständigkeit und geringe Aktivierungstemperatur aufweisen. Um diese Eigenschaften zu erreichen, ist Kettenverlängerung eines Präpolymers erforderlich, welches aus einem Diisocyanat und einem Gemisch hergestellt ist, welches ein Polyesterpolyol mit Sulfonatrest, eine Hydroxycarbonsäure und ein Diol geringen Molekulargewichts umfasst. Auch sind die einzigen Beispiele, welche exzellente Wärmebeständigkeit aufweisen, was das Fehlen jeglichen Misserfolgs definiert ist, die Proben, welche unter Verwendung eines Verfahrens hergestellt wurden, in welchem Aceton, d.h. ein übliches organisches Lösungsmittel, zugefügt wird.

[0006] US-Patent Nr. 5,703,158 von Duan et al., sowie die zugehörige PCT-Veröffentlichung Nr. WO 95/08583 von H. B. Fuller Licensing & Financing, Inc. offenbart wässrige Dispersionen und Verfahren zum Herstellen solcher Dispersionen, welche Polymere enthalten, welche entweder Sulfonat- oder ein Gemisch aus Sulfonat- und Carboxylat-Gruppen aufweisen. Diese Patente diskutieren auch die Verringerung der Kristallisierung von Klebstoffformulierungen, welche TMXDI enthalten.

[0007] Andere Veröffentlichungen, wie etwa TMXDI[®] (Meta) Aliphatic Isocyanate, The Choice for Aqueous Polyurethane Dispersions, Dez. 1999, haben offenbart, dass TMXDI in Präpolymeren für Dispersionen in Beschichtungsanwendungen verwendet werden kann. Diese Präpolymere können jedoch typischerweise nicht als Klebstoffe verwendet werden, da die zu ihrer Aktivierung erforderliche Temperatur höher als etwa 100°C und damit zu hoch für eine Verwendung in der Praxis ist.

[0008] Viele andere Veröffentlichungen beschreiben Polyurethan-Polymere oder Präpolymere, welche in Dispersionen verwendet werden, oder die Dispersionen selbst, sowie das Verfahren zum Herstellen solcher Polymere, Präpolymere oder Dispersionen. Beispiele für solche Veröffentlichungen umfassen US-Patente Nr. 4,147,679; 4,528,323; 4,558,090; 4,914,148; 5,155,163; 5,494,960; und 5,907,012.

[0009] Es ist erstrebenswert, eine Polymerzusammensetzung zu finden, welche für Klebstoffanwendungen nützlich ist, und welche die Zugabe organischen Lösungsmittels nicht erfordert und exzellente Wärmeaktivie-

zung und Wärmebeständigkeitseigenschaften aufweist. Zusätzlich ist es von Nutzen, die Möglichkeit zu haben, die Wärmebeständigkeit solcher Dispersionen durch Manipulation der molekularen Architektur des Polymers in der Dispersion weiter zu steuern.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer mit gesteuerter Verzweigung, welches gebildet wird von dem Reaktionsprodukt eines Präpolymers und eines Kettenverlängerers, wobei das Präpolymer selbst gebildet wird von dem Reaktionsprodukt eines Gemischs aus einer nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat-Komponente, einer Diol-Komponente mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis 6000 Gramm/Mol, welche in einer Menge von mehr als etwa 50 Gew.-% vorliegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers, und einer Ionen-bildenden Komponente. Der Kettenverlängerer umfasst eine Amin-enthaltende Verbindung und ist in einer Menge vorhanden, die genügt, um mit wenigstens etwa 99% der nach Bildung des Präpolymers vorhandenen Isocyanat-Gruppen zu reagieren. Die gesteuerte Verzweigung des Polymers umfasst wenigstens eines der folgenden:

eine Hydroxy-funktionelle Komponente mit einer Hydroxyl-Funktionalität von größer als 1,0 und einem Molekulargewicht von etwa 700 bis 2000; oder

eine Komponente mit geringem Molekulargewicht, welche mehr als zwei Hydroxylgruppen aufweist.

[0011] Vorteilhafterweise kann im Polymer ungesteuerte Verzweigung auch im Wesentlichen fehlen.

[0012] In einer Ausführungsform umfasst die nicht mit sich selbst assoziierende Isocyanat-Komponente TMX-DI. In einer anderen Ausführungsform enthält die Ionen-bildende Verbindung wenigstens eine Carbonsäuregruppe. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Carboxylatgehalt von etwa 1% bis 10%, vorzugsweise von etwa 3,5% bis 8%, noch mehr bevorzugt von etwa 4% bis 6%, an Gewicht der Ionen-bildenden Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers nach Kettenverlängerung.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines Klebstoffs, welches umfasst:

Umsetzen eines Gemischs aus einer nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat-Komponente, einer Diol-Komponente mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis 6000 Gramm/Mol, welche in einer Menge von mehr als etwa 50 Gew.-% vorliegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers, und einer Ionen-bildenden Verbindung, um ein Polyurethan-Präpolymer zu bilden;

Neutralisieren einer Ionen-bildenden Gruppe des Präpolymers; und

Verlängern der Kette des Präpolymers mit einer Amin-enthaltenden Verbindung zum Bilden der Polymer-Komponente, wobei die Amin-enthaltende Komponente in einer Menge vorhanden ist, welche genügt, um mit wenigstens etwa 99% der nach der Präpolymer-Bildung vorhandenen Isocyanat-Gruppen zu reagieren, wobei die gesteuerte Verzweigung des Polymers wenigstens eines der folgenden umfasst:

eine Hydroxy-funktionelle Komponente mit einer Hydroxyl-Funktionalität von mehr als 2,0 und einem Molekulargewicht von etwa 700 bis 2000; oder

eine Komponente geringen Molekulargewichts mit mehr als zwei Hydroxylgruppen.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen Klebstoff zum Bonden von zwei Substraten, welcher ein beliebiges der Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung oder Polymere umfasst, welche durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt werden können.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

Definitionen

[0015] Der Begriff "Lösungsmittel", sollte, so wie er hierin verwendet ist, als eine jegliche chemische Verbindung bedeutend verstanden werden, vorzugsweise eine Flüssigkeit, welche die Fähigkeit aufweist, ihr zugefügte Komponenten aufzulösen. "Lösungsmittel" bezeichnet oder umfasst hierin nicht Wasser.

[0016] Der Begriff "Molekulargewicht" bedeutet in der Verwendung hierin Anzahl-gemitteltes Molekulargewicht.

[0017] Der Begriff "geringes Molekulargewicht" bedeutet hierin Molekulargewichte von nicht mehr als etwa 400 Gramm/Mol).

[0018] Der Begriff "Polyol" bezieht sich in der hierin verwendeten Bedeutung auf eine Verbindung, welche drei oder mehr Hydroxylgruppen aufweist, welche zur Reaktion zur Verfügung stehen.

[0019] Der Begriff "polyfunktionell", wie er hierin in Bezug auf eine Verbindung verwendet ist, bezieht sich auf die Gegenwart von mehr als zwei funktionellen Gruppen, welche fähig sind, an einer Reaktion mit anderen Komponenten teilzunehmen. Basierend auf der vorliegenden Offenbarung und dem Kontext der Verwendung dieses Begriffs sollte es Fachleuten auf diesem Gebiet offenkundig sein, mit welchen anderen Komponenten die funktionellen Gruppen reagieren können.

[0020] Der Begriff "lösungsmittelfrei", wie er hierin in Bezug auf eine Stoffzusammensetzung verwendet ist, gibt an, dass keine externe Lösungsmittelkomponente zu irgend einer Zeit zu der Zusammensetzung zugegeben wurde. Es sollte Fachleuten auf diesem Gebiet verständlich sein, dass Lösungsmittelrückstände inhärent in kommerziell erhältlichen oder synthetisierten Produkten vorhanden sein können, wobei die inhärente Gegenwart durch die Verwendung des Begriffs "lösungsmittelfrei" nicht ausgeschlossen ist.

[0021] Der Ausdruck "gesteuerte Verzweigung", wie er hierin in Bezug auf die Architektur einer Polymerverbindung verwendet wird, gibt an, dass nur Verzweigung vorliegt, welche das Ergebnis absichtlicher Einfügung von polyfunktionellen Komponenten in eine Polymer-Komponente ist, und keine Verzweigung, welche hierin unter der Bezeichnung "ungesteuerte Verzweigung" definiert ist, welche aus Prä-Polymerisierungs-Assoziationen, Komplexen oder anderen Reaktionen, aus während der Polymerisierung auftretenden Nebenreaktionen, aus unreaktierte funktionelle Gruppen involvierenden Nach-Polymerisierungs-Reaktionen, aus Abbau oder Reaktionen, welche daraus resultieren und/oder aus irgend einer Reaktion von difunktionellen Komponenten, welche zu irgendeiner nicht linearen Polymerfortschrittung führen, resultieren.

[0022] Der Ausdruck "wesentliches Fehlen von" bedeutet in der Verwendung hierin Vorhandensein von weniger als etwa 10%, vorzugsweise weniger als etwa 5% oder noch mehr bevorzugt weniger als etwa 1%, am stärksten bevorzugt vollständig frei von einem jeglichen vorgegebenen Element.

[0023] Der Ausdruck "nicht mit sich selbst assoziierende Isocyanat-Komponente" bezieht sich in der Verwendung hierin auf eine jegliche tertiäre Isocyanat-Komponente, welche im Wesentlichen nicht unter Bildung von Dimer- oder Multimer-Strukturen mit sich selbst kondensiert.

[0024] Der Begriff "etwa" sollte, wenn er hierin unter Bezugnahme auf einen Wertebereich verwendet ist, so verstanden werden, dass er sich entweder auf einen oder beide Werte in dem Bereich bezieht.

[0025] Der Ausdruck "Wärmeaktivierungstemperatur", wie er hierin verwendet ist, ist als die Minimaltemperatur definiert, bei welcher wenigstens 50% Faserriss in Kraftpapier erreicht wird, wie durch das Verfahren im Beispiel 6 beschrieben.

[0026] Die Patente und Veröffentlichungen, auf die hierin Bezug genommen wurde, werden hiermit durch Bezugnahme in dem Maße aufgenommen, wie es nötig ist, um die vorliegende Erfindung zu verstehen.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, Verfahren und insbesondere Klebstoffe und Verfahren zum Herstellen und Verwenden derselben. Die vorliegende Erfindung ist gerichtet auf die Einfügung von Verzweigung in harte oder weiche Segmente des Präpolymers. Unter Verwendung von gesteuerter Verzweigung kann erhöhte Wärmebeständigkeit bereitgestellt werden, ohne die Wärmeaktivierungstemperatur wesentlich zu erhöhen.

[0028] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Polymer-Komponente, welche mittels eines Verfahrens hergestellt ist, welches Bilden der Polymer-Komponente durch das Reaktionsprodukt eines Präpolymers und eines Kettenverlängerers und optional eines Kettenterminators umfasst. Das Präpolymer wird gebildet durch die Reaktion einer Isocyanat-Verbindung, einer Diol-Komponente mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis 6000 Gramm/Mol, welche in einer Menge von mehr als 50 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers, und einer Ionen-bildenden Verbindung. Die Hydroxy-funktionelle Komponente und die Ionen-bildende Verbindung können die gleiche Verbindung sein, obgleich sie vorzugsweise zwei verschiedene Verbindungen sind.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Isocyanat-Komponente in molarem Überschuss vorhanden, verglichen mit der Menge aller Hydroxyl (OH)-Komponenten. In einer bevorzugteren Ausführungsform ist die Isocyanat-Verbindung in einer Menge vorhanden, welche ein Verhältnis von NCO:OH von etwa 1,4:1 bis

1,8:1 bereitstellt.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Kettenverlängerer in einer Menge vorhanden, welche genügt, um mit wenigstens etwa 99% der Isocyanat-Gruppen zu reagieren, welche nach Bildung des Präpolymers vorhanden sind. Vorzugsweise ist die Ionen-bildende Verbindung in einer Menge vorhanden, in welcher bei Neutralisierung die gebildeten ionischen Gruppen die Dispergierbarkeit der Polymer-Komponente in einer wässrigen Lösung erhöhen. In einer Ausführungsform enthält die Polymer-Komponente von etwa 1 bis 10 Gramm, vorzugsweise von etwa 3 bis 8 Gramm, stärker bevorzugt von etwa 4 bis 7 Gramm an Ionen-bildender Verbindung pro 100 Gramm der Polymer-Komponente.

[0031] In einer Ausführungsform wird die Ionen-bildende Verbindung neutralisiert, um eine ionische Gruppe auszubilden. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Ionen-bildende Verbindung vorzugsweise wenigstens eine Carbonsäure-Gruppe. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Ionen-bildende Verbindung eine Carbonsäure, wie etwa Dimethylolpropionsäure (DMPA). In dieser Ausführungsform würde Neutralisierung der zur Bildung einer ionischen Gruppe fähigen Verbindung daher zu einem Carboxylat-Anion führen. Vorzugsweise führt die Ionen-bildende Verbindung keine Sulfonsäure- oder Sulfonat-Gruppen in die Polymer-Komponente ein. Die Ionen-bildende Verbindung kann mit einem jeglichen geeigneten Neutralisationsmittel neutralisiert werden. Beispielsweise kann das Neutralisierungsmittel, wenn die Gruppe eine Carbonsäure ist, eine jegliche Lewis-Base sein, welche fähig ist, die Carbonsäure zu ionisieren und ein Carboxylat-Anion zu bilden, wobei das korrespondierende Kation vorzugsweise ein quarternäres Ammoniumion ist. Vorzugsweise ist das Neutralisierungsmittel ein tertiäres Amin, noch mehr bevorzugt ein Trialkylamin, wie etwa Triethylamin (TEA). In einer alternativen Ausführungsform kann das korrespondierende Kation ein Metallkation, wie etwa beispielsweise Natrium, Lithium oder Kalium sein.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Neutralisierung der Ionen-bildenden Verbindung nach Bildung des Präpolymers durchgeführt. Wenn die Polymer-Komponente in einer Dispersion vorliegt, ist auch das Neutralisierungsmittel vorzugsweise in einer wässrigen Lösung vorhanden, zu welcher das Präpolymer zugefügt wird.

[0033] Die Isocyanat-Verbindung ist vorzugsweise eine nicht mit sich selbst assoziierende Isocyanat-Komponente, beispielsweise wie etwa TMXDI. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Isocyanat-Verbindung TMXDI. Die Gegenwart einer nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat-Komponente in dem erfindungsgemäßen Präpolymer erzielt in vorteilhafter Weise Polymer-Komponenten mit höheren Wärmebeständigkeits-temperaturen und geringeren Wärmeaktivierungstemperaturen, vorzugsweise für einen oder beide wenigstens etwa 5°C, stärker bevorzugt für einen oder beide wenigstens etwa 10°C, am stärksten bevorzugt für einen oder beide etwa 20°C höher bzw. geringer, im Vergleich zu einer Polymer-Komponente, welche mit einer Isocyanat-Komponente hergestellt wurde, welche zur Selbst-Assoziierung fähig ist, oder einer Polymer-Komponente, welcher an einem bestimmten Punkt ein anderes Lösungsmittel als Wasser zugegeben wurde.

[0034] In einer Ausführungsform hat die Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung eine Wärmeaktivierungstemperatur von weniger als etwa 100°C, bevorzugt weniger als etwa 95°C und noch bevorzugter weniger als etwa 90°C, weniger als etwa 80°C oder sogar weniger als etwa 70°C. In einer weiteren Ausführungsform hat die Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung eine Wärmeaktivierungstemperatur von weniger als etwa 60°C.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform hat die Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung eine Wärmebeständigkeitstemperatur von mehr als etwa 70°C, bevorzugt mehr als etwa 80°C. In einer anderen Ausführungsform hat die Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung eine Wärmebeständigkeitstemperatur von mehr als etwa 90°C oder etwa 100°C und bevorzugt mehr als etwa 110°C.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Diol-Komponente vorteilhaft ein Polyetherdiol oder ein Polyesterdiol umfassen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Molekulargewicht dieser Komponente von etwa 2000 bis 5000 Gramm/Mol betragen. Bevorzugt kann die Diol-Komponente ein Polyesterdiol umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform hat dieses Polyesterdiol eine Struktur, welche ähnlich einer Struktur ist, welche aus dem Reaktionsprodukt eines C₂- bis C₆-Alkandiol und Adipinsäure, vorzugsweise Hexandiol oder Butandiol, erzeugt wurde. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das Molekulargewicht des Polyesterdiols von etwa 2000 bis 4000 Gramm/Mol.

[0037] Die Menge an vorliegendem Diol ist größer als etwa 50 Gew.-%, bevorzugt größer als etwa 55 Gew.-% oder größer als etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers.

[0038] Vorzugsweise wird in der vorliegenden Erfindung eine nicht-sulfonierte Diol-Komponente verwendet.

[0039] Ein jeglicher geeigneter Kettenverlängerer, welcher Fachleuten auf diesem Gebiet zur Verfügung steht, kann mit der Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Vorzugsweise umfassen die Kettenverlängerer Amin-enthaltende oder Hydroxyl-enthaltende Gruppen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Kettenverlängerer Amin-enthaltende Verbindungen, vorzugsweise ein oder mehr Diamine. Beispiele für Amin-enthaltende Verbindungen umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf geradkettige oder verzweigte Alkylendiamine, wie etwa Ethylendiamin (EDA), Methylpentamethylendiamin und dergleichen; Hydroxylamino-Verbindungen und Gemische davon.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der Carboxylatgehalt, wenn die zur Bildung einer ionischen Gruppe fähige Verbindung neutralisiert wird, um ein Carboxylatanion zu bilden, im Bereich von etwa 1% bis 10% liegen, vorzugsweise von etwa 3,5% bis 8%, stärker bevorzugt von etwa 4% bis 6%, an Gewicht der zur Bildung einer ionischen Gruppe fähigen Verbindung im Vergleich zu dem Gesamtgewicht des Kettenverlänger-Polymers.

[0041] Optional kann die Kette des Präpolymers sowohl abgebrochen wie auch verlängert sein. In diesem Fall wird typischerweise zu der gleichen Zeit wie das Neutralisierungsmittel ein Ketteterminator zugefügt. In einer bevorzugten Ausführungsform können der Ketteterminator und das Neutralisierungsmittel beide zu einer wässrigen Phase zugefügt werden, zu welcher die Polymer-Komponente zugefügt wird, wenn die Polymer-Komponente in einer Dispersion vorliegen soll.

[0042] Das ketteterminierende Mittel kann eine jegliche Verbindung sein, welche effektiv mit nur einer Isocyanat-Gruppe pro Molekül reagiert, was dazu dient, das Polymer effektiv mit einer Endgruppe zu versehen und was effektiv die Polymerpropagierung oder Kettenverlängerung des Präpolymers an diesem Ende des Moleküls zum Stillstand bringt. Geeignete Ketteterminatoren können eine jegliche Amin-enthaltende Verbindung umfassen, welche eine mit Isocyanat reaktive Gruppe aufweist, welche mit Isocyanat schneller, zum Beispiel wenigstens 5 mal schneller, vorzugsweise wenigstens 10 mal schneller reagiert als eine jegliche andere mit Isocyanat reaktive Gruppe, welche in der Verbindung vorliegt. Beispielsweise kann eine solche Verbindung im Allgemeinen eine primäre Aminogruppe und eine Hydroxyl-Gruppe enthalten, kann aber auch nur eine Amin-Gruppe oder nur eine Hydroxyl-Gruppe und keine andere mit Isocyanat reaktive Gruppe enthalten. Beispiele für Ketteterminatoren umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Aminoalkohole, zum Beispiel Aminoethanol oder Aminomethylpropanol, und Monoamine, wie etwa geradkettige oder verzweigte Alkylamine. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Polymer-Komponente mit gesteuerter Verzweigung. Im Fall von Polyurethan- oder Polyurethanharnstoff-Polymeren kann gesteuerte Verzweigung erreicht werden durch die Einfügung von polyfunktionellen Komponenten in die Polymer-bildende oder Präpolymer-bildende Reaktion.

[0043] Die Polymer-Komponenten gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten typischerweise weiche Segmente und harte Segmente, wie es Fachleuten auf diesem Gebiet bekannt ist. Das weiche Segment umfasst allgemein polymere Diole oder Polyole, wohingegen das harte Segment im Allgemeinen die reagierten Isocyanate und jegliche andere Komponenten mit geringem Molekulargewicht umfasst, welche an die reagierten Isocyanate gebunden sind.

[0044] Die polyfunktionellen Komponenten erleichtern gesteuerte Verzweigung in dem harten Segment und dem weichen Segment der Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung. Die vorliegende Erfindung identifiziert vier Kategorien von gesteuerter Verzweigung in der Polymer-Komponente, welche durch Einfügung verschiedener polyfunktioneller Inhaltsstoffe in die Polymer-Formulierung erreicht werden können. Beim Einführen von gesteuerter Verzweigung in die Polymer-Komponente basiert der Ort der Verzweigungspunkte auf der Kategorie der Verzweigung, welche gewünscht wird. Gesteuerte Verzweigung der Polymer-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung kann Verzweigungspunkte in unten aufgeführten Kategorien A und B umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die gesteuerten Verzweigungspunkte, welche in der erfindungsgemäßen Polymer-Komponente vorliegen, Verzweigungspunkte von Kategorie A.

[0045] Verzweigungskategorie A umfasst Verzweigungspunkte, welche in dem harten Segment der Polymer-Komponente vorhanden sind, wenn eine Komponente mit geringem Molekulargewicht und mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen zu dem Gemisch hinzugefügt wird, wobei das Reaktionsprodukt das Präpolymer bildet. Solch eine Verbindung wird hierin als eine polyfunktionelle Hydroxyl-Verbindung bezeichnet. Beispiele für polyfunktionelle Hydroxyl-Verbindungen für diese Verwendung umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Tri-

ole, wie etwa Trimethylolpropan und dergleichen, und Polyole mit hoher Funktionalität.

[0046] Verzweigungskategorie B umfasst Verzweigungspunkte, welche in dem weichen Segment der Polymer-Komponente vorhanden sind, womit eine Hydroxy-funktionelle Komponente mit einer Hydroxyl-Funktionalität von mehr als 2,0 und einem Molekulargewicht von etwa 700 bis 2000 in dem Polymer umfasst ist. Beispiele für Komponenten für diese Verwendung umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Polyetherpolyole und Polyesterpolyole, wie etwa die unter den Markennamen FOMREZ, wie etwa FOMREZ 1066-187 vertriebenen, welche durch von der Crompton Corporation kommerziell erhältlich sind.

[0047] Verzweigungskategorie C umfasst Verzweigungspunkte, welche in dem harten Segment der Polymer-Komponente vorhanden sind, wenn der Kettenverlängerer eine polyfunktionelle Amin-enthaltende Komponente umfasst. Beispiele für polyfunktionelle Amin-enthaltende Verbindungen für diese Verwendung umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Triamine, zum Beispiel Dialkyltriamine, wie etwa Diethyltriamin und dergleichen, Polyamine mit höherer Funktionalität und Gemische davon.

[0048] Verzweigungskategorie D umfasst Verzweigungspunkte, welche in dem harten Segment der Polymer-Komponente vorhanden sind, wenn die Isocyanat-Verbindung eine polyfunktionelle Isocyanat-Verbindung umfasst. Beispiele für polyfunktionelle Isocyanat-Verbindungen für diese Verwendung umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Triisocyanate, Polyisocyanate mit höherer Funktionalität und Gemische davon. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die polyfunktionelle Isocyanat-Verbindung eine nicht mit sich selbst assoziierende Isocyanat-Verbindung.

[0049] Die Polymer-Komponenten gemäß der vorliegenden Erfindung werden unter anderem als Dispersionen gebildet. Insbesondere wenn die gewünschte Endverwendung ein Klebstoff zum Erleichtern des Bondens bzw. Verbindens zweier Substrate ist, ist es bevorzugt, dass die Polymer-Komponente in der Form einer Dispersion vorliegt, vorzugsweise einer wässrigen Dispersion, und noch stärker bevorzugt einer lösungsmittelfreien wässrigen Dispersion. Die Polymer-Komponente kann auch getrocknet werden, um Filme/Folien, Pulver zu bilden oder in Lösungsmittel wieder aufgelöst zu werden.

[0050] Ferner wird im Stand der Technik nicht zwischen mit sich selbst assoziierenden und nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanaten differenziert, was deren Effekt auf die Wärmeaktivierungstemperatur betrifft. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass nicht mit sich selbst assoziierende Isocyanate, wie etwa TMXDI, gegenüber entweder Isophorondiisocyanat (IPDI) oder hydrogeniertem Diphenylmethandiisocyanat (H_{12} MDI) eine wesentliche Verringerung der Wärmeaktivierungstemperatur bereitstellen, wie in Beispiel 6 unten stehend gezeigt.

[0051] Außerdem gibt es in der Literatur wenig Diskussion über die Auswirkung der Wahl des Isocyanats auf die Wärmebeständigkeit. In der vorliegenden Erfindung wurde keine augenscheinliche Beziehung zwischen höherer Wärmeaktivierungstemperatur und Wärmebeständigkeitstemperaturen gefunden, wenn nicht mit sich selbst assoziierende mit sich selbst assoziierenden Isocyanaten verglichen wurden. Beispiele 6 und 7 unten zeigen, dass die höheren Wärmeaktivierungstemperaturen für IPDI und H_{12} MDI nicht zu höheren Wärmebeständigkeitseigenschaften führen. Tatsächlich stellte TMXDI die höchste Wärmebeständigkeit relativ zur Wärmeaktivierungstemperatur bereit.

[0052] In der Literatur wird auch gelehrt, dass Dehn- und Modul-Eigenschaften verbessert werden können durch Zugabe kurzkettiger Diöle, Zugabe multifunktionaler Polyole (Funktionalität > 2) zu dem Gerüst oder trifunktioneller Amine während des Quervernetzens (Produktliteratur: TMXDI® (META) Aliphatic Isocyanate, Cytec Industries Inc. 1994). Erhöhung entweder des ionischen Gehalts des Gerüsts oder Erhöhung der Menge an hartem Segment aus Harnstoffverknüpfungen, welche erreicht werden können durch Erhöhung des NCO:OH-Verhältnisses in dem Präpolymer-Stadium sind bekannte Verfahren zum Erhöhen der Wärmebeständigkeit. Diese Verfahren leiden jedoch unter dem Problem, dass Erhöhen des ionischen Gehalts des Präpolymers seine Viskosität stark erhöht und es schwieriger macht, es in der neutralisierenden Lösung zu dispergieren. Erhöhung des NCO:OH-Verhältnisses erhöht auch die Kosten der resultierenden Dispersion, da das Diisocyanat normalerweise das teuerste Rohmaterial darstellt. Zusätzlich verringert eine Erhöhung des NCO:OH-Verhältnisses die Abziehfestigkeit des Systems. Die vorliegende Erfindung betrifft die Einfügung von Verzweigung in entweder den harten oder den weichen Segmenten des Präpolymers. Unter Verwendung von gesteuerter Verzweigung kann erhöhte Wärmebeständigkeit bereitgestellt werden, ohne die Wärmeaktivierungstemperatur signifikant zu erhöhen.

[0053] Ferner haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung ermittelt, dass Einfügung von zusätzlicher Ver-

zweigung während der Kettenverlängerung abträglich ist, da dies sowohl zu einer Erhöhung der Wärmeaktivierungstemperatur als auch einer Verringerung der Wärmebeständigkeit führt.

[0054] Die Menge an der Hydroxy-funktionellen Komponente mit Hydroxyl-Funktionalität von mehr als 2,0 und einem Molekulargewicht von etwa 700 bis 2000, welche in dem Präpolymer vorhanden ist, beträgt von etwa 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers.

[0055] Die Menge an der Komponente mit geringem Molekulargewicht mit mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen, welche in dem Präpolymer vorhanden ist, beträgt von etwa 0,1 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers.

[0056] Die Verwendung einer nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat-Komponente, wie etwa TMXDI, vereinfacht die Herstellung von lösungsmittelfreien Dispersionen, weil neben anderen Gründen anstelle von Lösungsmitteln Wärme verwendet werden kann, um die Viskosität des Präpolymers während des Dispersions-schritts zu verringern. Klebstoffe, welche aus einem nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat, wie etwa TMXDI, hergestellt sind, stellen eine geringere Wärmeaktivierungstemperatur relativ zu anderen aliphatischen Isocyanaten bereit.

[0057] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Polymere liegt darin, dass ihre Wärmeaktivierungstemperatur über wenigstens etwa sechs Monate hinweg stabil bleibt. Es wird angenommen, dass diese Polymere über die Zeit hinweg stabilere Wärmeaktivierungstemperaturen aufweisen als andere Isocyanat enthaltende Polymere, insbesondere wenn die vorliegenden Polymere als Filme auf Plastiksubstrate aufgebracht sind.

[0058] Dass Nebenreaktionen mit dem vorhandenen, nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat im Wesentlichen fehlen, erlaubt auch die gesteuerte Einfügung von Strukturmodifikatoren in das Polymer-Grundgerüst der Dispersion. Die vorliegende Erfindung erlaubt auch eine Vergrößerung des Bereichs zwischen der Aktivierungstemperatur und der Wärmebeständigkeitstemperatur von Klebstoffen, wobei externe Vernetzungs- oder Härtungsmittel im Wesentlichen fehlen, vorzugsweise in der Abwesenheit von externen Quervernetzungs- oder Härtemitteln.

Herstellung des Polymers

[0059] Die Verwendung eines nicht mit sich selbst assoziierenden Isocyanat-Monomers stellt ein praktisches Verfahren zum Herstellen von Dispersionen ohne die Verwendung eines jeglichen Lösungsmittels bereit. Das tertiäre Isocyanat, m-Tetramethylxylylendiisocyanat, welches in dieser Arbeit verwendet wird, ist kommerziell als TMXDI® (META) aliphatisches Isocyanat von Cytec Industries Inc. kommerziell erhältlich. Es unterliegt nicht den typischen Selbstkondensierungsreaktionen von primären und sekundären Isocyanaten unter Bildung von Allophanaten, Biureten oder Isocyanuraten. Die sterische Hinderung der Methylgruppen bewirkt, dass eine Reaktion mit einer Carbonsäuregruppe selbst bei einer Temperatur von 125°C sehr langsam ist. Dieses Fehlen von Nebenreaktionen erlaubt es, dass die Präpolymer-Synthese bei Temperaturen von etwa 120°C bis 130°C durchgeführt wird, wobei Quervernetzungsreaktionen im Wesentlichen nicht auftreten, und vorzugsweise keinerlei Quervernetzungsreaktionen auftreten. Die höhere Temperatur zusammen mit den inhärent niedrigeren Polymer-Viskositäten, welche bei anderen Isocyanaten relevant sind, erleichtern Herstellung von Präpolymeren und Dispersion im Wesentlichen ohne Lösungsmittel (d.h. bei im Wesentlichen Fehlen von Lösungsmittel), vorzugsweise ohne jegliches Lösungsmittel.

[0060] Es gibt eine Anzahl von Verfahrenseinzelheiten, welche empfohlen werden, um die Vorteile der Verwendung von TMXDI für lösungsmittelfreie Dispersionen zu maximieren. Ein praktisches Problem bei der Herstellung von lösungsmittelfreien Dispersionen liegt in der Einfügung des hochschmelzenden, festen, Carbonsäure enthaltenden Monomers, Dimethylolpropionsäure (DMPA). Bei Verwendung des tertiären Isocyanats werden das Isocyanat und Polyester- oder Polyetherdiole kombiniert und wird das DMPA zugegeben. Das Gemisch wird dann auf etwa 90°C bis etwa 95°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten, bis sich das DMPA in dem Gemisch löst. Die Reaktion zwischen dem tertiären Isocyanat und der Hydroxylgruppe ist genügend langsam, um es der Carbonsäure enthaltenden Verbindung zu erlauben, sich vollständiger aufzulösen und die Reaktion zu katalysieren. Nachdem sich das DMPA einmal aufgelöst hat, wird eine exotherme Reaktion beobachtet und die Reaktionstemperatur wird für etwa 1 bis 3 Stunden auf etwa 120°C bis 130°C gehalten, oder bis ein stabiler Gewichtsprozentwert von NCO erreicht ist. Üblicherweise ist dieser gemessene Wert ein wenig geringer als der theoretische Wert. Das Präpolymer wird heiß zu der wässrigen Aminlösung in dem Dispersions-schritt zugefügt. Die Präpolymer-Temperatur liegt typischerweise zwischen etwa 85°C bis 115°C, in Abhän-

gigkeit von seinen Viskositätseigenschaften. Vorzugsweise ist die Reaktion, solange die Temperatur der Hauptmenge an Wasser unter 40°C gehalten wird, zwischen dem tertiären Isocyanat und dem Wasser langsam genug, um vernachlässigt werden zu können.

[0061] Tatsächlich kann das dispergierte Präpolymer über mehrere Stunden vor Kettenverlängerung bei sehr geringem Verlust an NCO gehalten werden. Das Kettenverlängerungs-Amin kann dann zugefügt werden, vorzugsweise bei einer Stöchiometrie von über 1:0,85 NCO:NH, stärker bevorzugt bei etwa 1:0,99 NCO:NH.

[0062] Zusätzlich zum Bereitstellen eines einfacheren Verfahrens zum Herstellen von lösungsmittelfreien Dispersionen stellt TMXDI tertiäres Isocyanat auch geringere Wärmeaktivierungstemperaturen für wärmeaktivierte Klebstoffe bereit. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass dies mit der schwächeren Wasserstoff-Bindung in den Polymeren zusammenhängt. Diese schwächere Bindung verringert die Neigung der Polyurethan-Polymere, welche TMXDI enthalten, eine Phasentrennung in harte und weiche Segmente vorzunehmen und verringert ihre Neigung zum Kristallisieren. Die Verwendung von TMXDI stellt einen Haftpolymerfilm bereit, welcher eine geringere Aktivierungstemperatur aufweist, welche geringer ist sowie über die Zeit hinweg stabil bleibt. Wärmeaktivierungstemperaturen von aufgetragenen Haftfilmen, welche aus primäres oder sekundäres Isocyanat enthaltenden Dispersionen hergestellt wurden, nehmen üblicherweise beim Altern zu, wohingegen die Wärmeaktivierungstemperaturen von erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen üblicherweise beim Altern nicht zunehmen, nach wenigstens sechs Monaten oder mehr. Ein weiterer Vorteil, welcher bei aus diesem tertiären Isocyanat hergestellten Dispersionen beobachtet wird, ist deren erhöhte Fähigkeit, an Substraten mit geringer Oberflächenenergie zu haften.

BEISPIELE

BEISPIEL 1: Nicht-verzweigte Polyurethanharnstoff-Dispersion-Formulierungen mit TMXDI, IPDI und H₁₂MDI

[0063] Es wurde durch Mischen von 65,67 Gramm Rucorex S105-55, einem Hexandiol/Adipatpolyesterdiol mit einem Molekulargewicht von etwa 2.000 Gramm/Mol, kommerziell erhältlich von Bayer Corporation, und 28,33 Gramm TMXDI ein Polyurethan-Präpolymer in einem Kolben gebildet, welcher mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war und unter trockenem Stickstoff stand. Das Gemisch wurde dann erwärmt. Als die Temperatur des Gemischs etwa 75°C erreichte, wurden 6 Gramm Dimethylolpropionsäure zugegeben. Das Erwärmen wurde bis auf etwa 95°C fortgesetzt, wo eine exotherme Reaktion auftrat. Man ließ die exotherme Reaktion die Reaktion auf etwa 125°C erwärmen, wobei diese Temperatur über wenigstens zwei Stunden aufrecht erhalten wurde. Das Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet, als die Reaktion im Wesentlichen vollständig war, was als der Punkt bestimmt wurde, an dem der tatsächliche Isocyanat-Gehalt etwas unter dem theoretischen NCO-Gehalt liegt (für diese Formulierung 3,05% verglichen mit theoretisch 3,16%). Das Präpolymer wurde dann auf etwa 95°C abgekühlt. Ein Dispersionsreaktor wurde mit 227,3 Gramm entionisiertem Wasser und 4,61 Gramm Triethylamin beladen, um eine neutralisierende Lösung zu bilden. Zu dieser neutralisierenden Lösung wurde unter starkem Rühren das heiße Präpolymer zugegeben, um eine Dispersion zu bilden, welche dann auf eine Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis 35°C abgekühlt und dort gehalten wurde. Nach etwa 30 Minuten wurden 2,18 Gramm Ethylendiamin und 6,54 Gramm weiteren entionisierten Wassers zugegeben. Es wurde eine Polyurethan-Dispersion mit 30,4% Feststoffgehalt erhalten.

[0064] Es wurden auch Präpolymere unter Verwendung der Isocyanat-Verbindungen IPDI und H₁₂MDI gemäß dem obigen Verfahren synthetisiert, außer dass sie bei einer Temperatur von unter 90°C hergestellt wurden und dass die Mengen an Reaktanden so eingestellt wurden, dass das gleiche NCO:OH-Verhältnis wie bei Verwendung der TMXDI-Dispersion beibehalten wurde. Dispergierung dieser Präpolymere in der Lösung von wässrigem Amin war viel schwieriger und es trat unmittelbar Kettenverlängerung ein. Ungesteuerte Verzweigung kann während der Herstellung dieser Proben aufgetreten sein. Alle Proben wurden hergestellt, um etwa 35% Feststoffgehalt zu erreichen.

BEISPIEL 2: Verzweigungspunkte (A) im harten Segment durch Zugabe von etwa 1% TMP

[0065] Es wurde ein Polyurethan-Präpolymer gebildet durch Mischen von 61,40 Gramm Rucorex S105-55, 1 Gramm Trimethylolpropan und 31,60 Gramm TMXDI in einem Kolben, welcher mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war und unter trockenem Stickstoff stand. Das Gemisch wurde dann erwärmt. Nachdem die Temperatur des Gemischs etwa 75°C erreicht hatte, wurden 6 Gramm Dimethylolpropionsäure zugegeben. Das Erwärmen wurde bis auf etwa 95°C fortgesetzt, wo eine exotherme Reaktion auftrat. Man ließ die exotherme Reaktion die Reaktion auf etwa 125°C erwärmen, wobei diese Temperatur über wenigstens zwei Stunden aufrecht erhalten wurde. Das Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet, als die Reaktion im We-

sentlichen vollständig war, was als der Punkt bestimmt wurde, bei welchem der tatsächliche Isocyanat-Gehalt etwas unter dem theoretischen NCO-Gehalt lag (für diese Formulierung 3,36% verglichen mit theoretisch 3,53%). Das Präpolymer wurde dann auf etwa 95°C abgekühlt. Ein Dispersionsreaktor wurde mit 227,3 Gramm entionisiertem Wasser und 4,61 Gramm Triethylamin beladen, um eine neutralisierende Lösung zu bilden. Zu dieser neutralisierenden Lösung wurde unter heftigem Rühren das heiße Präpolymer zugegeben, um eine Dispersion zu bilden, welche dann auf eine Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis 35°C abgekühlt und dort gehalten wurde. Nach etwa 30 Minuten wurden 2,18 Gramm Ethylendiamin und 6,54 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers hinzugegeben. Es wurde eine Polyurethan-Dispersion mit 39,8% Feststoffgehalt erhalten.

BEISPIEL 3: Verzweigungspunkte (A + C) im harten Segment durch Zugabe von etwa 1% TMP und durch Ersatz von 50% EDA durch DETA

[0066] Es wurde ein Polyurethan-Präpolymer gebildet durch Mischen von 61,40 Gramm Rucorex S105-55, 1 Gramm Trimethylolpropan und 31,60 Gramm TMXDI in einem Kolben, welcher mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war und unter trockenem Stickstoff stand. Das Gemisch wurde dann erwärmt. Nachdem die Temperatur des Gemischs etwa 75°C erreichte, wurden 6 Gramm Dimethylolpropionsäure zugegeben. Das Erwärmen wurde bis auf etwa 95°C fortgesetzt, wo eine exotherme Reaktion auftrat. Man ließ die exotherme Reaktion die Reaktion auf etwa 125°C erwärmen, wobei diese Temperatur über wenigstens zwei Stunden aufrecht erhalten wurde. Das Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet, als die Reaktion im Wesentlichen vollständig war, was als der Punkt bestimmt wurde, an dem der tatsächliche Isocyanat-Gehalt etwas unter dem theoretischen NCO-Gehalt lag (für diese Formulierung 3,30% verglichen mit theoretisch 3,53%). Das Präpolymer wurde dann auf etwa 95°C abgekühlt. Ein Dispersionsreaktor wurde mit 223,9 Gramm entionisiertem Wasser und 4,61 Gramm Triethylamin beladen, um eine neutralisierende Lösung zu bilden. Zu der neutralisierenden Lösung wurde unter heftigem Rühren das heiße Präpolymer zugegeben, um eine Dispersion zu bilden, welche dann auf eine Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis 35°C abgekühlt und dort gehalten wurde. Nach etwa 30 Minuten wurden 1,18 Gramm Diethylentriamin (DETA) und 3,54 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten wurden 1,35 Gramm Ethylendiamin (ETA) und 4,05 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers ebenfalls zugegeben. Es wurde eine Polyurethan-Dispersion mit 30,7% Feststoffgehalt erhalten.

BEISPIEL 4: Verzweigungspunkte (B) im weichen Segment durch Zugabe von Esterseitenketten enthaltendem Polyesterpolyol

[0067] Ein Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet durch Mischen von 56,61 Gramm Rucorex S105-55, 6,67 Gramm FOMREZ 1066-187, einem Hexandiol/Trimethylol/Adipatpolyestertriol mit einem Molekulargewicht von etwa 900 Gramm/Mol, welches kommerziell erhältlich ist von der Crompton Corporation, und 30,73 Gramm TMXDI in einem mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestatteten Kolben, welcher auch unter trockenem Stickstoff stand. Das Gemisch wurde dann erwärmt. Nachdem die Temperatur des Gemischs etwa 75°C erreicht hatte, wurden 6 Gramm Dimethylolpropionsäure zugegeben. Das Erwärmen wurde bis etwa 95°C fortgesetzt, wo eine exotherme Reaktion auftrat. Man ließ die exotherme Reaktion die Reaktion auf etwa 125°C erwärmen, wobei diese Temperatur über wenigstens zwei Stunden aufrecht erhalten wurde. Das Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet, als die Reaktion im Wesentlichen vollständig war, welches als der Punkt bestimmt wurde, an dem der tatsächliche Isocyanat-Gehalt etwa 3,30% betrug. Das Präpolymer wurde dann auf etwa 95°C abgekühlt. Ein Dispersionsreaktor wurde mit 227,3 Gramm entionisiertem Wasser und 4,61 Gramm Triethylamin beladen, um eine neutralisierende Lösung zu bilden. Zu der neutralisierenden Lösung wurde unter heftigem Rühren das heiße Präpolymer zugegeben, um eine Dispersion zu bilden, welche dann auf eine Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis 35°C abgekühlt und dort gehalten wurde. Nach etwa 30 Minuten wurden 2,14 Gramm Ethylendiamin und 6,4 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers zugegeben. Es wurde eine Polyurethan-Dispersion mit 29,0% Feststoffgehalt erhalten.

BEISPIEL 5: Verzweigungspunkte (B + C) in harten und weichen Segmenten durch Zugabe von Esterseitenketten enthaltendem Polyesterpolyol und durch Ersatz von 50% EDA durch DETA

[0068] Ein Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet durch Mischen von 56,61 Gramm Rucorex S105-55, 6,67 Gramm FOMREZ 1066-187 und 30,73 Gramm TMXDI in einem mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestatteten Kolben, welcher unter trockenem Stickstoff stand. Das Gemisch wurde dann erwärmt. Nachdem die Temperatur des Gemischs etwa 75°C erreicht hatte, wurden 6,0 Gramm Dimethylolpropionsäure zugegeben. Das Erwärmen wurde bis auf etwa 95°C fortgesetzt, wo eine exotherme Reaktion auftrat. Man ließ die exotherme Reaktion die Reaktion auf etwa 125°C erwärmen, wobei diese Temperatur über wenigstens

zwei Stunden aufrecht erhalten wurde. Das Polyurethan-Präpolymer wurde gebildet, als die Reaktion im Wesentlichen vollständig war, was als der Punkt bestimmt wurde, an welchem der tatsächliche Isocyanat-Gehalt etwa 3,30% betrug. Das Präpolymer wurde dann auf etwa 95°C abgekühlt. Ein Dispersionsreaktor wurde mit 223,9 Gramm entionisiertem Wasser und 4,61 Gramm Triethylamin beladen, um eine neutralisierende Lösung zu bilden. Zu der neutralisierenden Lösung wurde unter heftigem Rühren das heiße Präpolymer zugegeben, um eine Dispersion zu bilden, welche dann auf eine Reaktionstemperatur von etwa 30°C bis 35°C abgekühlt und dort gehalten wurde. Nach etwa 30 Minuten wurden 1,35 Gramm Diethylentriamin und 4,05 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten wurden 1,18 Gramm Ethylendiamin und 3,53 Gramm zusätzlichen entionisierten Wassers ebenfalls zugegeben. Es wurde eine Polyurethan-Dispersion mit 29,4% Feststoffgehalt erhalten.

BEISPIEL 6: Wärmeaktivierungstemperaturen von Haftfilmen, welche aus TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Dispersionen hergestellt wurden

[0069] Die Wärmeaktivierungstemperatur von Haftfilmen aus den Dispersionen in Beispiel 1 wurde unter Verwendung von Kraft-Papier bestimmt, welches kommerziell von Deltapaper Corp. in Levittown, PA erhältlich ist. Klebstoff wurde auf einen Streifen Papier aufgebracht und bis zu einem nicht-klebrigen Zustand trocken gelassen. Ein weiterer Papierstreifen wurde darüber platziert und beide etwa 20 Sek. lang bei 276 KPa erwärmt, das Papier aus der erwärmten Presse entfernt, 10 Sek. abkühlen gelassen und dann wurden die Streifen auseinandergezogen und auf Faserrisse hin untersucht. Wärmeaktivierungstemperaturen sind in Tabelle 1 unten aufgeführt und sind als die Mindesttemperaturen definiert, welche zumindest 50% Faserriss (FT) in dem Papierstreifen erzeugten. Klebstoffe, welche aus Hexandiol-Adipat/TMXDI hergestellt waren, stellten um 10°C bzw. mehr als 60°C niedrigere Aktivierungstemperaturen relativ zu IPDI bzw. H₁₂MDI enthaltenden Dispersion bereit, während Klebstoffe, welche aus Butandiol-Adipat/TMXDI hergestellt waren, eine um wenigstens 40°C niedrigere Aktivierungstemperatur relativ zu den IPDI und H₁₂MDI enthaltenden Dispersionen bereit. Es wurde keine Änderung der Aktivierungstemperatur beobachtet, wenn mit TMXDI-Klebstoff beschichtete Substrate vor dem Bonden sechs Monate lang altern gelassen worden waren. Unten stehende Tabelle 1 zeigt den Prozentsatz Faserriss von Proben bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1 Wärmeaktivierungstemperaturen von Haftfilmen, welche aus TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Dispersionen hergestellt wurden.

Substrat:

Virgin Kraft Papier #40, Produkt von Delta Paper Co.,
16 g/m² beschichtetes Gewicht, 2,54 cm Breite

Aktivierungsbedingungen:

Klebstoff auf reines Papier, erwärmte Presse, 20 Sek.
@ 276 KPa, 10 Sek. Abkühlung

	Hexandioladipat			Butandioladipat		
	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI
40°C	10 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
50°C	20 %	0 %	0 %	10 %	0 %	0 %
60°C	45 %	10 %	0 %	FT	0 %	0 %
70°C	FT	30 %	0 %	↓	0 %	0 %
80°C	↓	FT	5 %	↓	20 %	0 %
90°C	↓	↓	10 %	↓	30 %	0 %
100°C	↓	↓	25 %	↓	FT	10 %
120°C	↓	↓	40 %	↓	↓	FT

FT = Wärmeaktivierungstemperatur, wenn > 50% Faserriss(FT) beobachtet wird

BEISPIEL 7: Bindungsstärke von TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Dispersionen-Filmen auf PVC-Substraten

[0070] Die geringere Wärmeaktivierungstemperatur ist vorteilhaft bei Substraten, welche Bindungstemperatur gegenüber empfindlich sind, wie etwa Polyvinylchlorid (PVC), siehe Tabelle 2 unten.

Tabelle 2 Bindungsstärke von TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Dispersionen-Filmen auf PVC

Präpolymer: Polyester Mw 2000, NCO/OH = 1,6, DMPA = 4,5%
 Dispersion: Neutralisiert mit TEA, kettenverlängert mit EDA
 Substrat: PVC-Film CQ 6406, Produkt von OxiChem; Oberflächenspannung 36 Dynes/cm; 2,54 cm Breite, 9,5 g/m² Beschichtungsgewicht
 Aktivierungsbedingungen: Erwärmte Presse, 80°C, 20 Sek. @ 276 KPa
 T-Ablösung: 12,7 cm/min. Trennungsgeschwindigkeit

	Hexandiol-Adipat			Butandiol-Adipat		
	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI
Klebstoff auf reinem Film						
anfänglich N/cm	SF 12,1	2,8	1,8	SF 12,1	3,2	2,6
24 Std. N/cm	SF 11,4	3,3	2,3	SF 13,1	4,2	3,0
Klebstoff auf Klebstoff						
anfänglich N/cm	SF 12,3	6,3	3,3	SF 12,6	6,7	4,9
24 Std. N/cm	SF 12,3	8,1	4,6	SF 13,1	6,0	5,6

SF – Substratversagen

[0071] Beide Dispersionen auf TMXDI-Basis wurden bei 80°C genügend gut wärmeaktiviert, um Substratversagen beim T-Abzugstest bereitzustellen, während keine der aus den anderen Isocyanaten hergestellten Dispersionen genügend wärmeaktiviert werden konnten, um unter den gleichen Testbedingungen Substratversagen zu erhalten.

BEISPIEL 8: Bindungsstärke von TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Dispersionen-Filmen auf Baumwoll-Substrat

[0072] Die Bindungsstärke von aus den Dispersionen von Beispiel 1 hergestellten Haftfilmen wurde auf Baumwollbahn unter Verwendung der in Tabelle 1 ermittelten Aktivierungstemperatur bestimmt. Die Dispersionen auf TMXDI-Basis erreichten bessere Bindungsstärke im Vergleich mit den anderen Isocyanaten, obgleich sie bei niedrigen Temperaturen aktiviert wurden, wie es in Tabelle 3 unten stehend gezeigt ist.

Tabelle 3 Haftbindungsstärke von auf TMXDI, IPDI und H₁₂MDI basierenden Dispersionen, zusammengesetzt als Klebstoff-auf-Klebstoff.

Substrat: Baumwollbahn #1682, Produkt von Georges's Textile, 44 g/m² Beschichtungsgewicht, 2,54 cm Breite
 Aktivierungsbedingungen: Erwärmte Presse, 20 Sek. @ 276 KPa
 T-Abzug: 12,7 cm/min. Trennungsgeschwindigkeit
 Präpolymer: 2000 Mw Polyester, NCO/OH = 1,6, DMPA = 4,5%
 Dispersion: Neutralisiert mit TEA, kettenverlängert mit EDA

	Hexandiol-Adipat			Butandiol-Adipat		
	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI
Aktivierungstemperatur	70°C	80°C	120°C	70°C	100°C	100°C
Anfänglich N/cm	11,4	6,7	9,7	9,5	6,7	6,0
24 Std. N/cm	11,0	7,0	8,8	10,7	7,0	6,8
7 Tage N/cm	10,0	7,5	7,7	8,4	6,8	6,5
Bindungsstärke nach 24-stündigem Einweichen						
Einweichen in H ₂ O N/cm	8,6	0,9	4,7	5,8	3,7	4,6

[0073] Die Systeme auf TMXDI-Basis zeigten exzellente und tolle Beständigkeit, wie durch die Beibehaltung der Bindungsstärke nach 24-stündigem Einweichen in Wasser gezeigt wird.

BEISPIEL 9: Wärmebeständigkeit von auf TMXDI, IPDI und H₁₂MDI-Hexandiol/Adipat basierenden Klebstoffen

[0074] Die Wärmebeständigkeitseigenschaften der Hexandiol/Adipatpolyesterdioldispersionen von Beispiel 1 wurden bestimmt, nachdem Streifen aus Baumwollbahn bei der geeigneten Aktivierungstemperatur (siehe Tabelle 1) miteinander verbunden wurden. Die Proben wurde etwa 7 Tage lang altern gelassen und dann für etwa 10 Minuten mit einem 1 kg-Gewicht in einen Ofen gehängt. Die Bindungslinie wurde auf ihre Bewegung hin untersucht, und das Verfahren bei einer 10°C höheren Temperatur wiederholt. Die Wärmebeständigkeitstemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der wenigstens etwa 2 mm Bewegung der Bindungslinie beobachtet wird. Der Klebstoff auf TMXDI-Basis hat eine Wärmebeständigkeitstemperatur von etwa 50°C bis 60°C bei einer Aktivierungstemperatur von etwa 70°C, wohingegen die Wärmebeständigkeitstemperatur der Klebstoffe auf IPDI- und H₁₂MDI-Basis etwa 40°C waren, was signifikant niedriger ist als die Aktivierungstemperatur von 80°C bzw. 120°C.

Tabelle 4 Wärmebeständigkeit von Klebstoffen auf TMXDI-, IPDI- und H₁₂MDI-Hexandiol/Adipat-Basis

Polyester: 2000 MW Hexandioladipat NCO/OH = 1,6, DMPA = 4,5%
 Dispersion: Neutralisiert mit TEA, kettenverlängert mit EDA
 Substrat: Baumwollbahn #1682, Produkt von Georges's Textile, 44 g/m² Beschichtungsgewicht, 2,54 cm Breite

Aktivierungsbedingungen: Erwärmte Presse, 20 Sek. @ 276 KPa
 Testbedingungen: Probe in Ofen gehängt, T-Abzug mit 1 kg-Gewicht, Temperatur alle 10 min. um 10°C erhöht, Bindungslinientrennung gemessen in mm

	TMXDI	IPDI	H ₁₂ MDI
T _{Aktivierung} , °C	70	80	120
Ofen-Temperatur	Bewegung der Bindungslinie in Millimetern		
40°C	0	0	3
50°C	2	6	45
60°C	3	10	>50
70°C	9	>50	
80°C	27		
90°C	>50		

BEISPIEL 10: Wirkung der Verzweigungspunktstelle im Polymer auf Klebstoff- und Filmeigenschaften

[0075] Aus TMXDI und Polyesterdiolen hergestellte Präpolymere sind aufgrund des wesentlichen Fehlens von Nebenreaktionen während der Präpolymer-Synthese linear. Eine systematische Untersuchung der Wirkung von Verzweigungspunkten an spezifischen Stellen in der Polymer-Struktur ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Wirkung von Verzweigungspunktstelle im Polymer auf Klebstoff- und Filmeigenschaften

Dispersionen: Auf Hexandioladipat-Basis, NCO:OH und ionischer Gehalt konstant gehalten
 Verzweigungspunktstelle: A, B oder C
 Aktivierungstemperatur: Papier, Klebstoff auf reines Papier, 9,5 g/m²
 Wärmebeständigkeit: Baumwollband, Klebstoff auf Klebstoff, 30 g/m², wärmeaktiviert @ 90°C, 20 Sek. @ 276 KPa

	Dispersion				
	I	II	III	IV	V
Verzweigungs- punkt	Keiner	A	A+C	B	B+C
Klebstoffeigenschaften					
Wärmeaktivierungstemperatur: Klebstoff auf Papier, 20 Sek. @ 276 KPa erwärmt, 10 Sek. Abkühlen					
60°C, % Faserriss	40-50	30-40	20	40	5
70°C, % Faserriss	50-60	50-60	30-40	50-60	10-20
80°C, % Faserriss	100	80-90	50	70-80	30-40
90°C, % Faserriss	100	100	100	100	80
Wärmebeständigkeit: Bindungslinienbewegung nach 10 Min. @ Temp., 1 kg-Beladung					
Klebstoff aktiviert bei	60°C	70°C	80°C	70°C	90°C
70°C Ofentemp.	0	0	0	0	0
80°C Ofentemp.	2-4	0	2-4	0	0
90°C Ofentemp.	>5	0	5	0	>5
100°C Ofentemp.		2-4		>5	

[0076] Diese Tabelle zeigt, dass die Einführung von Verzweigung in das Präpolymer die Wärmebeständigkeit des Polymers ohne eine signifikante Erhöhung der Wärmeaktivierungstemperatur erhöht. Zusätzlich zeigen die Daten, dass die Stelle der Verzweigungspunkte ein wichtiger Parameter zum Erhöhen der Wärmebeständigkeitstemperatur relativ zur Wärmeaktivierungstemperatur ist.

[0077] Zusammenfassend zeigen Beispiele 6 bis 9, dass ein nicht mit sich selbst assoziierendes Isocyanat eine höhere Wärmebeständigkeit, geringere Wärmeaktivierung und bessere Bindungsstärke als mit sich selbst assoziierende Isocyanate wie IPDT und H₁₂MDI haben. Ferner zeigt Beispiel 10, dass die Einführung von Verzweigung zu einem nicht-selbst-assozierten Isocyanat Wärmebeständigkeit ohne eine signifikante Erhöhung der Wärmeaktivierungstemperatur erhöht.

[0078] Die hierin beschriebene und beanspruchte Erfindung ist in ihrem Umfang nicht durch die hierin offenbarten spezifischen Ausführungsformen beschränkt, da diese Ausführungsformen lediglich verschiedene Aspekte der Erfindung veranschaulichen sollen. Jegliche äquivalente Ausführungsformen sollen in den Umfang dieser Erfindung fallen. Zusätzlich zu den dargestellten und hierin beschriebenen Modifikationen werden verschiedene Modifikationen der Erfindung Fachleuten auf diesem Fachgebiet aus der vorangegangenen Beschreibung offensichtlich sein. Auch solche Modifikationen sollen in den Umfang der beigefügten Ansprüche

fallen.

Patentansprüche

1. Polymer mit gesteuerter Verzweigung, gebildet von dem Reaktionsprodukt von: einem Präpolymer, gebildet von dem Reaktionsprodukt eines Gemischs aus einer nicht-selbst-assoziierenden Isocyanat-Komponente, einer Diol-Komponente mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 6000 Gramm/Mol, welche in einer Menge von mehr als 50 Gewichts%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers, vorhanden ist, und einer Ionen-bildenden Verbindung; und dann Umsetzung des Präpolymers mit einem Kettenverlängerer, wobei der Kettenverlängerer eine Diamin-enthaltende Verbindung umfasst und in einer Menge vorhanden ist, die genügt, um mit wenigstens 99% der Isocyanat-Gruppen zu reagieren, welche nach Bildung des Präpolymers vorhanden sind, wobei die gesteuerte Verzweigung des Polymers wenigstens eine der folgenden umfasst: eine Hydroxy-funktionelle Komponente mit einer Hydroxyl-Funktionalität von mehr als 2,0 und einem Molekulargewicht von 700 bis 2000; oder eine Komponente mit geringem Molekulargewicht und mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen.
2. Polymer nach Anspruch 1, in welchem ferner ungesteuerte Verzweigung im Wesentlichen fehlt.
3. Polymer nach Anspruch 1, wobei die nicht-selbst-assoziierende Isocyanat-Komponente TMXDI umfasst.
4. Polymer nach Anspruch 1, wobei die Ionen-bildende Verbindung wenigstens eine Carbonsäure-Gruppe enthält.
5. Polymer nach Anspruch 4, welches einen Carboxylat-Gehalt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Verbindung hat, welche fähig ist, eine anionische Gruppe zu bilden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers.
6. Polymer nach Anspruch 1, wobei die Menge der Hydroxyfunktionellen Komponente von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers.
7. Polymer nach Anspruch 1, wobei die Menge der Komponente mit geringem Molekulargewicht von 0,1% bis 3,5% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers.
8. Polymer nach Anspruch 1, wobei die Wärmeaktivierungs-Temperatur des Polymers weniger als 90°C ist.
9. Polymer nach Anspruch 1, welches eine Wärmebeständigkeits-Temperatur von mehr als 80°C aufweist.
10. Haftmittel zum Verbinden von zwei Substraten miteinander, welches das Polymer nach Anspruch 1 umfasst.
11. Verfahren zum Herstellen eines Haftmittels, umfassend Bilden einer Dispersion eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
12. Verfahren nach Anspruch 11, welches Bilden einer Suspension umfasst: Umsetzen eines Gemischs aus einer nicht-selbst-assoziierenden Isocyanat-Komponente, einer Diol-Komponente mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 6000 Gramm/Mol, welche in einer Menge von mehr als 50 Gewichts%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präpolymers, vorhanden ist, und einer Ionen-bildenden Verbindung, um ein Polyurethan-Präpolymer zu bilden; Neutralisieren einer Ionen-bildenden Gruppe des Präpolymers; und Verlängern der Kette des Präpolymers mit einer Amin-enthaltenden Verbindung zum Bilden der Polymer-Komponente, wobei die Amin-enthaltende Verbindung in einer Menge vorhanden ist, die genügt, um mit wenigstens 99% der Isocyanat-Gruppen zu reagieren, welche nach Bildung des Präpolymers vorhanden sind, wobei die gesteuerte Verzweigung des Polymers wenigstens eine der folgenden umfasst: eine Hydroxy-funktionelle Komponente mit einer Hydroxyl-Funktionalität von mehr als 2,0 und einem Molekulargewicht von 700 bis 2000; oder eine Komponente mit geringem Molekulargewicht und mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen