

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/36, 18/32, 18/67, C09J 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/20002 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Juli 1995 (27.07.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00089 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Januar 1995 (11.01.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 01 572.0 20. Januar 1994 (20.01.94) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: GRÜNEWÄLDER, Bernhard; Kölner Strasse 92, D-41363 Jüchen (DE). DAUTE, Peter; Adolf-Butenandt-Strasse 25a, D-27616 Beverstedt (DE). KLEIN, Johann; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). DZIAL-LAS, Michael; Hermann-Löns-Weg 3, D-42781 Haan (DE). HÜBNER, Wilfried; Richtrather Strasse 64, D-40764 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: TWO-PART POLYURETHANE ADHESIVE WITH IMPROVED ADHESIVE POWER (54) Bezeichnung: ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHANKLEBSTOFF MIT VERBESSERTEM KLEBEVERMÖGEN (57) Abstract The description relates to two-part polyurethane adhesives with improved adhesive power in damp conditions, containing oleochemical polyols as the polyol component. The adhesive power is improved by the addition of 2 to 7 wt.% in relation to the polyol of a diol or diol mixture or a trifunctional hydroxyl compound with hydroxyl numbers from 1100 to 1850. (57) Zusammenfassung Es werden zweikomponentige Polyurethanklebstoffe mit verbessertem Klebevermögen unter Feuchtebedingungen beschrieben, die als Polyolkomponente oleochemische Polyole enthalten. Die Verbesserung des Klebevermögens wird durch Zusatz von 2 bis 7 Gew.-% bezogen auf das Polyol eines Diols oder Diolgemisches oder einer trifunktionellen Hydroxylverbindung mit Hydroxylzahlen von 1100 bis 1850 bewirkt.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Zweikomponenten-Polyurethanklebstoff mit verbessertem Klebevermögen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen zweikomponentigen Polyurethanklebstoff mit verbesserten Klebeeigenschaften, der als Polyolkomponente Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe enthält.

Stand der Technik

Polyurethanklebstoffe sind seit Jahren bekannt und weit verbreitet. Von besonderer Wichtigkeit, insbesondere bei technischen Anwendungen, sind dabei die Zweikomponentenklebstoffe, die vom Verwender vor Verkleben zu einer Reaktionsmischung verrührt werden, die dann nach Auftragen auf die zu verklebenden Substrate aushärtet. Derartige Zweikomponentenklebstoffe bestehen aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente der Funktionalität 2 und höher.

Als Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe eignen sich unter anderem Ricinusöl oder die in der DE-A1 33 47 045 beschriebenen oleochemischen Polyole, die im wesentlichen durch

Reaktion epoxidierter Fettstoffe mit Alkoholen zugänglich sind.

Die Ringöffnung epoxidierter Fettsäureester mit Diolen und die Verwendung der resultierenden fettchemischen Polyole als Rohstoffe für Polyurethane wird in der CA-A 850 672 beschrieben. In dieser Patentschrift wird ausgeführt, daß zur Erreichung einer ausreichenden Topfzeit der Polyurethane das nicht abreagierte Diol abdestilliert werden muß. In Beispiel 1 werden detaillierte Vorschriften zur Entfernung von Diolspuren durch eine Vakuum-Dampfdestillation gegeben.

Die nach der Lehre der DE-A1 33 47 045 hergestellten Klebstoffe haben den Nachteil, daß sie unter Klimabedingungen mit hoher Luftfeuchtigkeit oder bei Belastung mit Schweißwasser keine hohe Klebkraft besitzen. Nach der Lehre der DE-A1 40 41 119 sollte diesem Mangel dadurch abgeholfen werden, daß mehrfunktionelle, nicht-verseifbare Alkohole, die durch ringöffnende Umsetzung epoxidierter innenständiger Olefine oder epoxidierter Fettalkohole erhalten werden, allein oder in Abmischung mit niedermolekularen Diolen oder Triolen den Polyolen auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Mengen von 3 bis 50 Gew.% bezogen auf entstehendes Polyurethan zugesetzt werden. Wie aus den dort angegebenen Beispielen ersichtlich, bedeutet das, daß bevorzugt 33 Gew.% bezogen auf das Polyol, im Minimalfall 11 Gew.% bezogen auf das Polyol eingesetzt werden.

Die genannten Alkohole sind aber nur durch aufwendige Verfahren herzustellen, z.B. muß zunächst ein ungesättigter

Fettalkohol epoxidiert und danach einer Ringöffnung unterzogen werden.

Die Ringöffnung von Epoxiden mit mehrwertigen Alkoholen erfordert wegen der Vernetzungsgefahr bei der Reaktion eine sorgfältige Kontrolle.

Es hat sich gezeigt, daß die Steigerung des Klebevermögens, insbesondere unter Feuchtebedingungen, durch Zusatz von Diolen oder Diolgemischen und/oder trifunktionellen Hydroxylverbindungen kein additiver Effekt ist, der sich bei weiterer Erhöhung der Mengen beliebig steigern ließe. Vielmehr liegt bezüglich der Menge ein Optimum vor.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß nicht alle Diole oder trifunktionellen Hydroxylverbindungen, sondern nur solche mit bestimmten Hydroxylzahlen oder Gemische mit diesen Hydroxylzahlen geeignet sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand dementsprechend darin, durch Zusatz von Diolen oder Diolgemischen und/oder trifunktionellen Hydroxylverbindungen oder Mischungen daraus mit bestimmten Hydroxylzahlen in bestimmten Mengen zur Polyolkomponente eine einfach durchzuführende Methode zur Verfügung zu stellen, mit der die Klebkraft von oleochemische Polyole enthaltenden Zweikomponentenpolyurethan-Klebstoffen, vor allem unter Feuchtebedingungen, verbessert werden kann.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe, auf Basis

- a) einer Polyolkomponente, enthaltend oleochemische Polyole, und
 - b) einer Isocyanatkomponente,
- bei denen die Komponente a) 2 bis 7 Gew.% difunktioneller und/oder trifunktioneller Alkohole oder deren Gemische - bezogen auf das oleochemische Polyol - enthält und daß die Hydroxylzahl der Alkohole oder deren Gemische 1100 bis 1850 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine oleochemische Polyole enthaltende Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen, in der zusätzlich 2 bis 7 Gew.% difunktioneller und/oder trifunktioneller Alkohole oder deren Gemische mit Hydroxylzahlen zwischen 1100 bis 1850 - bezogen auf das oleochemische Polyol - enthalten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffen zum Verkleben von starren oder flexiblen Substraten, insbesondere von Kunststoffen, Metallen, Glas oder besonders bevorzugt Holz miteinander oder mit sich selbst.

Als Diole oder Diolgemische können Diole mit Hydroxylzahlen von 1100 bis 1500, bevorzugt 1150 bis 1350, besonders bevorzugt 1200 bis 1300 eingesetzt werden, z.B. 1,2-Propandiol,

1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol oder 1,4-Butandiol. Besonders bevorzugt wird 1,4-Butandiol eingesetzt.

Im Sinne der Erfindung können auch Diolgemische mit Hydroxylzahlen von 1100 bis 1500, bevorzugt 1150 bis 1350, besonders bevorzugt 1200 bis 1300 eingesetzt werden. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die Bestandteile des Gemisches jeweils Hydroxylzahlen im genannten Bereich aufwiesen, vielmehr ist auch der Einsatz eines Gemisches aus Diolen möglich, die einzeln Hydroxylzahlen unterhalb 1100 oder oberhalb 1500 besitzen, z.B. von Gemischen aus 1,2-Ethandiol und 1,6-Hexandiol, die in den Hydroxylzahlenbereich von 1100 bis 1500 fallen.

Weiterhin können trifunktionelle Hydroxylverbindungen mit Hydroxylzahlen von 1100 bis 1850 eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder das Additionsprodukt von 1 mol Ethylenoxid an Glycerin. Besonders bevorzugt wird Glycerin eingesetzt.

Im Sinne der Erfindung können auch Gemische trifunktioneller Verbindungen, deren Hydroxylzahlen im Bereich zwischen 1100 und 1850 liegen, verwendet werden. Die Hydroxylzahlen der Einzelkomponenten müssen wie bei den Diolgemischen nicht in diesem Bereich liegen.

Die Mengen der Diole oder Diolgemische und/oder der trifunktionellen Hydroxylverbindungen oder ihrer Mischungen liegen zwischen 2 und 7 Gew.%, bevorzugt zwischen 4 und 6 Gew.% bezogen auf das Polyol.

Die Polyole der erfindungsgemäßen Polyurethanklebstoffe können oleochemische Polyole sein. 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.

Eine Untergruppe dieser Verbindungen sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride, also epoxidierter Fettsäureglycerinester, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindungen ausgeführt worden ist. Zur Herstellung der Ringöffnungsprodukte kann man von einer Vielzahl epoxidierter Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ausgehen. So sind beispielsweise epoxidierte Triglyceride geeignet, die 2 bis 10 Gewichtsprozent Epoxidsauerstoff aufweisen. Derartige Produkte sind durch Epoxidation der Doppelbindungen aus einer Reihe von Fetten und Ölen herstellbar, z.B. Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl. Besonders bevorzugte epoxidierte Triglyceride sind epoxidiertes Sojaöl und epoxidiertes Leinöl.

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-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethylol-ethan, Pentaerythrit, Sorbit sowie ethergruppenhaltige

Hydroxyverbindungen wie Alkylglykole oder oligomere Glykole sowie oligomere Glycerine eingesetzt werden.

Die Ringöffnungsreaktion epoxidierter Fettsäureester oder Triglyceride mit einem Alkohol kann gegebenenfalls von einer Umesterung mit sich selber oder anderen, nachträglich zugefügten Triglyceriden, wie zum Beispiel Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl, gefolgt sein. Solche oleochemischen Polyole sind z.B. in der deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 28 649 beschrieben.

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. Die Herstellung derartiger Produkte kann nach bekannten Epoxidations- oder Ringöffnungsverfahren erfolgen, wobei die Umesterung während oder nach dem Ringöffnungsschritt durch Entfernen des niederen Alkohols aus den Reaktionsgleichgewicht durchgeführt werden kann. Bevorzugt sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte, bei denen ein molares Verhältnis zwischen epoxidiertem Fettsäureester und dem zur Umsetzung verwendeten Alkohol von 1:1 bis 1:10 angewandt worden ist.

Ebenfalls zu den oleochemischen Polyolen zählen die Umsetzungsprodukte epoxidierter Fettalkohole mit C2-C8-Alkoholen

der Funktionalität 1 bis 10, insbesondere 2 bis 4, im molaren Verhältnis der Epoxidgruppen zu den Hydroxylgruppen von 1:1 bis 1:10.

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.

Ebenso können Polyole verwendet werden, die nach der Lehre der DE-A1 41 24 665 durch die Umesterung von polymerisiertem Glycerin mit den vorstehend genannten Triglyceriden erhältlich sind.

Die Polyole können Hydroxylzahlen von 50 bis 400, bevorzugt 100 bis 300 aufweisen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ricinusöl als oleochemisches Polyol.

Die zweite Komponente der erfindungsgemäßen Klebstoffe, die sogenannte Isocyanatkomponente, kann eine Isocyanatverbindung mit der Funktionalität von 2 bis 4 enthalten.

Geeignet sind sowohl aromatische als auch aliphatische, monocyclische wie polycyclische, mehrfunktionelle Isocyanatverbindungen. Als aromatische di- oder höherfunktionelle Isocyanate eignen sich 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-

Toluylendiisocyanat oder seine Mischungen, Diphenylmethandiisocyanat oder seine technischen Qualitäten, die höherfunktionelle Isocyanate enthalten. Bevorzugt werden aliphatische Isocyanate der Funktionalität 2 und höher eingesetzt, z.B. Isophorondiisocyanat, trimerisiertes, Isocyanuratgruppen enthaltendes Isophorondiisocyanat oder 1,6-Hexandiisocyanat, trimerisiertes, Biuret-Gruppen enthaltendes 1,6-Hexandiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als aliphatische Isocyanatverbindung ein modifiziertes, trimerisiertes 1,6-Hexandiisocyanat eingesetzt, das unter der Bezeichnung "Desmodur^(R) DA" (Bayer AG, Leverkusen, FRG) im Handel ist.

Weiterhin können in den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffen als Isocyanate auch Addukte mehrfunktioneller Isocyanate an mehrfunktionelle Alkohole, etwa die Umsetzungsprodukte eines der vorgenannten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate mit beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit eingesetzt werden.

Auch die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyetherpolyolen, z.B. Polyetherpolyolen auf Basis von Polypropylenoxid, können als Isocyanatkomponente verwendet werden.

Das Verhältnis der in der Isocyanatkomponente enthaltenen Isocyanatgruppen zu den in der Polyolkomponente enthaltenen OH-Gruppen liegt in der Regel im Bereich der Äquivalenz,

d. h. das Verhältnis NCO:OH liegt zwischen 1,1 und 0,9, bevorzugt um 1,0.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe können weiterhin verschiedene Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise der Polyolkomponente zugemischt werden. Eingesetzt werden können hier z.B. Füllstoffe. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive anorganische Verbindungen wie Kreide, durch eine Beschichtung vorbehandelte Kreide, Kalkmehl, gefällte Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite, Glashohlkugeln, gemahlene Mineralien sowie andere, dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe verwendet werden, insbesondere Faserkurzschnitte, Kunststoffhohlkugeln und anderes. Bevorzugt sind Füllstoffe, die den Klebstoffmischungen Thixotropie verleihen.

Außer den genannten Verbindungen können die erfindungsgemäßen Polyurethanklebstoffe noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Zu erwähnen sind Weichmacher, Flammenschutzmittel, Verzögerer, Farbstoffe und Alterungsschutzmittel wie sie in entsprechenden Klebstoffen bekannt sind. Verwendet werden können, obgleich nicht bevorzugt, auch Lösungsmittel, die nicht mit den Isocyanatgruppen reagieren, wie Ester, Ketone und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Hilfsstoffe können in Mengen von 0,1 bis 75 Gew.% bezogen auf den Klebstoff enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können weiterhin Beschleuniger enthalten. Geeignet sind z.B. tertiäre Basen, wie

Bis-(N,N-dimethylamino)-diethylether, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylmorpholin sowie die Umsetzungsprodukte von Dialkyl-(β -hydroxyethyl)-aminen mit Monoisocyanaten und Veresterungsprodukte dieser Amine mit Dicarbonsäuren. Ein weiterer wichtiger Beschleuniger ist 1,4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan, abgekürzt DABCO.

Ferner können nicht-basische Substanzen als Beschleuniger verwendet werden. Hier seien Metallverbindungen genannt, beispielsweise Eisenacetylacetonat, Zinn-(II)-octoat, Dibutylzinndilaurat und Zinnmercaptide.

Die Beschleuniger können in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.% bezogen auf den Klebstoff enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe werden üblicherweise bis zu ihrer Anwendung zweikomponentig gelagert, das heißt bis zu diesem Zeitpunkt werden Polyol- und Isocyanatkomponente getrennt aufbewahrt. Zur Anwendung werden diese beiden Verbindungen in an sich bekannter Weise miteinander vermischt und das Gemisch auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanklebstoffe sind zum Verbinden einer Vielzahl flexibler und starrer Substrate geeignet. So können Kunststoffe, Holz und Metalle in vielfältiger Weise unter sich oder miteinander verbunden werden.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Klebstoffe zur Verklebung von Holz mit sich selber oder anderen Substraten.

Ebenso ist eine Verwendung der Klebstoffe als Spachtelmasse mit klebenden Eigenschaften, zum Beispiel bei der Restaurierung von Holzgegenständen, möglich.

Eine weitere Verwendung ist als Verguß- oder Dichtmasse denkbar.

Beispiele

Alle prozentualen Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsprozent.

Die Untersuchungen wurden an folgender 2K-Polyurethan-Klebstoffrezeptur durchgeführt:

Polyol-Komponente:

Ricinusöl (Hydroxyl-Zahl = 165)	42,0 g
Baylith(R) L-Pulver	8,0 g
Socal(R) 312 N	49,9 g
Formrez(R) UL-24	0,1 g

Polyol-Komponente	100,0 g
-------------------	---------

Baylith L-Pulver (Firma Bayer AG) ist ein Zeolith, der als Trockenmittel eingesetzt wird.

Socal 312 N (Firma Solvay) ist mit Stearinsäure beschichtete Kreide, die als Füllstoff eingesetzt wird.

Formrez UL 24 (Firma Witco) ist ein Sn-haltiger Beschleuniger.

Zu jeweils 100 g der Härterkomponente (entsprechend 0,124 mol OH) wurden jeweils äquivalente molare Mengen an Diolen

oder Triolen gegeben (0,044 mol) und mit dem modifizierten Polyisocyanat Desmodur^(R) DA der Firma Bayer (NCO-Gehalt = 19,5%) vermischt.

Das NCO:OH-Verhältnis betrug 1:1.

Die Zusammensetzungen der Klebstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Klebstoff-Zusammensetzung

Bei- spiel	Di-/Triol	OHZ	Menge [g]	Desmodur DA [g]
1	1,4-Butandiol	1247	2,00	36,2
2	1,2-Propandiol	1476	1,69	36,2
3	Glycerin	1829	1,36	36,2
V1	1,2-Ethandiol	1810	1,38	36,2
V2	1,5-Pentandiol	1079	2,31	36,2
V3	Diethylenglykol	1058	2,36	36,2
V4	Sovermol VP 95	400	6,23	36,2
V5	1,4-Butandiol	1247	1,00	31,4
V6	1,4-Butandiol	1247	4,00	45,8
V7	ohne	-	-	26,6

Legende zu Tabelle 1:

Sovermol(R) VP 95 (Henkel) ist das Reaktionsprodukt aus äquimolaren Mengen eines epoxidierten Oleylalkohols und Ethylenglykol.

Die OH-Zahl (OHZ) wurde nach DIN 53240 bestimmt.

Für die anwendungstechnische Prüfung der Klebstoffe wurden Prüfkörper nach DIN 53254 mit den Klebstoffen aus der Tabelle 1 hergestellt und anschließend in Anlehnung an die EN (Europäische Norm) 204 (frühere Ausgabe DIN 68602 von April 1979) "Beurteilung von Klebstoffen für nichttragende Bauteile zur Verbindung von Holz und Holzwerkstoffen" geprüft.

Für die D3-Beanspruchungsgruppe (Lagerungsfolge 3) dieser Norm wird die Klebeverbindung vor der Messung der Zugscherfestigkeit 7 Tage bei Normalklima 20/65 und anschließend 4 Tage in Wasser von 20 °C gelagert.

Zur Erfüllung der Norm wird ein Wert $> 2 \text{ N/mm}^2$ gefordert.

Für die D4-Beanspruchungsgruppe (Lagerungsfolge 5) wird die Klebeverbindung vor der Messung der Zugscherfestigkeit 7 Tage bei Normalklima 20/65, 6 Stunden in kochendem Wasser und 2 Stunden in Wasser mit einer Temperatur von 20 °C gelagert.

Zur Erfüllung der Norm wird ein Wert $> 4 \text{ N/mm}^2$ gefordert.

Die Shore D Härte wird nach DIN 53505 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 : Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung

Bsp.	1	2	3	V1	V2
D3-Prüfung [N/mm ²]	3,6	3,9	2,7	2,6	3,1
D4-Prüfung [N/mm ²]	4,5	3,8	3,6	2,8	2,8
Shore-Härte D	50	49	52	51	50

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp.	V3	V4	V5	V6	V7
D3-Prüfung [N/mm ²]	2,8	3,5	3,2	3,4	3,1
D4-Prüfung [N/mm ²]	2,2	3,9	3,7	2,4	3,0
Shore-Härte D	48	50	49	52	47

Nur das erfindungsgemäße Beispiel 1 erfüllt die D3- und D4-Beanspruchungsgruppe der Europäischen Norm EN 204.

Die erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3 zeigen deutliche Verbesserungen des D4-Wertes.

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe, auf Basis
 - a) einer Polyolkomponente, enthaltend oleochemische Polyole, und
 - b) einer Isocyanatkomponente,dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) 2 bis 7 Gew.% difunktioneller und/oder trifunktioneller Alkohole oder deren Gemische - bezogen auf das oleochemische Polyol - enthält und daß die Hydroxylzahl der Alkohole oder deren Gemische 1100 bis 1850 beträgt.
2. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) zusätzlich Diole oder Diolgemische mit einer Hydroxyl-Zahl zwischen 1150 und 1350 in Mengen von 2 bis 7 Gew.% bezogen auf das oleochemische Polyol enthält.
3. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oleochemischen Polyole Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Triglyceriden oder Fettsäureestern mit mono-, di- oder polyfunktionellen Alkoholen, wobei der Ringöffnungsreaktion gegebenenfalls eine Umesterungsreaktion mit sich selber oder weiteren Triglyceriden folgt, darstellen.
4. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oleochemische Polyol Ricinusöl darstellt.

5. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatkomponente aliphatische Isocyanatverbindungen mit der Funktionalität 2 bis 4 darstellt.
6. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der NCO-Gruppen aus der Isocyanatkomponente zu den OH-Gruppen aus der Polyolkomponente NCO:OH zwischen 1,1 und 0,9 liegt.
7. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Diole oder Diolgemische mit einer Hydroxyl-Zahl von 1200 bis 1300 enthalten sind.
8. Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Diol 1,4-Butandiol enthalten ist.
9. Oleochemische Polyole enthaltende Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß in ihr zusätzlich 2 bis 7 Gew.% difunktioneller und/oder trifunktioneller Alkohole oder deren Gemische - bezogen auf das oleochemische Polyol - enthalten sind und daß die Hydroxylzahl der Alkohole oder deren Gemische 1100 bis 1850 beträgt.
10. Oleochemische Polyole enthaltende Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in ihr zusätzlich Diole oder

Diolgemische mit einer Hydroxyl-Zahl zwischen 1150 und 1350 in Mengen von 2 bis 7 Gew.% bezogen auf das oleochemische Polyol enthalten sind.

11. Verwendung von Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffen nach den Ansprüchen 1 bis 8 zum Verkleben von starren oder flexiblen Substraten, insbesondere von Kunststoffen, Metallen, Glas oder besonders bevorzugt Holz miteinander oder mit sich selbst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Nat. Application No

PCT/EP 95/00089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/36 C08G18/32 C08G18/67 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,41 14 022 (HENKEL) 5 November 1992 see claims 1,3,5,8,10 see page 3, line 17 - line 23 ---	1
A	DE,A,33 47 045 (HENKEL) 4 July 1985 cited in the application see claims 1,3-6,8 ---	1
A	US,A,3 424 766 (J.E. MASTERS) 28 January 1969 see claims 1-4 see page 3, line 17 - line 43 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 1995

Date of mailing of the international search report

04.04.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4114022	05-11-92	NONE	
DE-A-3347045	04-07-85	CA-A- 1231794	19-01-88
		DE-A- 3470421	19-05-88
		EP-A,B 0152585	28-08-85
		JP-A- 60156781	16-08-85
		US-A- 4551517	05-11-85
US-A-3424766	28-01-69	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/00089

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/36 C08G18/32 C08G18/67 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,41 14 022 (HENKEL) 5. November 1992 siehe Ansprüche 1,3,5,8,10 siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile 23 ---	1
A	DE,A,33 47 045 (HENKEL) 4. Juli 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3-6,8 ---	1
A	US,A,3 424 766 (J.E. MASTERS) 28. Januar 1969 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile 43 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.04.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4114022	05-11-92	KEINE	
DE-A-3347045	04-07-85	CA-A- 1231794	19-01-88
		DE-A- 3470421	19-05-88
		EP-A, B 0152585	28-08-85
		JP-A- 60156781	16-08-85
		US-A- 4551517	05-11-85
US-A-3424766	28-01-69	KEINE	