

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. November 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/108456 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/12**,
C09J 175/04, C08G 18/76, 18/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/052096

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2005 (10.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04102004.1 10. Mai 2004 (10.05.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOSSHARD**,
Bernhard [CH/CH]; Rohrdorferstrasse 7, CH-5453
Remetschwil (CH). **SCHLUMPF, Michael** [CH/CH];
Hasenbergstrasse 2, CH-8953 Dietikon (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITION WITH HIGH EARLY STRENGTH

(54) Bezeichnung: POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT HOHER FRÜHFESTIGKEIT

(57) Abstract: Polyurethane compositions are disclosed which are particularly suitable as adhesives, show excellent solidity build-up throughout the -10 °C-35 °C temperature range and are easy to apply. In particular, adhesives showing an excellent crash performance can be formulated within the context of the present invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethanzusammensetzungen, welche sich insbesondere als Klebstoffe eignen, die im gesamten Temperaturbereich zwischen -10°C und +35 °C über einen exzellenten Festigkeitsaufbau verfügen und andererseits gut applizierbar sind. Insbesondere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Klebstoffe mit exzellentem Craschverhalten formulierbar.



WO 2005/108456 A1

5

POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT HOHER FRÜHFESTIGKEIT**Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft Polyurethanzusammensetzungen, welche auch
10 für Applikationen bei tiefen Temperaturen geeignet sind und über eine hohe
Frühfestigkeit verfügen. Insbesondere betrifft die Erfindung Klebstoffe für das
Verkleben von Fahrzeugscheiben.

Stand der Technik

15 Polyurethanklebstoffe werden seit langem im Automobil- und
Fahrzeugbau verwendet. Unter anderen werden solche Klebstoffe auch für das
Verkleben von Verglasungen eingesetzt und stellen einkomponentige
feuchtigkeitshärtende Polyurethanklebstoffe dar. Die Verglasungen werden
einerseits beim Fahrzeugbau an der Linie eingesetzt oder aber durch Garagen
20 oder Scheibenersatzfirmen im Falle einer Reparatur einer defekten
Verglasung. Speziell in weniger dicht besiedelten Gebieten ist ein Ersatz einer
Scheibe auf der Strasse von Nöten, weshalb die Umgebungstemperatur ein
wichtiger Faktor für den Einsatz eines Scheibenklebstoffes für eine erfolgreiche
Scheibenreparatur darstellt. Diese einkomponentige feuchtigkeitshärtenden
25 Polyurethanklebstoffe weisen sehr lange, typischerweise über Tage gehende,
klimaabhängige Aushärtungszeiten auf.

Mit dem Aufkommen von Airbags als Schutzeinrichtungen für die
Insassen trat beim Verkleben von Fahrzeugscheiben ein neues Problem auf.
Da sich ein Airbag bei einem Aufprall mit grosser Geschwindigkeit und Kraft
30 entfaltet und sich hierbei für den Schutz der Insassen auf die Scheibe abstützt,
ist die Verklebung zu einem sicherheitsrelevanten Teil des Fahrzeuges
geworden und die Verklebung einer reparierten Scheibe muss bereits bei der
Wiederinbetriebnahme des Fahrzeuges eine genügend grosse Festigkeit

aufgebaut haben, um die Kräfte eines ausgelösten Airbags und den Impuls der Fahrzeuginsassen im Eventualfall eines Fahrzeug-Crashes unbeschadet zu überstehen und dadurch die Schutzfunktion des Airbags aufrechtzuerhalten.

Für die Realisierung von solch crashtaughlichen Scheibenklebstoffen ist deshalb ein schneller Festigkeitsaufbau von äusserster Wichtigkeit. Ein schneller Festigkeitsaufbau kann chemisch oder physikalisch erfolgen. Ein chemisch erfolgter, schneller Festigkeitsaufbau kann mittels 2-Komponenten-Klebstoffe erzielt werden, indem die zwei Komponenten schnell miteinander reagieren und das Fahrzeug bereits nach kurzer Zeit wieder fahrbereit ist. Allerdings ist die Applikation solcher zwei-komponentiger Systeme, wie beispielsweise 2 K-PUR, sehr aufwendig, kundenunfreundlich und zuweilen kritisch bezüglich der Mischfehler. Eine Umgehung dieser Schwierigkeiten bieten zwar die heisshärtenden 1-Komponentenklebstoffe, bei denen durch den Temperatur-Einfluss ein Katalysatoren frei wird, oder bei denen durch den Temperatur-Einfluss aus zuvor inerten blockierten Verbindungen Substanzen freigesetzt werden, durch die Vernetzung von reaktiven Komponenten ermöglicht wird. Dies bedingt jedoch, dass der Klebstoff aufgeheizt werden muss. Damit ein solcher Klebstoff auch bei warmen Temperaturen lagerfähig ist, muss eine solche Hitzehärtung bei relativ hohen Temperaturen erfolgen. Diese Notwendigkeit führt jedoch dazu, dass von solchen Klebstoffen nicht auf kalte beziehungsweise hitzeempfindliche Substrate appliziert werden können und das Risiko eines Versagens der Verklebung dadurch massiv erhöht wird.

Das Prinzip des physikalischen Festigkeitsaufbaus ist zum Beispiel in Hotmelt-Klebstoffen realisiert. Diese Klebstoffe sind primär aus einer Schmelzkomponente aufgebaut, welche bei der Applikationstemperatur schmelzen, auf das Substrat aufgetragen werden und beim Abkühlen wieder erstarren. Der Schmelz-Abkühl-Vorgang ist ein reversibler Prozess. Um zu verhindern, dass eine Verklebung durch Schmelzen des Klebstoffes bei höherer Umgebungstemperatur verloren geht, wird in Hotmelt-Klebstoffen die Schmelztemperatur üblicherweise hoch gewählt. Diese hohe Schmelztemperatur führt jedoch auch hier zum Nachteil, dass ein Hotmelt auf kalten Substraten nicht angewendet werden kann, weil der Klebstoff schneller abkühlt, als dass sich die Haftung aufbauen kann. Abgesehen davon, dass Hotmelt-Klebstoff

schlecht geeignet sind für das Verkleben von hitzeempfindlichen Substraten ist ein grosser Nachteil, dass diese Klebstoffe einen Aufheizvorgang mit geeignetem Equipment benötigen und, bedingt durch ihren plastischen Charakter unter Langzeitbelastungen, kriechen.

- 5 Reaktive Schmelzklebstoffe vereinen die physikalische und chemische Härtung. Solche reaktive Schmelzklebstoffe sind bekannt und bestehen typischerweise aus einer Schmelzkomponente die reaktive Gruppen, beispielsweise Isocyanatgruppen enthalten. Für die Applikation müssen diese Klebstoff aufgeschmolzen werden, was typischerweise bei Temperaturen über
- 10 60°C erfolgt. Nach dem Applizieren kühlen diese Klebstoffe ab, wodurch sich die Klebstoffe verfestigen und anschliessend mit Luftfeuchtigkeit nachvernetzen. Solche Klebstoffe sind beispielsweise aus EP 0 705 290 bekannt. Nachteilig bei dieser Art ist jedoch, dass der Klebstoff aufgeheizt werden muss, weil diese Art Klebstoff unter der Verflüssigungstemperatur nicht
- 15 applizierbar sind. Weiterhin sind keine reaktiven Schmelzklebstoffe bekannt, die genügend schnell Festigkeit im Temperaturbereich zwischen -10°C und 35°C aufbauen, um einen Crash zu überstehen.

Darstellung der Erfindung

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Polyurethanzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die es ermöglicht, Verklebungen zu gestalten, die sowohl bei tiefen als auch hohen Temperaturen gleichzeitig einen genügenden schnellen Festigkeitsaufbau aufweisen und andererseits auch gut applizierfähig sind.

- 25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies mit der erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1 möglich ist.

- Die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung eignen sich überaus gut als Klebstoff. Sie zeichnen sich insbesondere durch die Kombination eines schnellen Festigkeitsaufbaues und guter Applizierfähigkeit
- 30 sowohl bei tiefen und bei hohen Temperaturen aus. Dieser Effekt ist besonderes wichtig im Temperaturfenster zwischen -10 und 35°C, insbesondere zwischen 5 und 35°C. Dies wird erreicht durch einen Klebstoff, der sich in diesem Temperaturbereich durch eine vergleichbar geringen

Viskositätsanstieg auszeichnet und auch bei tiefen Temperaturen eine genügend hohe und bei hohen Temperaturen eine nicht zu schnelle Reaktivität aufweist. Die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung benötigt keiner Zumischung einer zweiten Komponente, um einen schnellen
5 Festigkeitsaufbau zu erreichen.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung weisen den Vorteil auf, dass die Applikation der Polyurethanzusammensetzung ohne ein vorgängiges Aufheizen möglich ist und im Klimafenster von -10°C bis 35°C klimaunabhängige Wegfahrzeiten realisiert werden. Dies ist besonders in den Fällen
10 günstig, wo die Zusammensetzung für eine Reparatur verwendet wird.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Wege zur Ausführung der Erfindung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethanzusammensetzungen, welche mindestens einen Polyurethanprepolymer **A**, mindestens einen Katalysator **B1** und mindestens einen Katalysator **B2**, Russ, mindestens eine Verbindung **C** der Formel (I) sowie gegebenenfalls ein Polyurethanprepolymer **D**, gegebenenfalls ein Polyurethanprepolymer **E**, gegebenenfalls ein
20 Polyurethanprepolymer **F**, gegebenenfalls ein aliphatisches Polyisocyanat **G** sowie gegebenenfalls eine pyrogene Kieselsäure umfassen.

Die Vorsilbe „Poly“ in „Polyol“ und „Polyisocyanat“ bedeutet im gesamten vorliegenden Dokument, dass jeweils zwei oder mehr der jeweiligen
25 funktionellen Gruppe in dem Molekül vorhanden ist.

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein Polyurethanprepolymer **A**. Das Polyurethanprepolymer **A** weist Isocyanatendgruppen auf und ist hergestellt aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyoxyalkylenpolyol **A1**.

30 Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens einen Katalysator **B1** und einen Katalysator **B2**. Der Katalysator **B1** weist mindestens eine tertiäre Amingruppe auf. Insbesondere ist der Katalysator **B1** 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und ein Dimorpholinoether. Besonders

bevorzugt sind Dimorpholinoether, insbesondere Dimorpholinoether, wie sie mit der Formel auf Seite 3 Zeilen 1 bis 18 in EP 0 812 866 A1 beschrieben sind, sowie 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE). Besonders bevorzugt ist 2,2'-Dimorpholinodiethylether.

5 Weiterhin umfasst die Polyurethanzusammensetzung mindestens einen Katalysator **B2**. Der Katalysator **B2** ist ein Zinnkatalysator, das heisst, dass dieser Katalysator Zinn enthält. Insbesondere ist der Zinnkatalysator **B2** ausgewählt aus der Gruppe der Zinnverbindungen umfassend Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndicarboxylat, Dibutylzinn-
10 dichlorid oder Mischungen davon.

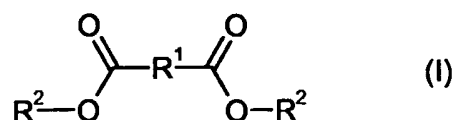
Bevorzugt handelt es sich beim Zinnkatalysator **B2** um Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndilaurat (DBTL).

Typischerweise liegt das Gewichts-Verhältnis von **B1/B2** zwischen 30/70 bis 99/1, insbesondere zwischen 50/50 bis 99/1, bevorzugt zwischen
15 55/45 bis 98/2, insbesondere zwischen 55/45 bis 90/10.

Für das Wesen der Erfindung ist diese Katalysatoren-Kombination **B1/B2** wichtig, denn es konnte gezeigt werden, dass mit dieser Kombination die gewünschte Tieftemperaturreaktivität erreicht werden kann, ohne dass bei hoher Temperatur das System so schnell ist, dass es nicht mehr im üblichen
20 Applikationsfenster von etwa 5 Minuten appliziert und die beiden Teile gefügt werden können.

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, Russ, bezogen auf das Gewicht der
25 Polyurethanzusammensetzung. Russ ist ein in der Polyurethanchemie bestens bekannter Bestandteil von Klebstoffen. Bevorzugt besitzt der Russ eine möglichst kleine Teilchengrösse.

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin mindestens eine
30 Verbindung **C** der Formel (I)



polymer **D**, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%.

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin gegebenenfalls ein Polyurethanprepolymer **E**. Das Polyurethanprepolymer **E** weist Isocyanatendgruppen auf und wird aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polycarbonatpolyol hergestellt. Der Gehalt an Polyurethanprepolymer **E**, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%.

10

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin gegebenenfalls ein Polyurethanprepolymer **F**. Das Polyurethanprepolymer **F** weist Isocyanatendgruppen auf und wird aus mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyoxyalkylenpolyol **F1** hergestellt. Der Gehalt an Polyurethanprepolymer **F**, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%.

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin gegebenenfalls ein aliphatisches Polyisocyanates **G**. Das aliphatische Polyisocyanat **G** ist ein aliphatisches NCO-gruppentragendes Isocyanurat und/oder ein aliphatisches NCO-gruppentragendes Biuret. Bevorzugt handelt es sich beim Polyisocyanat **G** um ein Isophorondiisocyanat(IPDI)-Isocyanurat und/oder ein 1,6-Hexamethyldiisocyanat(HDI)-Biuret. Als besonders bevorzugt ist in der Polyurethanzusammensetzung eine Mischung eines IPDI-Isocyanurat und eines HDI-Biurets. Der Gehalt an Polyisocyanat **G**, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0.2 bis 2.5 Gew.-%.

Bei der Herstellung der Polyurethanprepolymere **A**, **D**, **E** und **F** werden das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 °C bis 100 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den

Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind. Der Überschuss an Polyisocyanat wird so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanprepolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer, verbleibt. Gegebenenfalls kann das Polyurethanprepolymer unter Mitverwendung von Lösemitteln oder Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Lösemittel oder Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.

10

Das Polyisocyanat für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** ist ein aromatisches Polyisocyanat. Das Polyisocyanat für die Herstellung des gegebenenfalls vorhandenen Polyurethanprepolymer **D** und des gegebenenfalls vorhandenen Polyurethanprepolymers **E** kann ebenfalls ein aromatisches Polyisocyanat sein.

15

Die Verwendung des aromatischen Polyisocyanates in der Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** ist sehr wichtig, um eine hohe Reaktivität zu gewährleisten.

Das aromatische Polyisocyanat ist, jeweils unabhängig von den Polyisocyanaten für die Verwendung von anderen vorhandenen Polyurethanprepolymeren, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und deren Mischungen sowie all deren Isomeren und Oligomere.

25

Das Polyisocyanat für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **F** ist ein aliphatisches Polyisocyanat. Das Polyisocyanat für die Herstellung des gegebenenfalls vorhandenen Polyurethanprepolymer **D** und des gegebenenfalls vorhandenen Polyurethanprepolymers **E** kann ebenfalls ein aliphatisches Polyisocyanat sein.

30

Das aliphatische Polyisocyanat ist, jeweils unabhängig von den Polyisocyanaten für die Verwendung von anderen vorhandenen Polyurethanprepolymeren, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,6-Hexa-

methylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
5 (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI), 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), sowie Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

10 Für die Herstellung der Polyurethanprepolymere **A, D, E** und **F** werden Polyole eingesetzt. Insbesondere werden Diole und Triole eingesetzt.

Für die Polyurethanprepolymere **D** werden Polyesterpolyole verwendet. Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise hergestellt aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-
15 Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumar-
20 säure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton.

Besonders geeignet gezeigt haben sich Polyesterpolyol, welche hergestellt werden aus einem Diol, insbesondere aus einem Alkyldiol, 25 bevorzugt Hexandiol, und einer Dicarbonsäure, insbesondere Adipinsäure sowie Polyesterpolyole hergestellt aus Lactonen, insbesondere Caprolactonen, bevorzugt ϵ -Caprolacton, sowie Mischungen davon.

Für die Polyurethanprepolymere **E** werden Polycarbonatpolyole
30 verwendet. Solche Polycarbonatpolyole werden typischerweise aus den oben beschriebenen- zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten - Alkoholen und Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen hergestellt. Besonderes geeignet haben sich Polycarbonatpolyole gezeigt, welche aus

Dialkylcarbonaten, insbesondere Dimethylcarbonat, und Alkylendiolen, insbesondere 1,6-Hexandiol, herstellbar sind.

Für die Herstellung der Polyurethanprepolymere **A** und **F** werden
5 Polyoxyalkylenpolyole **A1** und **F1** eingesetzt.

Polyoxyalkylenpolyole werden vom Fachmann auch Polyetherpolyole genannt und sind Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon und werden eventuell mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren
10 aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen polymerisiert. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM
20 D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkali-
25 alkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole.

Speziell geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem
30 Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8'000 g/mol. Unter „Molekulargewicht“ oder „Molgewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Molekulargewichtsmittel M_n .

Ebenfalls besonders geeignet sind sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Die Polyoxyalkylenpolyole **A1** und **F1** können gleich oder verschieden voneinander sein. Bevorzugt sind die Polyoxyalkylenpolyole **A1** und **F1** verschieden voneinander.

10 Bevorzugt ist das Polyoxyalkylenpolyol **A1** und gegebenenfalls das Polyoxyalkylenpolyol **F1** ein Polyoxyethylenpolyol oder ein Poly(oxyethylen/oxypropylen)polyol, insbesondere ein Polyethylenglycol. Bei den Poly(oxyethylen/oxypropylen)polyol ist das EO/PO-Verhältnis, das heisst das Verhältnis der Ethylenoxid(=EO)-Einheiten zu Propylen(=PO)-Einheiten, insbesondere von mehr als 10 mol/90 mol, bevorzugt zwischen 10 mol/90 mol und
15 35 mol/65 mol.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist **A1** ein Polyoxyalkylentriol, insbesondere ein EO/PO-Triol.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist **F1** ein Polyoxypropylenpolyol, insbesondere ein Polyoxypropylendiol.
20

Die Polyurethanzusammensetzung umfasst weiterhin gegebenenfalls pyrogene Kieselsäure. Der Gehalt an pyrogener Kieselsäure, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 3 Gew.-%. Es gibt unterschiedliche geeignete kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsäuren, beispielsweise unter dem Namen AEROSIL® von Degussa oder WACKER HDK® von Wacker Chemie GmbH.

Schliesslich kann die Polyurethanzusammensetzung noch andere
30 Bestandteile umfassen wie Lösemittel; anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, Kaoline, Aluminiumoxide und PVC-Pulver; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Rheologie-

Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Hamstoffverbindungen, Polyamidwachse oder Bentonite; Haftvermittler, insbesondere Silane wie Epoxysilane, Vinylsilane, Isocyanatosilane und mit Aldehyden zu Aldiminosilanen umgesetzte Aminosilane; Trocknungsmittel wie beispielsweise
5 p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen; sowie weitere, in
10 der Polyurethanindustrie üblicherweise eingesetzte Substanzen.

Die Polyurethanzusammensetzung härtet mit Wasser, insbesondere als Luftfeuchtigkeit, aus. Deshalb kommt die Polyurethanzusammensetzung bevorzugt als feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung zum
15 Einsatz. Es ist aber durchaus denkbar, dass die Zusammensetzung mit einem Härter, welcher eine Verbindung enthält, welche mit Isocyanat reaktiv ist, insbesondere Polyamin oder Polyol, eine zweikomponentige Zusammensetzung darstellen kann. Eine Formulierung als zweikomponentige Zusammensetzung hätte den Vorteil, dass die Aushärtung schneller erfolgen würde.

20

Die Polyurethanzusammensetzung kommt insbesondere als Kleb- oder Dichtstoff, insbesondere als Scheibenklebstoff, zum Einsatz.

Hierbei wird die Polyurethanzusammensetzung auf die Oberfläche eines ersten Substrates appliziert, anschliessend wird die Polyurethanzusammensetzung mit einer Oberfläche eines zweiten Substrates kontaktiert und
25 dann erfolgt das Aushärten der Polyurethanzusammensetzung.

Das erste und/oder zweite Substrat ist bevorzugt aus einem Material, welches ausgewählt aus der Gruppe umfassend Glas, Glaskeramik, Lack, Stahl, Aluminium, Polycarbonat, ABS, GFK und Polypropylen ist. Besonders
30 bevorzugt ist das eine Substrat eine Scheibe, insbesondere eine Fahrzeugscheibe. Das andere Substrat ist bevorzugt ein Lack, insbesondere ein lackiertes Blech, bevorzugt ein lackierter Flansch. Die Polyurethanzusammensetzung wird typischerweise auf eine Fahrzeugscheibe in Form einer

Raupe appliziert und anschliessend wird die Fahrzeugscheibe mit der auf angebrachten Polyurethanzusammensetzung auf einen Flansch der Fahrzeugkarosse gedrückt und ausgehärtet.

5 Das erste und/oder zweite Substrat kann vor der Applikation des Klebstoffs einer Vorbehandlung unterworfen werden. Eine solche Vorbehandlung kann von chemischer, physikalischer oder physiko-chemischer Art sein. Insbesondere kommen das Aufrauen der Oberfläche oder das Entfernen von Verschmutzungen durch Schleifen, Bürsten oder Abwischen als
10 physikalische Vorbehandlung in Frage. Als chemische Vorbehandlung gelten beispielsweise das Reinigen mit Lösungsmittel, Ätzen, das Behandeln mit Haftvermittlerlösungen, Primerzusammensetzungen oder Reinigungsmitteln. Die physiko-chemischen Vorbehandlungsmethoden sind beispielsweise Plasmabehandlung, Koronabehandlung oder Plasmagun-Behandlung.

15 Besonderes bevorzugt wird das erste und/oder zweite Substrat, zumindest im Verklebungsbereich, vor dem Applizieren der Polyurethanzusammensetzung mit einer Haftvermittlerlösung, welche mindestens ein Alkoxysilan und/oder mindestens ein Alkoxytitanat, bevorzugt eine Mischung eines Alkoxysilans und eines Alkoxytitanates, umfasst, vor der
20 Verklebung vorbehandelt.

Die Herstellung und Lagerung der Polyurethanzusammensetzung, erfolgt insbesondere unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Die Polyurethanzusammensetzung ist lagerstabil, d.h. sie kann in einer geeigneten
25 Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, vor ihrer Anwendung typischerweise während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie ihre Anwendbarkeit verlieren.

30 Die erfindungsgemässe Polyurethanzusammensetzung zeichnen sich insbesondere durch die Kombination eines schnellen Festigkeitsaufbaues und guter Applizierfähigkeit aus. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind sowohl kalt, warm als auch heiss applizierbare Klebstoffe realisierbar. In

bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung zeichnen sich die Klebstoffe durch die Kombination eines schnellen Festigkeitsaufbaues und guter Applizierfähigkeit sowohl bei tiefen und bei hohen Temperaturen aus.

5 Dieser Effekt ist besonderes wichtig im Temperaturfenster zwischen - 10 und +35°C, insbesondere zwischen 0 und 35°C, besonders zwischen 5°C und 35°C. Dies wird erreicht durch einen Klebstoff, der in diesem Temperaturbereich sich durch einen vergleichbar geringen Viskositätsanstieg auszeichnet und auch bei tiefen Temperaturen eine genügend hohe Reaktivität
10 aufweist.

Der Klebstoff muss nicht – wie beispielsweise reaktive Hotmelts – vor der Applikation zuerst aufgeheizt werden, oder – wie beispielsweise zweikomponentige Polyurethanklebstoffe – mit einer zweiten Komponente vor der Applikation aufwändig gemischt werden. Diese Vorteile sind besonders in den
15 Fällen günstig, wo der Klebstoff für eine Reparatur verwendet wird. Es kann deshalb beispielsweise eine Fahrzeugscheibe auf der Strasse repariert werden, ohne dass der Reparateur einen Ofen im Service-Fahrzeug mitführen muss oder gar das Pannenfahrzeug in eine Garage bringen muss, wo die hierfür nötige Reparaturausstattung vorhanden ist. Dies bringt dem Kunden den
20 grossen Vorteil, dass einerseits weniger Kosten für die Reparatur anfallen und andererseits, dass vor allem der Kunde durch die Reparatur weniger Zeit verliert, da die Scheibe vor Ort, das heisst, auf der Strasse, erfolgen kann. Dieser Vorteil ist vor allem in Ländern wichtig, die über eine kleine Dichte an Reparaturwerkstätten verfügen. Das Wegfallen vom Zumischen einer zweiten
25 Komponente bringt vor allem logistische und verfahrenssicherheitstechnische Vorteile, denn es muss einerseits nicht überprüft werden, ob jeweils auch die zweite Komponente vorrätig ist und andererseits muss nicht peinlich darauf geachtet werden, dass das vorgeschriebene Mischungsverhältnis eingehalten wird. Es ist nämlich bekannt, dass bei Zweikomponenten-Polyurethanen ein
30 Abweichen von wenigen Prozenten im Mischverhältnis bereits massive Änderungen der Produkteigenschaften mit sich bringt.

Für die Applikationsfähigkeit ist besonders die Viskosität der Polyurethanzusammensetzung und deren Temperaturabhängigkeit wesentlich.

Bevorzugt weist die Polyurethanzusammensetzung bei der Applikationstemperatur, insbesondere bei 20°C, eine dynamische Viskosität zwischen 3'500 und 15'000Pas, insbesondere zwischen 3'500 und 10'000Pas, bevorzugt zwischen 3'500 und 6'000 Pas auf.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Polyurethanzusammensetzung ein Verhältnis der dynamischen Viskositäten der Polyurethanzusammensetzung bei 5°C und 35°C $\eta_{5^\circ}/\eta_{35^\circ} = 1.5 - 4.5$, insbesondere = 2.0 - 3.5, sowie eine Frühfestigkeit, gemessen bei einer Messgeschwindigkeit von 200 mm/min, bei 5°C und 80% rel. Luftfeuchtigkeit (r.h.) nach 1
10 Stunde von grösser als 10 N/cm², insbesondere von grösser als 15 N/cm², bevorzugt grösser als 20 N/cm², mehr bevorzugt grösser als 40 N/cm², auf.

- Für die Frühfestigkeit ist vor allem auch die Hochgeschwindigkeitsfestigkeit von Bedeutung. Diese Frühfestigkeit, welche für das Verhalten in
15 einem Crash relevant ist, kann beispielsweise mittels Schlagpendelversuche ermittelt werden. Die erfindungsgemässen Polyurethanzusammensetzungen weisen hierbei äusserst gute Festigkeitswerte auf, die typischerweise -bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 m/s des Pendels- nach 60 Minuten in jedem Klima aus dem relevanten Klimabereich, insbesondere in jedem der Klima
20 ausgewählt aus der Klimagruppe umfassend 5°C / 80% r.h., 23°C / 50% r.h. und 35°C / 20% r.h., über 0.6 MPa, insbesondere über 1 MPa, liegen. Die 0.6 MPa können hierbei als kritische Grenze für die Belastung in einem Crash betrachtet werden.

Beispiele

Herstellung der Polyurethanzusammensetzungen

Es wurden aus 4,4'-MDI und den in den in Tabelle 1 angegebenen Polyolen Isocyanat-terminierte Prepolymere unter Feuchtigkeitsausschluss
5 gemäss dem Verfahren, wie es dem Fachmann bekannt ist, hergestellt.

Zur Herstellung der angegebenen Zusammensetzungen wurden alle flüssigen Komponenten, ausser den Katalysatoren, vorgelegt, unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss gegebenenfalls das geschmolzene Polyesterprepolymer zugegeben und die weiteren Bestandteile gemäss Tabelle 1 zugegeben.
10 Nach dem Abkühlen wurden die homogen vermischten Zusammensetzungen in Aluminiumkartuschen abgefüllt.

Beispiele	1	2	Ref.1	Ref.2
Polyurethanprepolymere A und D				
Desmophen 5036 BT (Bayer AG) [Gew.-%]	25.6	25.6	25.6	25.6
Acclaim® 2220N(Bayer AG) [Gew.-%]	5.47	5.47	-	-
Acclaim® 4200N(Bayer AG) [Gew.-%]	6.22	4.8	13.07	13.07
Dynacoll® 7360 (Degussa AG) [Gew.-%]		1.2	-	-
4,4-MDI [Gew.-%]	5.71	5.73	5.63	5.63
Desmodur N3300 G [Gew.-%]		0.2		
DOA C [Gew.-%]	11.6	7.9	-	19.4
DIDP C' [Gew.-%]	8.92	8.74	19.4	-
Russ [Gew.-%]	20	28	20	20
Kaolin [Gew.-%]	16	12	16	16
DBTL B2 [Gew.-%]	0.2	0.15	0.3	0.3
DMDEE/DMPEG (3/4=w/w) B1 [Gew.-%]	0.28	0.21	-	-

Tabelle 1: Zusammensetzungen. DMPEG (Dimorpholino-Polyethylenglykolyther) gemäss EP 0 812 866 A1.

Der Referenzklebstoff **Ref.1** enthält keine Katalysatormischung **B1/B2** und keine Verbindung der Formel **C**. Der Referenzklebstoff **Ref.2** enthält gegenüber **Ref.1** eine Verbindung der Formel **C** aber ebenfalls keine
15 Katalysatormischung **B1/B2**. Der Referenzklebstoff **Ref.3** ist der kommerzielle Polyurethanklebstoff SikaTack®-Ultrafast (kommerziell erhältlich bei Sika

Schweiz AG), welche eine nicht-erfindungsgemässe Zusammensetzung aufweist und eines der schnellsten 1-komponentigen Polyurethansysteme auf dem Markt darstellt.

5 Messverfahren

-Viskosität:

Die Viskosität der Polyurethanzusammensetzung wurde mittels Rheomat Physica MCR 300 der Firma Paar Physica, Platte/Platte mit einer Scherrate von 1sec^{-1} unter Feuchtigkeitsausschluss (Stickstoff-überlagerung) bei einer Temperatur von 5°C, 23°C und 35°C ermittelt.

-Frühfestigkeit (FOG) 200 mm/min:

Die Frühfestigkeit (FOG) wurde mittels eines Zwick Prüfgerätes durch Stirnzug mit einer Messgeschwindigkeit von 200 mm/min nach einer Aushärtungszeit von 1 Stunde bei 5°C/80 % relativer Luftfeuchtigkeit, 23°C/50 % relativer Luftfeuchtigkeit beziehungsweise 35°C/20 % relativer Luftfeuchtigkeit, gemessen. Die Glasprüfkörper (Rocholl Deutschland) wurden vor der Verklebung mit Sika® Aktivator (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt

-Frühfestigkeit (GS) 1m/s:

Die Frühfestigkeit (GS) wurde mittels Schlagpendel (Pendellänge 75 cm, Gewicht des Schlaghammers 24 kg) nach einer Aushärtungszeit von 1 Stunde bei 5°C/80 % relativer Luftfeuchtigkeit, 23°C/50 % relativer Luftfeuchtigkeit beziehungsweise 35°C/20 % relativer Luftfeuchtigkeit ermittelt. Die Auslenkung wurde derart gewählt, dass das Pendel mit 1 m/s auf einen der zwei Fügeteilen des verklebten Probekörpers auftrat. In Anlehnung an ISO 14343 wurden die am anderen Fügeteil auftretenden Kräfte mit einer Kraftaufnehmer gemessen, aufgezeichnet und aus der maximalen Kraft die angegebene Frühfestigkeit ermittelt.

30

Resultate

Tabelle 2 und Figuren 1 und 2 zeigen das Verhalten der erfindungsgemässen Klebstoffe **1** und **2** im Gegensatz zu den Referenzklebstoffen **Ref.1**, **Ref.2** und

	1	2	Ref.1	Ref.2	Ref.3
Klebstofftemperatur bei Applikation [°C]	23	80	23	23	80
Frühfestigkeit (FOG) 200 mm/min [N/cm ²]					
1h 5°C / 80% rel. Luftfeuchtigkeit	14.1	18.3	2.2	2.1	8.4
1h 23°C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit	31.2	39.1	14.4	15.0	20
1h 35°C / 20% rel. Luftfeuchtigkeit	36.2	41.8	23.3	25	20.6
Frühfestigkeit (GS)1 m/s [MPa]					
1h 5°C / 80% rel. Luftfeuchtigkeit	0.62	1.29	0.22	0.2	0.69
1h 23°C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit	0.81	1.09	0.47	0.45	0.51
1h 35°C / 20% rel. Luftfeuchtigkeit	0.78	1.01	0.59	0.58	0.50
Viskosität (η) [Pas]					
5°C	6600	47000	5400	3210	17800
20°C	3780	27000	3460	2530	11400
35°C	2910	11000	3120	2370	9000
$\eta_{5^\circ}/\eta_{35^\circ}$	2.27	4.27	1.73	1.35	1.98

Tabelle 2. Resultate

Ref.3. Die Klebstoffe **Ref.1** und **Ref.2** verfügen zwar über eine akzeptables Viskositätsverhalten für eine Kaltapplikation, allerdings ist der Festigkeitsaufbau generell zu gering. Der Vergleich der Referenzklebstoffe **Ref.1** und **Ref.2** zeigt den vorteilhaften Effekt der Verbindung **C** auf. Der Einsatz der Formel **C** senkt das Verhältnis $\eta_{5^\circ}/\eta_{35^\circ}$ sehr stark ab. Im Gegensatz zu den drei Referenzklebstoffen **Ref.1**, **Ref.2** und **Ref.3** weisen gemäss Tabelle 2 und Figur 2 die erfindungsgemässen Klebstoffe **1** und **2** bei hoher Prüfgeschwindigkeit, welche die Situation eines Crashes simulieren, über allen Temperatur/Klimabereichen durchwegs einen Wert über 0.6 MPa.

Klebstoff **1** ist ein kaltapplizierbarer Klebstoff und weist über den gesamten Temperaturbereich ein exzellente Viskosität auf. Weiterhin verfügt er über einen sehr schnellen Festigkeitsaufbau und erhöhte Crashfestigkeit.

Klebstoff **2** stellt gegenüber Klebstoff **1** ein Beispiel eines Klebstoffs dar, welcher warm appliziert wird, aber einen exzellenten Festigkeitsaufbau und Crashverhalten aufweist.

Patentansprüche

1. Polyurethanzusammensetzung umfassend

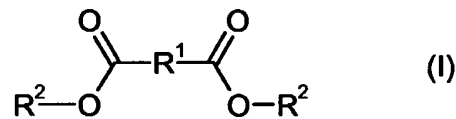
5 -mindestens ein Polyurethanprepolymer **A** mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem aromatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyoxyalkylenpolyol **A1**;

-mindestens ein Katalysator **B1** mit mindestens einer tertiären Amingruppe;

10 -mindestens ein Zinnkatalysator **B2**;

-5 bis 40 Gew.-% Russ, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung;

15 -mindestens eine Verbindung **C** der Formel (I)



wobei R^1 eine $\text{C}_3\text{-C}_8$ Alkylengruppe darstellt, und R^2 eine $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ Alkylgruppe darstellt, die gegebenenfalls verzweigt ist;

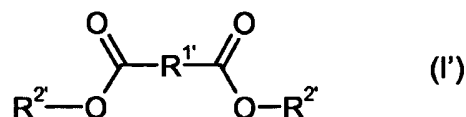
20 -0 bis 4 Gew.-% eines Polyurethanprepolymers **D** mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polyesterpolyol, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung;

25 -0 bis 20 Gew.-% eines Polyurethanprepolymers **E** mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem Polycarbonatpolyol, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung;

- 0 bis 15 Gew.-% eines Polyurethanprepolymers **F** mit Isocyanatendgruppen, hergestellt aus mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat und mindestens einem Polyoxyalkylenpolyol **F1**;
- 5 -0 bis 4 Gew.-% eines aliphatischen Polyisocyanates **G**, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung;
- 0 bis 4 Gew.-% einer pyrogenen Kieselsäure.
- 10 2. Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanzusammensetzung einkomponentig und feuchtigkeitshärtend ist.
3. Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyoxyalkylenpolyol **A1** und gegebenenfalls das
15 Polyoxyalkylenpolyol **F1** ein Polyoxyethylenpolyol oder ein Poly(oxyethylen/oxypropylen)polyol, insbesondere ein Polyethylenglycol, ist.
4. Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch
20 gekennzeichnet, dass das Polyoxyalkylenpolyol Poly(oxyethylen/oxypropylen)polyol ist mit einem EO/PO-Verhältnis von mehr als 10 mol/90 mol, bevorzugt von zwischen 10 mol/90 mol und 35mol/65 mol.
5. Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch
25 gekennzeichnet, dass das Polyoxyalkylenpolyol **F1** ein Polyoxypropylenpolyol ist.
6. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden
30 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A** und gegebenenfalls **D** und gegebenenfalls **E** unabhängig von einander ein aromatisches Polyisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-

Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und deren Mischungen sowie all deren Isomeren und Oligomere, ist.

7. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator **B1** 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder ein Dimorpholinoether, insbesondere 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE), ist.
8. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinn-Katalysator **B2** ausgewählt ist aus der Gruppe der Zinnverbindungen umfassend Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dioctylzinn-dicarboxylat, Dibutylzinn-dichlorid oder Mischungen davon.
9. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **C**, ein Dialkyladipat, insbesondere Dioctyladipat, ist.
10. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanzusammensetzung zusätzlich mindestens eine Verbindung **C'** der Formel (I') enthält



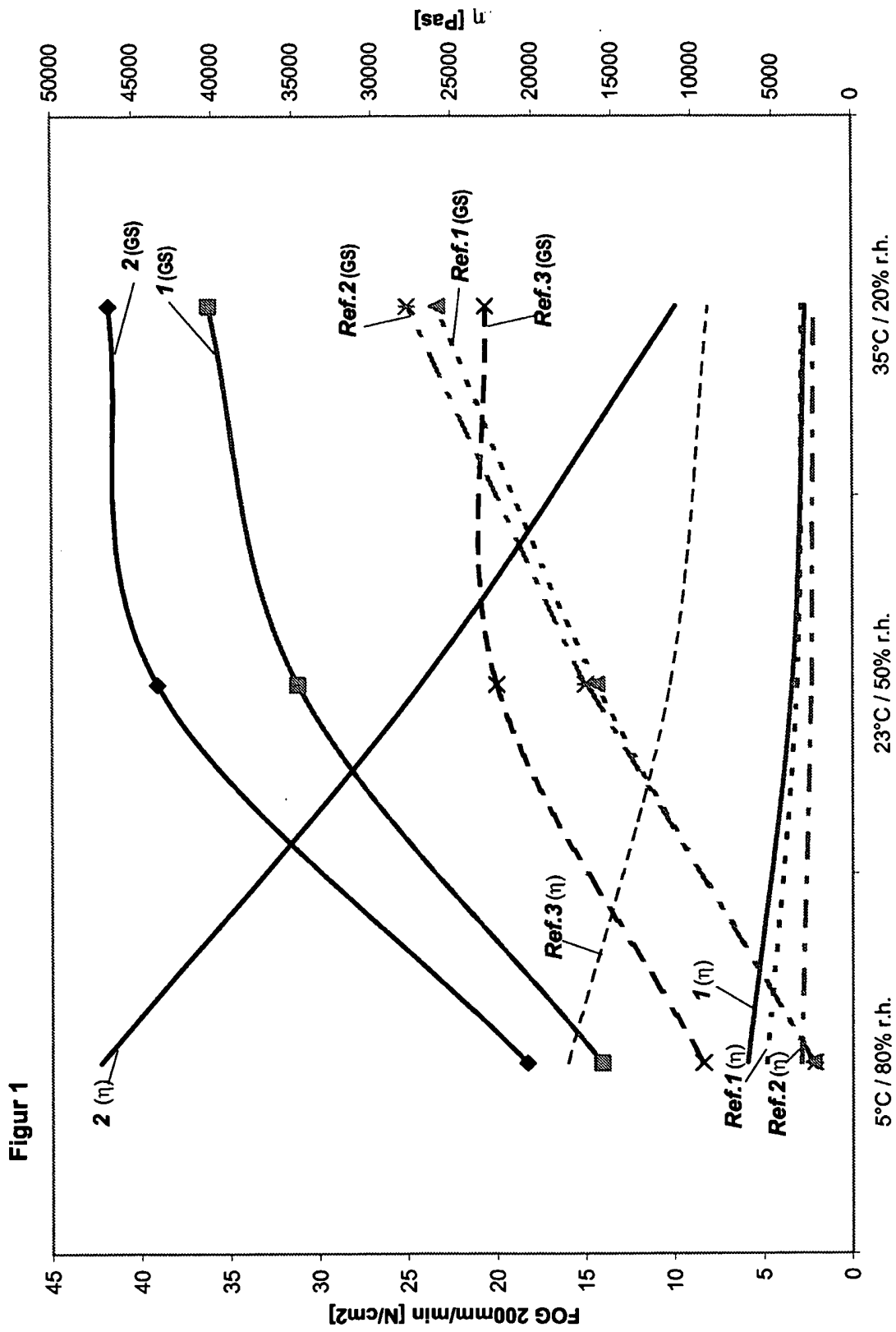
wobei R^1 eine, gegebenenfalls substituierte, Phenylengruppe darstellt,
und R^2 eine $\text{C}_7\text{--C}_{13}$ Alkylgruppe darstellt, die gegebenenfalls verzweigt ist.

11. Polyurethanzusammensetzung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **C'**, ein Dialkylphthalat, insbesondere Diisodecylphthalat, ist.

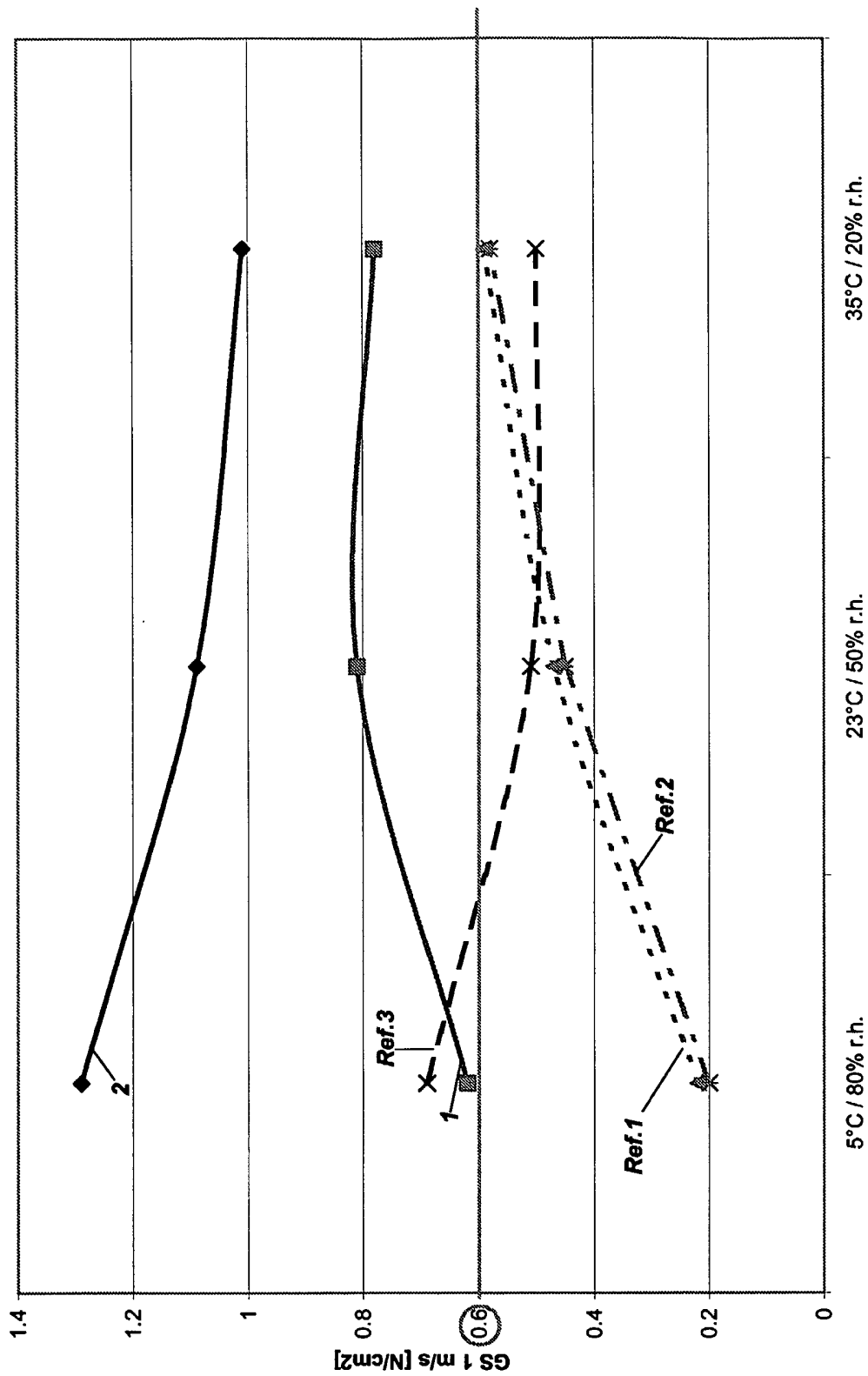
12. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol des Polyurethanprepolymer **D** aus einem Diol, insbesondere aus einem Alkylendiol, bevorzugt Hexandiol, und einer Dicarbonsäure, insbesondere Adipinsäure hergestellt wird oder ein Polyesterpolyol ist, das aus Lactonen, insbesondere Caprolacton, hergestellt wird.
13. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **F** und gegebenenfalls **D** und gegebenenfalls **E** ein aliphatisches Polyisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI), 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), sowie Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate, ist.
14. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polyurethanprepolymers **D** 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt.
15. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Polyisocyanat **G** ein aliphatisches NCO-gruppentragendes Isocyanurat und/oder ein aliphatisches NCO-gruppentragendes Biuret, insbesondere ein Isophorondiisocyanat(IPDI)-Isocyanurat und/oder ein 1,6-Hexamethylendiisocyanat(HDI)-Biuret, ist.

16. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des aliphatischen Polyisocyanates **G** 0.2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanzusammensetzung, beträgt.
- 5
17. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der dynamischen Viskositäten der Polyurethanzusammensetzung bei 5°C und 35°C $\eta_{5^\circ}/\eta_{35^\circ} = 1.5 - 4.5$, insbesondere = 2.0 - 3.5, und die Frühfestigkeit der Polyurethanzusammensetzung bei einer Messgeschwindigkeit von 200 mm/min bei 5°C und 80% rel. Luftfeuchtigkeit nach 1 Stunde grösser als 10 N/cm², insbesondere grösser als 15 N/cm², bevorzugt grösser als 20 N/cm², noch mehr bevorzugt grösser als 40 N/cm², ist.
- 10
18. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dynamische Viskosität der Polyurethanzusammensetzung bei der Applikationstemperatur, insbesondere bei 20°C zwischen 3'500 und 15'000 Pas, insbesondere zwischen 3'500 und 10'000Pas, bevorzugt zwischen 3'500 und 6'000Pas ist.
- 15
19. Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanzusammensetzung nach 60 Minuten eine Frühfestigkeit von mehr als 0.6 MPa, insbesondere von mehr als 1 MPa, gemessen mit Schlagpendel bei einer Messgeschwindigkeit von 1 m/s, aufweist in jedem der Klima ausgewählt aus der Klimagruppe umfassend 5°C / 80% r.h., 23°C / 50% r.h. und 35°C / 20% r.h.
- 20
20. Verwendung der Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, als Kleb- oder Dichtstoff, insbesondere als Scheibeklebstoff.
- 25
- 30

21. Verfahren zum Verkleben von Scheiben umfassend die Schritte
- Applizieren der Polyurethanzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19 auf die Oberfläche eines ersten Substrates,
 - Kontaktieren der Polyurethanzusammensetzung mit einer Oberfläche eines zweiten Substrates,
 - Aushärtung der Polyurethanzusammensetzung.
22. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das erste oder das zweite Substrat aus einem Material ist, welches ausgewählt aus der Gruppe umfassend Glas, Glaskeramik, Lack, Stahl, Aluminium, Polycarbonat, ABS, GFK und Polypropylen ist.
23. Verfahren gemäss Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und/oder zweite Substrat vor der Verklebung einer Vorbehandlung chemischer, physikalischer oder physiko-chemischer Art unterworfen wird.
24. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, das erste Substrat eine Scheibe, insbesondere eine Fahrzeugscheibe, ist.
25. Verfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Scheibe vor dem Applizieren der Polyurethanzusammensetzung zumindest im Verklebungsbereich mit einer Haftvermittlerlösung, welche mindestens ein Alkoxysilan und/oder mindestens ein Alkoxytitanat, bevorzugt eine Mischung eines Alkoxysilans und eines Alkoxytitanates, umfasst, behandelt worden ist.



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/052096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/12 C09J175/04 C08G18/76 C08G18/16

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 7 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)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/092714 A (SIKA CORP USA) 21 November 2002 (2002-11-21) page 23, lines 1-25 page 11, lines 7-12 -----	1-25
X	US 6 657 035 B1 (OCHI SHINJI ET AL) 2 December 2003 (2003-12-02) column 3, lines 1-10; example 1 -----	1-25
X	US 2003/144412 A1 (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph '0048!; examples 1-30 -----	1-25
X	WO 00/46320 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10) page 12, lines 7-16; examples 4,5 -----	1-25
	-/--	

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

19 July 2005

Date of mailing of the international search report

26/07/2005

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

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/052096

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 421 876 A (JANOSKI RONALD J) 6 June 1995 (1995-06-06) example 6 -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/052096

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02092714	A	21-11-2002	CA 2446922 A1	21-11-2002
			EP 1399520 A1	24-03-2004
			WO 02092714 A1	21-11-2002
			US 2003070741 A1	17-04-2003
US 6657035	B1	02-12-2003	WO 0153423 A1	26-07-2001
US 2003144412	A1	31-07-2003	JP 2003252949 A	10-09-2003
WO 0046320	A	10-08-2000	AT 264898 T	15-05-2004
			AU 2983200 A	25-08-2000
			BR 0009402 A	27-11-2001
			CA 2360627 A1	10-08-2000
			CN 1342188 A	27-03-2002
			DE 60010050 D1	27-05-2004
			DE 60010050 T2	14-07-2005
			EP 1155093 A1	21-11-2001
			ES 2215031 T3	01-10-2004
			JP 2002536491 T	29-10-2002
			WO 0046320 A1	10-08-2000
			US 6512033 B1	28-01-2003
US 5421876	A	06-06-1995	CA 2101713 A1	31-01-1995
			US 5253461 A	19-10-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/052096

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/12 C09J175/04 C08G18/76 C08G18/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/092714 A (SIKA CORP USA) 21. November 2002 (2002-11-21) Seite 23, Zeilen 1-25 Seite 11, Zeilen 7-12 -----	1-25
X	US 6 657 035 B1 (OCHI SHINJI ET AL) 2. Dezember 2003 (2003-12-02) Spalte 3, Zeilen 1-10; Beispiel 1 -----	1-25
X	US 2003/144412 A1 (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Absatz '0048!; Beispiele 1-30 -----	1-25
X	WO 00/46320 A (DOW CHEMICAL CO) 10. August 2000 (2000-08-10) Seite 12, Zeilen 7-16; Beispiele 4,5 ----- -/--	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Juli 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 26/07/2005
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 Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 421 876 A (JANOSKI RONALD J) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Beispiel 6 -----	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/052096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02092714	A	21-11-2002	CA 2446922 A1	21-11-2002
			EP 1399520 A1	24-03-2004
			WO 02092714 A1	21-11-2002
			US 2003070741 A1	17-04-2003
US 6657035	B1	02-12-2003	WO 0153423 A1	26-07-2001
US 2003144412	A1	31-07-2003	JP 2003252949 A	10-09-2003
WO 0046320	A	10-08-2000	AT 264898 T	15-05-2004
			AU 2983200 A	25-08-2000
			BR 0009402 A	27-11-2001
			CA 2360627 A1	10-08-2000
			CN 1342188 A	27-03-2002
			DE 60010050 D1	27-05-2004
			DE 60010050 T2	14-07-2005
			EP 1155093 A1	21-11-2001
			ES 2215031 T3	01-10-2004
			JP 2002536491 T	29-10-2002
			WO 0046320 A1	10-08-2000
			US 6512033 B1	28-01-2003
US 5421876	A	06-06-1995	CA 2101713 A1	31-01-1995
			US 5253461 A	19-10-1993