



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 062 529 A1** 2009.06.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 062 529.6**

(22) Anmeldetag: **20.12.2007**

(43) Offenlegungstag: **25.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 175/04** (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

D06M 17/10 (2006.01)

(71) Anmelder:
Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Schlingloff, Nicole, 40593 Düsseldorf, DE;
Bogedain, Dorothee, 50181 Bedburg, DE; Gansow,
Michael, Dr., 41516 Grevenbroich, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 102 44 142 A1

DE 44 42 353 A1

US 44 74 900 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **2K-PU-Klebstoff zum Verkleben von Faserformteilen**

(57) Zusammenfassung: 2-Komponenten-Polyurethan-
klebstoff bestehend aus einer Polyolkomponente enthal-
tend 2 bis 30 Gew.% mindestens eines Polyesterdiols mit
einem Molekulargewicht größer 1000 g/mol, 5 bis 35
Gew.% mindestens eines 3 bis 14 funktionellen Polyols, 5
bis 35 Gew.% hydrophobe Polyole, 2 bis 65 Gew.% weitere
Additive oder Hilfsstoffe, wobei die Summe 100 % ergeben
soll, sowie einer Vernetzerkomponente aus Polyisocyana-
ten in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,9:1 bis 1,5:1, wobei
der vernetzte Klebstoff eine Tg größer 50°C aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen 2-Komponenten Klebstoff auf Basis von Polyurethanen, der eine hohe Haftfestigkeit aufweist. Weiterhin soll dieser Klebstoff auch Substrate mit unebenen Oberflächen verkleben können und Spalten oder Zwischenräume fest klebend überbrücken.

[0002] In der WO2004/029121 werden 2K-PU-Klebstoffe beschrieben, die aus Polyolen auf Basis von Diolen und Triolen bestehen, die über Polyisocyanate vernetzen. Weiterhin sollen Pigmente wie hochdisperse Kieselsäure, Füllstoffen und Molekularsieb enthalten sein. Als erfindungswesentliche Komponente sind organische Säuren mit einem pKs zwischen 2,8 und 4,5 enthalten. Ein Zusatz von hochfunktionellen Polyolen zur Erhöhung der Netzwerkdicke ist nicht beschrieben. Außerdem ist es bekannt, dass Carbonsäuren in Polyurethanen zu einer verstärkten Blasenbildung führen können.

[0003] In der WO 2002/066527 werden 2K-PU-Klebstoffe für Holzwerkstoffe beschrieben, die bis zu 98% oleochemische Polyole, 1 bis 7,5% eines niedermolekularen Diols mit einer OH-Zahl zwischen 400 bis 2000, sowie 1 bis 7,5% eines drei- bis fünffunktionellen Polyols enthält, weitere Hilfsstoffe und ein Harz, wobei der Klebstoff über Polyisocyanate vernetzbar ist.

[0004] In der EP 0794977 werden 2K-PU-Klebstoffe beschrieben, die aus Polyolen, hochdisperser Kieselsäure, Füllstoffen und Molekularsieb bestehen, die über Polyisocyanate vernetzen. Als Polyole werden Diole und Triole eingesetzt.

[0005] Die vorstehenden Klebstoffe werden für Holz und Metallverklebungen beschrieben, eine Verklebung von Kunststoffsubstraten, die auch unter Temperaturbelastung eine hohe mechanische Stabilität zeigt wird nicht beschrieben.

[0006] Ebenfalls ist es bekannt, glasfaserverstärkte Kunststoffsubstrate zu verkleben. Da solche Substrate eine hohe mechanische Stabilität zeigen, ist es wünschenswert, dass die entsprechenden Klebstoffe ebenfalls entsprechende Kräfte aufnehmen können. Beispiele für solche Verklebungen sind die Verklebung von faserverstärkten Bauteilen für Flügel oder andere Anbauteile von Flugzeugen, die Verklebung von faserverstärkten Bauteilen in der Bootsindustrie oder die Verklebung von faserverstärkten Bauteilen zur Herstellung von Flügeln für Windkraftanlagen. Dabei ist es bekannt, solche Bauteile mit 2K-Epoxyd-Klebstoffen zu verkleben. Diese zeigen eine ausreichende Festigkeit, haben aber verschiedene Nachteile in der Verarbeitung. So sind hohe Aushärtetemperaturen notwendig, um eine ausreichende Festigkeit zu erhalten. Weiterhin müssen die Subst-

ratoberflächen für die Verklebung besonders vorbereitet werden.

[0007] Die Klebstoffe des Stands der Technik, haben den Nachteil, dass die Verklebungen unter unterschiedlichen Witterungs- und Temperaturbedingungen nicht ausreichen mechanisch stabil sind. Außerdem sind diese zum Verkleben großer Flächen weniger geeignet, da die Verarbeitungszeit bis zum Fügen der Substrate nicht ausreichend lang ist. Weiterhin sind die Klebstoffe nicht geeignet, Unebenheiten in den verklebten Substraten kraftschlüssig zu überbrücken.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deswegen, einen Klebstoff bereitzustellen, der Kunststoffsubstrate ohne Vorbehandlung miteinander verklebt, der eine lange Offene Zeit aufweist und der auch bei unterschiedlichen Temperaturen eine stabile Verklebung auch von unebenen Oberflächen sicherstellt.

[0009] Die Erfindung wird gelöst durch 2-Komponenten-Polyurethanklebstoff, bestehend aus einer Polyolkomponente enthaltend 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesterdiols mit einem Molekulargewicht größer 1000 g/mol, 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines 3 bis 14 funktionellen Polyols, 5 bis 35 Gew.-% hydrophobe Polyole, sowie 2 bis 65 Gew.-% weiterer Additive oder Hilfsstoffe, wobei die Summe 100% ergeben soll, sowie einer Isocyanatkomponente aus Polyisocyanaten einem NCO/OH-Verhältnis von 0,9:1 bis 1,5:1, wobei der vernetzte Klebstoff eine T_g größer 50°C aufweist.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung solcher 2K-PU-Klebstoffe zum Verkleben von faserverstärkten Kunststoffen, insbesondere von faserverstärkten Bauteilen zum Herstellen von Flügeln für Windkraftanlagen.

[0011] Als Substrate sind bekannte Formkörper aus hochfesten Faserverbundwerkstoffe geeignet. Diese können beispielsweise aus Glasfasern, Kohlefasern oder Aramidfasern bestehen, die in eine Kunststoffmatrix eingebettet sind. Diese Fasern können in Form von Matten, Geweben, Vliesen oder Rovings eingebracht werden. Diese Kunststoffmatrix kann beispielsweise aus Polyestern oder Epoxiden bestehen, die über geeignete Härter und/oder Vernetzer zu einem duroplastischen Polymeren reagieren. Solche faserverstärkten Substrate sind dem Fachmann bekannt. Sie werden beispielsweise im Flugzeugbau, im Bootsbau oder bei anderen mechanisch hoch belasteten Bauteilen eingesetzt. Ein besonderes Anwendungsgebiet solcher verklebter Substrate sind Flügel für Windkrafttrotoren. Auch die Herstellverfahren für solche Formteile sind bekannt.

[0012] Solche Flügel werden beispielsweise in

Hohlformen hergestellt und vernetzt. Dabei ist die Form häufig als halbseitige Form ausgeführt. Die der Form zugewandte Seite wird im Allgemeinen in einer glatten, fertig ausgeführten Oberfläche erhalten, die andere Seite kann und soll üblicherweise noch bearbeitet werden. Dabei werden in der weiteren Herstellung der Flügel zwei oder mehr dieser Substrate miteinander verklebt. Als zu verklebende Seite wird im Allgemeinen die der Form abgewandte Seite eingesetzt. Die Oberfläche soll so ausgebildet sein, dass die zu verklebenden Substrateile angenähert eine Passform aufweisen. Die zum Verkleben vorgesehene Oberfläche kann rau und in sich uneben sein. Ein Schleifen oder Fräsen auf eine exakte spiegelbildliche Form zu dem zu verklebenden Gegenstück ist nicht notwendig. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffs ist auch eine Vorbehandlung der zu verklebenden Oberflächen nicht notwendig. Eine staub- und fettfreie Oberfläche ist zum Auftragen des Klebstoffs ausreichend, der Einsatz von Primern ist nicht erforderlich.

[0013] Eine bekannte Arbeitsweise ist derart, dass die Oberflächen an der äußeren Seite der Formteile nach dem Herstellen der Teile in der Form zur Vernetzung mit einem reißfesten Schutzgewebe abgedeckt werden. Dieses kann unmittelbar vor der späteren Verklebung vollständig abgerissen wird und so eine geeignete Oberfläche ergeben. Es ist aber auch möglich, solche diese Oberflächen mechanisch grob zu bearbeiten und zu an das entsprechende Gegenstück anzupassen. Auf die so vorbereiteten Oberflächen der Substrate kann dann der erfindungsgemäße Klebstoff aufgetragen werden.

[0014] Der erfindungsgemäße 2K-PU-Klebstoff ist flüssig, er kann dabei aber insbesondere auch thixotrope Eigenschaften zeigen. Er besteht aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente. Diese werden unmittelbar vor der Applikation gemischt. Die Polyolkomponente muss verschiedene mehrfunktionelle Polyole enthalten. Damit soll eine ausreichende Vernetzung für eine stabile Verklebung, auch bei thermischer Belastung sichergestellt werden, sowie eine Flexibilität der Verklebung.

[0015] Ein Bestandteil der Polyolkomponente ist ein hydrophober Polyol. Als Polyol eignen sich beispielsweise flüssige Polyhydroxyverbindungen mit im Durchschnitt zwei bis vier Hydroxylgruppen pro Molekül. Unter hydrophoben Polyolen werden beispielsweise Polycarbonatpolyole verstanden. Auch OH-funktionelle Polybutadiene, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als hydrophobe Polyole eingesetzt werden.

[0016] Dabei liegt das Molekulargewicht dieser Polyole im Allgemeinen zwischen 200 und 5000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000 g/mol

(zahlenmittleres Molekulargewicht MN, wie durch GPC bestimmbar).

[0017] Es können aber auch hydrophobe Polyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Unter oleochemischen Polyolen versteht man Polyole auf Basis natürlicher Öle und Fette, z. B. die Reaktionsprodukte von epoxidierten Fettstoffen mit mono-, di- oder polyfunktionellen Alkoholen oder Glycerinester langkettiger Fettsäuren, die zumindest teilweise mit Hydroxylgruppen substituiert sind. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden hergestellt werden, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindungen ausgeführt worden ist. Als Alkohole für die Ringöffnung der epoxidierten Triglyceride können Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Fettalkohole mit 6 bis 22 C-Atomen, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 1,2-Ethanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit sowie ethergruppenhaltige Hydroxyverbindungen wie Alkylglykole oder oligomere Glykole sowie oligomere Glycerine eingesetzt werden.

[0018] Eine weitere Gruppe der oleochemischen Polyole sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern niederer Alkohole, also von epoxidierten Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylestern. Bevorzugt sind hier die Ringöffnungs- oder Umesterungsprodukte mit Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4, insbesondere die Umsetzungsprodukte mit Ethylenglykol, Propylenglykol, oligomeren Ethylenglykolen, oligomeren Propylenglykolen, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

[0019] Im Rahmen der Erfindung ist auch die Verwendung von oleochemischen Polyolen möglich, die über die Umesterung von di- oder polyfunktionellen Alkoholen wie z. B. dem Additionsprodukt von Ethylenoxid oder Propylenoxid an Glycerin mit Triglyceriden, wie z. B. Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl, zugänglich sind.

[0020] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Rizinusöl und Dimerdiolen als hydrophobe oleochemische Polyole sowie solche Polyesterpolyole, die durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Diese oleochemischen Polyole können Hydroxylzahlen von 50 bis 400, bevorzugt 100 bis 300 aufweisen, das Molekulargewicht liegt dabei über 200

und unter 1500 g/mol.

[0021] Die Funktionalität der hydrophoben Polyole soll im Durchschnitt 2,5 bis 4 betragen. Es können auch Gemische eingesetzt werden, wobei einzelne Bestandteile eine unterschiedliche Anzahl von OH-Gruppen enthalten können. Solche hydrophoben Polyole sind kommerziell erhältlich.

[0022] Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen 2K-PU-Klebstoffs sind Polyesterdiole auf Basis von Carbonsäuren mit Diolen. Als Polyesterdiole sind solche mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 15.000 g/mol geeignet. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen mit Lactonen entstehen. Beispiele für Alkohole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,4-Hydroxymethyl cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol und den Polybutylenglykolen, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen mit bis zu 10 repetitiven Einheiten,

[0023] Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Es können aromatische oder aliphatische Carbonsäuren eingesetzt werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure oder Bernsteinsäure und ihre höhere Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure, aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Die genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus aliphatischen Carbonsäuren mit aliphatischen linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen Diolen, beispielsweise aus den oben erwähnten Diolen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemische. Besonders geeignete Säuren sind Bernsteinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Adipinsäure oder deren Gemische.

[0024] Die Polyesterdiole sollen einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen oder bei Raumtemperatur flüssig sein. Das Molekulargewicht kann bevorzugt zwischen 1500 bis 8000 g/mol betragen. Die Polyole können eine Funktionalität von ca. 1,8 bis 2,2 aufweisen, im Allgemeinen sollen sie als Dirole vorliegen.

[0025] Als weiterer notwendiger Bestandteil sind höher funktionalisierte Polyole mit 3 bis 14 OH-Gruppen, insbesondere bis 9 OH-Gruppen. Diese Polyole erhöhen die Vernetzungsdichte der Polymere und ergeben eine verbesserte Kohäsion. Es kann sich dabei um Gemische von Polyolen handeln.

[0026] Beispiele für solche Polyole sind Zuckeralkohole, die eine entsprechende Anzahl von OH-Gruppen aufweisen, insbesondere Tetrith, Pentith oder Hexith oder solche auf Basis von Disacchariden. Es können auch die entsprechenden Zucker eingesetzt werden, insbesondere handelt es sich jedoch um die hydrierten Zuckeralkohole. Beispiele sind Sorbitol, Inositol, Mannitol, Threitol, Erythritol, Adonitol, Arabitol, Ribitol, Xylitol, Dulcitol, Ribose, Xylose, Lyxose, Glucose, Galactose, Mannose, Alloose, Altrose, GULOse, Idose, Talose, Fructose, Sorbose, Psicose, Tegtose, Desoxyribose, Glucosamin, Galaktosamin, Rhamnose, Digitoxose, Saccharose, Lactose, Trehalose, Maltose, Cellobiose, Melibiose, Gestibiose, Rutinose. Es können auch die entsprechenden Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte mit bis zu 15 Alkylenoxideinheiten eingesetzt werden.

[0027] Ebenfalls geeignet sind Polyole mit 4, 5 oder 6 OH-Gruppen, die mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen. Beispiele dafür sind propoxylierte oder ethoxylierte Umsetzungsprodukte von C₃ bis C₆-Diaminen oder Triaminen. Insbesondere sind Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte von Ethylendiamin geeignet.

[0028] Das Molekulargewicht solcher höher funktionalisierter Polyole kann 120 bis 3000 g/mol betragen, insbesondere 250 bis zu 2000 g/mol.

[0029] Es können auch Polyetherpolyole eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Umsetzungsprodukte aus 3 bis 6 funktionellen Alkoholen, die durch Umsetzung mit Propylenoxid hergestellt werden können, beispielsweise Polypropylenglykole. Eine weitere Gruppe von geeigneten Polyetherpolyolen sind die Polytetramethylenglykole, die z. B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden können. Dabei liegt das Molekulargewicht dieser Polyetherpolyole im Allgemeinen zwischen 200 und 6000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000 g/mol (zahlenmittleres Molekulargewicht MN, wie durch GPC bestimmbar).

[0030] Es können auch Gemische unterschiedlicher 3 bis 14 funktionellen Polyole eingesetzt werden, beispielsweise auch Polyetherpolyole und Zuckerpolyole.

[0031] Die Polyolkomponente soll 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesterpolyols enthalten, 5 bis 35 Gew.-% hydrophobe Polyole sowie 5 bis 35 Gew.-% polyfunktionelle Polyole mit 3 bis 14

OH-Gruppen, sowie 2 bis 65 Gew.-% Additive oder Hilfsstoffe. Insbesondere sollen 5 bis 20 Gew.-% Polyesterpolyole, 10 bis 30 Gew.-% hydrophobe Polyole sowie 10 bis 30 Gew.-% polyfunktionelle Polyole zusammen mit den Additiven. Dabei soll die Summe der Prozentzahlen 100% ergeben.

[0032] Die verschiedenen Polybestandteile beeinflussen die notwendigen Eigenschaften des vernetzten Klebstoffs. Ist die Menge der Polyole mit 3 bis 14 OH-Gruppen zu gering, wird keine ausreichende Kohäsion des Klebstoffs erhalten. Außerdem kann über die Menge dieses Polyols die Vernetzungsdichte des Klebstoffs beeinflusst werden, weiterhin beeinflusst sie die Glasübergangstemperatur. Ist die Menge der hydrophoben Polyole nicht ausreichend, können bei der Verklebung mechanische Schäden, wie Gasblasen entstehen. Weiterhin kann die für die Verarbeitung notwendige offene Zeit negativ beeinflusst werden.

[0033] Als Polyisocyanate in der Isocyanatkomponente sind mehrfach funktionelle Isocyanate geeignet. Vorzugsweise enthalten die geeigneten Isocyanate im Mittel 2 bis 5, vorzugsweise bis 4 NCO-Gruppen. Beispielsweise für geeignete Isocyanate sind 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H12MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomere des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,12-Diisocyanatododecan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dimerfettsäure-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat oder Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester.

[0034] Es können auch Quasi-Prepolymere eingesetzt werden, also Oligomere mit mehreren Isocyanatgruppen, d. h. Umsetzungsprodukte von MDI bzw. TDI mit niedermolekularen Diolen, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triethylenglykol. Sie werden bei einem Überschuß von monomerem Polyisocyanat in Gegenwart von Diolen erhalten. Dabei liegt das Molekulargewicht der Dirole im Allgemeinen unterhalb von 1500 g/mol. Ggf. kann das Umsetzungsprodukt von Monomeren gereinigt werden. Auch Isocyanurate und Biurete von Isocyanaten, beispielsweise von HDI oder IPDI, sind geeignet, ebenso wie das mit Carbo-diimid verflüssigte Diphenylmethandiisocyanat oder Roh-MDI.

[0035] Vorzugsweise werden aromatische Polyisocyanate bevorzugt, ebenso oligomerisierte NCO-endständige Addukte aus den oben genannten aromatischen Isocyanaten und niedermolekularen Diolen. Es können jedoch auch aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden, diese können in ihrer Reaktivität durch erhöhte Temperaturen oder Katalysatoren gesteigert werden.

[0036] Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffe können weiterhin Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise ganz oder teilweise der Polyolkomponente zugemischt werden. Darunter werden Stoffe verstanden, die in der Regel in kleinen Mengen zugesetzt werden, um die Eigenschaften des Klebstoffs in gewünschter Richtung zu verändern, z. B. Viskosität, Benetzungsverhalten, Stabilität, Reaktionsgeschwindigkeit, Blasenbildung, Lagerfähigkeit oder Haftung, und auch Gebrauchseigenschaften dem Anwendungszweck anzupassen. Beispiele für Hilfsstoffe sind Füllstoffe, Verlaufmittel, Entlüfter, Thixotropiermittel, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Trockenmittel, Harze, Weichmacher und Netzmittel.

[0037] Obwohl eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen 2K-PU-Klebstoffs katalysatorfrei ist, können auch Katalysatoren verwendet werden, beispielsweise bei der Verwendung von aliphatischen Isocyanaten. Als Katalysatoren werden die üblichen, in der Polyurethan-Chemie bekannten, metallorganischen Verbindungen eingesetzt, wie z. B. Eisen- oder auch insbesondere Zinn-Verbindungen. Beispiele hierfür sind 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen des Eisens, wie Eisen (III)acetylacetonat, sowie insbesondere die zinnorganischen Verbindungen des 2- bzw. 4-wertigen Zinns, insbesondere die Sn(II)-Carboxylate bzw. die Dialkyl-Sn(IV)-Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinmaleat, Zinn(II)-Octoat. Insbesondere können tertiären Amine oder Amidine als Katalysatoren eingesetzt werden, ggf. in Kombination mit den oben genannten Zinnverbindungen. Als Amine kommen dabei sowohl acyclische als auch insbesondere cyclische Verbindungen in Frage. Beispiele sind das Tetramethylbutandiamin, Bis(dimethylaminoethyl)ether, 1,4-Diaza-bicyclooctan (DABCO), 1,8-Diaza-bicyclo(5.4.0)-Undecen, 2,2'-Dimorpholinodiethyl-ether, Dimethylpiperazin oder Mischungen der vorgenannten Amine.

[0038] Weiterhin kann der erfindungsgemäße Klebstoff ggf. zusätzlich Stabilisatoren enthalten. Als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole und/oder Amine vom "HALS"-Typ (Hindered Amine

Light Stabilizer).

[0039] Weiterhin können ggf. Harze enthalten sein. Dabei kann es sich um natürliche Harze handeln oder um synthetische Harze. Beispiele dafür sind Schellack, Kolophonium, Tallharze, Balsamharze oder Wurzelharze, Kohlenwasserstoff-, Terpen-, Cumaron/Inden-, Furan-, Alkyd-, Glycerinester-, Harnstoff-, Melamin-, Polyamid-Harze, insbesondere auch Aldehyd-, Keton- oder Phenolharze. Dabei können die Harze OH-Gruppen aufweisen, die dann auch mit den Isocyanaten reagieren können. Die Menge kann zwischen 5 bis 30 Gew.-% betragen.

[0040] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem noch weitere, an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, wie z. B. Weichmacher, Thixotropiermittel, Farbpasten oder Pigmente. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive anorganische Verbindungen. Beispiele für geeignete Füllstoffe und Pigmente sind natürliche, gemahlene Kreide, gefällte Kreide, Schwespat, Talk, Glimmer, Ruß, Titandioxid, Eisenoxide, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zinksulfat oder Siliziumdioxid. Es können auch wasserabsorbierende Pulver, beispielsweise Zeolith, als Füllstoff enthalten sein. Die Füllstoffe sollen fein verteilt vorliegen, beispielsweise von 1 bis 200 µm, insbesondere bis 50 µm, es kann sich aber auch um nanoskalige Pigmente handeln. Die Menge der Füllstoffe und Pigmente soll von 0 bis 60 Gew.-% betragen insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%. Die Menge der Füllstoffe beeinflusst die Härte des vernetzten Klebstoffs. Ebenso kann über Menge und Auswahl des Füllstoffs die Viskosität beeinflusst werden.

[0041] Die Additive werden so ausgewählt, dass sie keine Reaktionen oder Nebenreaktionen mit den Isocyanaten eingehen, zumindest nicht in der Zeitdauer der Vernetzungsreaktion. Insbesondere sollen keine Additive zugegeben werden, beispielsweise Carbonsäuren, die eine Blasenbildung im Klebstoff fördern. Der erfindungsgemäße Klebstoff soll weiterhin bevorzugt keine organischen, bei Temperaturen bis zu 120°C flüchtigen Lösemittel enthalten.

[0042] Das Verhältnis der in der Isocyanatkomponente enthaltenen Isocyanatgruppen zu den in der Polyolkomponenten enthaltenen OH-Gruppen liegt in der Regel im Bereich der Äquivalenz, wobei im Hinblick auf an der Oberfläche vorhandene Feuchtigkeit ein geringer Überschuß an Isocyanat-Gruppen zweckmäßig ist. Das NCO/OH-Verhältnis soll zwischen 0,90:1 und 1,5:1 betragen, insbesondere 1,0:1 bis 1,3:1.

[0043] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen 2K-Polyurethan-Klebstoffes wird zunächst die Polyolkomponente hergestellt. Dazu können die flüssigen Polyole gemischt werden, anschließend sind gege-

benenfalls feste Anteile in der Mischung zu lösen. Das kann auch durch Erwärmen unterstützt werden. Anschließend werden die Hilfsstoffe zugemischt und dispergiert. Dabei soll der Feuchtigkeitsgehalt niedrig gehalten werden, beispielsweise kann Wasser durch die Verwendung von Molekularsieben vermindert werden. Die Hilfsstoffe können im Einzelfall auch teilweise der Isocyanat-Komponente zugemischt werden. Die zwei Komponenten werden bis zu ihrer Anwendung getrennt gelagert. Zur Anwendung werden diese beiden Komponenten in an sich bekannter Weise miteinander gemischt und das Gemisch auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen.

[0044] Der erfindungsgemäße Klebstoff soll bei Verarbeitungstemperatur, d. h. zwischen 10 bis 40°C, eine flüssige bis pastöse Form besitzen. Er soll als Film oder als Raupe aufgetragen werden können und dabei nicht auf dem Substrat zerfließen.

[0045] Da häufig große Flächen verklebt werden müssen und um eine genaue Ausrichtung der zu verklebenden Substrateile zu ermöglichen, ist eine lange Offene Zeit erforderlich. Erfindungsgemäß wird eine offene Zeit von mehr als 30 min. erzielt, insbesondere von über 60 min. Unter Offener Zeit wird der Zeitraum verstanden, der nach der vollständigen Vermischung des 2K-Klebstoffs zur sachgerechten Verarbeitung verbleibt, bevor die Konsistenz des Klebstoffs durch einsetzende Reaktion sich so verändert hat, dass eine Applikation, das Anfließen auf dem Substrat und eine gute Adhäsion nicht mehr erzielt werden kann. Dabei kann die Veränderung der Klebstoffzusammensetzung durch beabsichtigte Vernetzungsreaktionen geschehen, es können jedoch auch Nebenreaktionen die Topfzeit negativ beeinflussen.

[0046] Die lange Offene Zeit kann insbesondere dadurch beeinflusst werden, dass die Polyolkomponente nur einen geringen Gehalt an Wasser aufweist. Weiterhin kann über die Menge der hydrophoben Alkohole die Topfzeit beeinflusst werden. Ist die Menge der hydrophoben Polyole zu gering, ist keine ausreichende Offene Zeit festzustellen. Der Klebstoff vernetzt rasch und es ist Blasenbildung zu beobachten. Weiterhin wird über dem Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit und die Offene Zeit beeinflusst.

[0047] Der erfindungsgemäße Klebstoff weist nach Vernetzung eine hohe mechanische Festigkeit auf. Eine Verklebung zeigt eine Scherfestigkeit von über 15 MPa gemessen nach DIN EN 1465. Durch die Auswahl der Bestandteile wird eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 50°C bis 130°C erhalten (gemessen mit DSC, DIN 11357), insbesondere von 60 bis 110°C. Die Auswahl der T_g ist zweckmäßig, um die erfindungsgemäße mechanische Stabilität zu erhalten. In einer weiteren Ausführungsform ist es möglich, dass der Klebstoff mindestens zwei Glasübergangstemperaturen aufweist. Dabei soll die zweite

Glasübergangstemperatur unterhalb der ersten Glasübergangstemperatur liegen. Beispielsweise kann diese zweite T_g in einem Temperaturbereich von -50°C bis $+70^\circ\text{C}$ liegen, insbesondere von -20°C und $+50^\circ\text{C}$. Weiterhin zeigt der erfindungsgemäße 2K-PU-Klebstoff eine hohe mechanische Festigkeit. Diese Strukturstabilität kann beispielsweise über den E-Modul gemessen werden. Dieser soll erfindungsgemäß bei einer Messtemperatur von -10°C und $+50^\circ\text{C}$ größer 1000 MPa betragen.

[0048] Der erfindungsgemäße 2K-PU-Klebstoff kann insbesondere zum Verkleben von Faserverbundwerkstoffen eingesetzt werden. Dabei werden die Substrate als Formteil hergestellt. Die zu verklebende Oberfläche soll dabei frei von Verunreinigungen sein, sie kann direkt aus dem Herstellungsprozess eingesetzt werden. Üblich ist auch ein vorläufiger Schutz solcher Oberflächen durch ein Schutzgewebe, das dann vor der weiteren Verarbeitung entfernt wird. Auf diese Oberfläche wird der erfindungsgemäße Klebstoff schichtförmig, raupenartig oder punktförmig aufgetragen. Die Schichtdicke kann bis zu 2 cm betragen. Danach wird das weitere Substrat aufgebracht, ausgerichtet und ggf. angepresst und fixiert. Dabei verteilt sich der noch fließfähige Klebstoff gleichmäßig über die Substratfläche. Durch die hohe Schichtdicke kann sichergestellt werden, dass auch Unebenheiten der zu verklebenden Oberflächen mit Klebstoff ausgeglichen werden und ein flächiger Kontakt der Substrate erfolgt.

[0049] Danach wird die Verklebung ausgehärtet. Das kann bei Umgebungstemperatur erfolgen, ggf. kann die Vernetzung auch durch erhöhte Temperaturen bis zu 90°C beschleunigt werden. Es kann für eine Verbesserung der Verklebung vorteilhaft sein, nach der Vernetzung des Klebstoffs die verklebten Substrate einem Temperungsprozess zu unterwerfen. Dabei soll die Klebestelle des Bauteils für einen Zeitraum zwischen 30 min und 24 Stunden gleichmäßig auf eine erhöhte Temperatur zwischen 40 bis 100°C gebracht werden. Unabhängig von einer Theorie wird angenommen, dass dabei eine innere Ordnung der Vernetzungsstellen und kristallinen Bereiche erhalten wird, die so zu stabilen Einseigenschaften führen. Dabei wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen 2K-PU-Klebstoffe eine Verringerung der Vernetzungszeit oder der notwendigen Temperatur ermöglicht. Damit wird auch die Belastung der Verbundwerkstoffe im Herstellprozess verringert.

[0050] Die erfindungsgemäßen Klebstoffe sind nach Aushärtung auch unter erhöhten Temperaturen mechanisch stabil. So können Lücken, Spalten oder Hohlräume bis zu 2 mm von dem Klebstoff gefüllt werden und eine feste Verklebung ergeben. Die Verklebung ist auch unter wechselnden Belastungen stabil, die bei der Verwendung solcher Flügel als Ro-

tor auftritt. Die durch unterschiedliche Umwelteinflüsse hervorgerufenen Schwingungen oder Änderungen der Temperatur, beispielsweise der Umgebungstemperatur von -10°C bis zu 70°C , führen nicht zu einer Schwächung der Verklebung.

[0051] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Polyesterpolyol A: Molekulargewicht = 2000; aus Adipinsäure umgesetzt mit Butandiol und Hexandiol; $f = 2$

Hydrophober Polyol: Rizinusöl

Polyol B: Molekulargewicht = 700; Polyetherpolyol; $f = 3$

Beispiel	1
Ausgangsmaterial	
Polyolkomponente	
Rizinusöl	
Polyol B	30
Polyesterpolyol A	25
Calciumcarbonat	13
Aerosil R 202	20
DABCO	5
Stabilisatoren	0,5
Zeolite	0,5
	5,0
Isocyanatkomponente	
Roh MDI	
	NCO:OH 1,05

	1
E-Modul (ca.)	2000 MPa
T_g	55°C

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2004/029121 [\[0002\]](#)
- WO 2002/066527 [\[0003\]](#)
- EP 0794977 [\[0004\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN 1465 [\[0047\]](#)
- DIN 11357 [\[0047\]](#)

Patentansprüche

1. 2-Komponenten-Polyurethanklebstoff bestehend aus einer Polyolkomponente enthaltend

- a) 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesterdiols mit einem Molekulargewicht größer 1000 g/mol.
- b) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines 3 bis 14 funktionellen Polyols
- c) 5 bis 35 Gew.-% hydrophobe Polyole,
- d) 2 bis 65 Gew.-% weitere Additive oder Hilfsstoffe, wobei die Summe 100% ergeben soll, sowie einer Isocyanatkomponente aus Polyisocyanaten in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,9:1 bis 1,5:1, wobei der vernetzte Klebstoff eine T_g größer 50°C aufweist.

2. 2-K-PU-Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Polyol c) eine Funktionalität zwischen 2,5 und 4 aufweist und ausgewählt wird aus Polycarbonaten, Polybutadienen oder oleochemischen Polyolen.

3. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterdiol aus niedermolekularen linearen aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder verzweigten Diolen und aliphatischen Dicarbonsäuren aufgebaut ist, mit einem Molekulargewicht bis 15000 g/mol, insbesondere von 1500 bis 8000 g/mol.

4. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyol b) ein 3 bis 9 funktioneller Polyol ist, ausgewählt aus Zuckerralkoholen, Polyetherpolyolen oder aminogruppenhaltigen Polyolen.

5. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv Harze und Füllstoffe enthalten sind.

6. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden.

7. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff frei von Lösemitteln ist.

8. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der vernetzte Klebstoff eine T_g größer 60°C und unterhalb 130°C aufweist und eine zweite T_g, die unterhalb der ersten T_g liegt.

9. 2-K-PU-Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff nach Vernetzung einen E-Modul über 1000 MPa bei einer Temperatur zwischen -10°C und 70°C aufweist.

10. Verwendung eines 2K-PU-Klebstoffs nach

Anspruch 1 bis 8 zum Verkleben von Metall-, Kunststoff- oder Schaumstoffsubstraten oder Faserverbundwerkstoffen.

11. Verwendung nach Anspruch 10 zum Verkleben von Formteilen auf Basis von Glasfasern, Kohlefasern, Textilfaser in einer Polyester- oder Polyepoxidmatrix.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11 zum Verkleben von Formteilen mit unebener Oberfläche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen