

(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

19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/009310 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/12 (2006.01) C09J 175/06 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066473

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Juli 2016 (12.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15176901.5 15. Juli 2015 (15.07.2015) EP

(71) Anmelder: SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Zugerstrasse 50, 6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: JANKE, Doreen; Lütt Koppel 8, 25486
Alveslohe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYURETHANE HOT-MELT ADHESIVE CONTAINING DIALDIMINES AND HAVING IMPROVED
ADHESION TO STAINLESS STEEL

(54) Bezeichnung : POLYURETHAN-HEISSSCHMELZKLEBSTOFF, ENTHALTEND DIALDIMINE MIT VERBESSERTER
HAFTUNG AUF EDELSTAHL

(57) Abstract: The invention relates to moisture-hardening hot-melt adhesive compositions, comprising at least one polyurethane
polymer P, which has isocyanate and is produced from a polyisocyanate and a polyol mixture of a polyester polyol that is liquid at
room temperature and from a solid crystalline polyester polyol and comprises a dialdimine. Said hot-melt adhesive compositions
exhibit good adhesion to metal surfaces in the adhesive bonding of metal substrates even without prior treatment with adhesion
promoters or primers, an advantageous viscosity profile under the processing conditions, good final strength, and good resistance.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind feuchtigkeithärtende Heißschmelzklebstoff-
Zusammensetzungen, umfassend mindestens ein Isocyanat aufweisendes Polyurethanpolymer P, das aus einem Polyisocyanat und
einem Polyolgemisch aus einem bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyol und einem festen kristallinen Polyesterpolyol
hergestellt wird, sowie einem Dialdimin umfasst. Diese Heißschmelzklebstoff- Zusammensetzungen zeigen bei der Verklebung von
Metallsubstraten auch ohne vorherige Behandlung mit Haftvermittlern oder Primern eine gute Haftung zu Metalloberflächen und ein
vorteilhaftes Viskositätsprofil unter den Verarbeitungsbedingungen, und weisen eine gute Endfestigkeit und Beständigkeit auf.



WO 2017/009310 A1

POLYURETHAN-HEISSSCHMELZKLEBSTOFF, ENTHALTEND DIALDIMINE MIT VERBESSERTER HAFTUNG AUF EDELSTAHL

Beschreibung

5 Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Polyurethanpolymere und das Gebiet der Heißschmelzklebstoffe.

10 Stand der Technik

Reaktive Polyurethanzusammensetzungen, die sich als Heißschmelzklebstoffe - auch als Hotmelts bezeichnet - einsetzen lassen, sind seit Längerem bekannt. Sie bestehen meist aus Isocyanat-terminierten

- 15 Polyurethanprepolymeren, die durch Umsetzung geeigneter Polyole mit einem Überschuss an Diisocyanaten erhalten werden. Solche Klebstoffe bauen unmittelbar nach ihrer Applikation in Folge des Abkühlens eine hohe Anfangshaftfestigkeit auf und erhalten ihre Grundeigenschaften, insbesondere ihre vorteilhafte Wärmestandsfestigkeit und Beständigkeit gegenüber
- 20 Umwelteinflüssen, durch die allmählich ablaufende "Aushärtung", d.h. die chemische Reaktion der Isocyanatgruppen mit Luftfeuchtigkeit.

- Reaktive Polyurethanzusammensetzungen sind für die Verklebung einer Vielzahl von Substraten bereits beschrieben worden. So offenbart
- 25 beispielsweise die EP 1 990 387 A1 Polyurethan-Heißschmelzklebstoffe zur Verklebung insbesondere von Weichmacher enthaltenden Kunststoffsubstraten. Die beschriebenen Polyurethan-Heißschmelzklebstoffe beruhen auf Gemischen von Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymeren und speziellen Aldiminen mit funktionellen Gruppen, die
- 30 eine kovalente Einbindung der Aldimine in das Polyurethanpolymer erlauben.

Die WO 2007/036575 A1 betrifft reaktive Polyurethan-Heißschmelzklebstoffe mit niedrigem Isocyanatmonomergehalt, die auf mit Aldiminen

- funktionalisierten Isocyanatgruppen aufweisenden Polymeren beruhen. Im Rahmen der Aushärtung dieser Klebstoffe werden die als Aldimine maskierten Aminogruppen durch Hydrolyse freigesetzt und können mit noch im System vorhandenen Isocyanatgruppen unter Ausbildung von Harnstoffgruppen
- 5 reagieren. Die in der WO 2007/036575 A1 beschriebenen Zusammensetzungen zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Gehalt an Isocyanatmonomeren aus, was aus arbeitshygienischen Erwägungen als besonders vorteilhaft gilt.
- 10 Auch die WO 2013/171200 A1 beschreibt reaktive Polyurethan-Heißschmelzklebstoffe mit niedrigem Isocyanatmonomergehalt, für deren Herstellung zunächst Polyole mit Polyisocyanaten umgesetzt werden und anschließend ein Mercaptosilan zugesetzt wird, um einen wesentlichen Anteil der noch vorliegenden Polyisocyanatmonomere zu binden. Durch den Zusatz
- 15 des Mercaptosilans sollen die technischen Eigenschaften der Heißschmelzklebstoffe nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Die in der WO 2013/171200 A1 beschriebenen Heißschmelzklebstoffe sollen bei Applikationstemperaturen im Bereich von 120 bis 160°C über eine längere Zeit gut verarbeitbar sein und eine gute Viskositätsstabilität aufweisen.
- 20 Die EP 2 145 907 A1 beschreibt amorphe Polyurethanpolymere und deren Verwendung in Heißschmelzklebstoffen, wobei die beschriebenen Klebstoffe neben einem amorphen, bei Raumtemperatur festen Polyurethanpolymer Polyaldimine zur Härtung enthalten. Die Eigenschaft des "amorphen"
- 25 Polyurethanpolymers wird in der EP 2 145 907 A1 durch eine Kombination von flüssigen und festen amorphen Polyesterdiolen sichergestellt, die mit Polyisocyanaten zu einem Polyurethanpolymer umgesetzt werden.
- Die WO 2008/059056 A1 beschreibt schließlich feuchtigkeitshärtende
- 30 Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen, die auf Kombinationen von Polyurethanpolymeren, Polyaldimininen und Säuren, insbesondere in Form von organischen Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren oder organischen Monosulphonsäuren oder Disulphonsäuren beruhen. Auch die in der WO

2008/059056 A1 beschriebenen Polyurethanpolymere beruhen auf flüssigen und festen amorphen Polyesterpolyolen und bilden somit amorphe Polyurethanpolymere.

- 5 Die bekannten Systeme weisen allerdings den Nachteil auf, dass sie auf Metalloberflächen eine oft nur unzureichende Haftung zeigen. Um diese Haftung zu verbessern, ist es daher in der Regel erforderlich, vor dem Aufbringen des Schmelzklebstoffes eine Beschichtung mit einem Haftvermittler oder Primer durchzuführen. Nachteilig an diesem Vorgehen ist es jedoch, dass
- 10 ein zusätzlicher Prozessschritt erforderlich ist, was aufgrund der dafür aufzuwendenden Produktionszeit und der Kosten für die Primermaterialien nachteilig ist. Vor diesem Hintergrund besteht ein Bedarf an als Heißschmelzklebstoff einsetzbaren reaktiven Polyurethanzusammensetzungen, die ohne Aufbringen eines Primers eine gute Haftung zu
- 15 Metalloberflächen aufweisen. Zusätzlich sollte möglichst die Viskosität der Heißschmelzklebstoffe unter den Verarbeitungsbedingungen annähernd konstant bleiben und die Materialien sollten über eine gute Endfestigkeit und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen verfügen.
- 20 Die vorliegende Erfindung befasst sich mit diesem Bedarf.

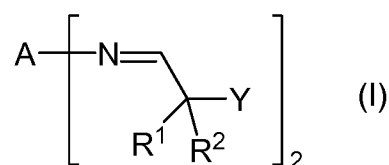
Darstellung der Erfindung

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, als Heißschmelzklebstoff
- 25 insbesondere für Metallapplikationen einsetzbare reaktive, Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanzusammensetzungen (PUR-HM) vorzuschlagen, welche in einem einfachen Verfahren, ausgehend von Polyolen und technisch verfügbaren monomeren Diisocyanaten erhältlich sind, und die insbesondere auf Metalloberflächen eine gute Haftung aufbauen, ohne dass diese
- 30 Oberflächen zuvor mit einem Haftvermittler oder Primer behandelt werden müssen.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 gelöst wird. Die beschriebenen Zusammensetzungen enthalten Polyurethanpolymere, die sich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit einem Polyolgemisch, umfassend ein bei
- 5 Raumtemperatur flüssiges Polyesterpolyol und ein festes kristallines Polyesterpolyol, herstellen lassen. Zusätzlich enthalten die Zusammensetzungen Dialdemine, die bei Kontakt mit Wasser, das die Zusammensetzung aus der Umgebung aufnimmt, eine Härtung der Zusammensetzung bewirken.
- 10 Weitere Aspekte der Erfindung betreffen ein Verfahren zum Verkleben von Substraten **S1** und **S2** gemäß Anspruch 10, die Verwendung der Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 13 zum Verkleben von zwei Substraten **S1** und **S2** sowie verklebte Artikel, die ein Substrat **S1**
- 15 und **S2** umfassen, wobei jeweils mindestens eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat mit metallischer Oberfläche ist.

Wege zur Ausführung der Erfindung

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen, umfassend
- a) mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanpolymer **P**, das aus mindestens einem Polyisocyanat und einem Polyolgemisch umfassend ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyesterpolyol und ein festes kristallines
- 25 Polyesterpolyol hergestellt wird,
- b) mindestens ein Dialdimin der Formel (I),



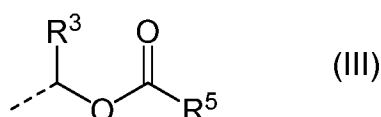
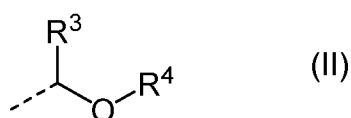
wobei

A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, welcher gegebe-

nenfalls ungesättigte Anteile und gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für einen linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, oder zusammen für einen

- 5 linearen oder verzweigten Alkylen-Rest mit 4 bis 12 C-Atomen, welcher Teil eines 5 bis 8-gliedrigen Ring ist, stehen, und
Y für einen Rest der Formel (II) oder (III) steht,



wobei

- R^3 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Arylalkyl- oder Alkoxycarbonyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,
10 R^4 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht,
 R^5 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von
15 Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht, und
c) gegebenenfalls mindestens eine niedermolekulare Carbon- oder Sulfonsäure.

- 20 Der Begriff „Polymer“ umfasst im vorliegenden Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde. Der Begriff umfasst andererseits auch
25 Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch

uneinheitlich sein können. Der Begriff umfasst im Weiteren auch sogenannte Prepolymere, das heißt reaktive oligomere Voraddukte, deren funktionelle Gruppen am Aufbau von Makromolekülen beteiligt sind.

Der Begriff „Polyurethanpolymer“ umfasst sämtliche Polymere, welche nach dem sogenannten Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schließt auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen. Beispiele für Polyurethanpolymere sind Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate und Polycarbodiimide.

10

Als „Raumtemperatur“ wird eine Temperatur von 25 °C bezeichnet.

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyaldimin, Polyisocyanat, Polyol oder Polyamin bezeichnen im vorliegenden Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

Der Begriff „primäre Aminogruppe“ bezeichnet im vorliegenden Dokument eine NH_2 -Gruppe, die an einen organischen Rest gebunden ist, während der Begriff „sekundäre Aminogruppe“ eine NH-Gruppe bezeichnet, die an zwei organische Reste, welche auch gemeinsam Teil eines Rings sein können, gebunden ist.

Als „aliphatische Aminogruppe“ wird eine Aminogruppe bezeichnet, die an einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest gebunden ist. Sie unterscheidet sich damit von einer „aromatischen Aminogruppe“, welche direkt an einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest gebunden ist, wie beispielsweise in Anilin oder 2-Aminopyridin.

Die Bezeichnung „fest“ bezieht sich auf den Aggregatzustand einer Substanz bei Raumtemperatur.

Die feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung umfasst mindestens ein bei Raumtemperatur festes, Isocyanatgruppen aufweisendes

Polyurethanpolymer **P**, das gemäß den vorstehenden Angaben erhältlich ist.
Ein geeignetes Polyurethanpolymer **P** ist demzufolge erhältlich durch die
Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat und einem Polyolgemisch,
das ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyesterpolyol sowie ein festes,

- 5 kristallines Polyesterpolyol enthält. Als Polyesterpolyole geeignet sind
mindestens zwei Hydroxylgruppen tragende Polyester, welche nach bekannten
Verfahren, insbesondere durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren
oder Polykondensation von aliphatischen und/oder aromatischen
Polycarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

10

Insbesondere geeignet sind Polyesterpolyole, welche hergestellt sind aus zwei-
bis dreiwertigen, insbesondere zweiwertigen, Alkoholen, wie beispielsweise
Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Neopentyl-
glykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-hexandiol, 1,6-Hexandiol,
15 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Hydroxystearylalkohol,
1,4-Cyclohexandimethanol, Dimerfettsäurediol (Dimerdiol),
Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan
oder Mischungen der vorgenannten Alkohole, mit organischen Di- oder
Tricarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, oder deren Anhydride oder
20 Ester, wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure,
Trimethyladipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Phthal-
säure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethyl-
terephthalat, Hexahydrophthalsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäure-
25 anhydrid, oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole
aus Lactonen wie beispielsweise aus ϵ -Caprolacton und Startern wie den
vorgenannten zwei- oder dreiwertigen Alkoholen.

- Besonders geeignete Polyesterpolyole sind Polyesterdiole. Insbesondere
30 geeignete Polyesterdiole sind solche hergestellt aus Adipinsäure,
Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Dimerfettsäure,
Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure als Dicarbonsäure und aus
Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol,

Dimerfettsäurediol und 1,4-Cyclohexandimethanol als zweiwertigem Alkohol. Insbesondere geeignet sind auch Polyesterdiole hergestellt aus ϵ -Caprolacton und einem der vorgenannten zweiwertigen Alkohole als Starter.

- 5 Die Polyesterpolyole weisen zweckmäßig ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, insbesondere im Bereich von 1500 bis 8000 g/mol, und besonders bevorzugt im Bereich von 1700 bis 5500 g/mol auf. Insbesondere geeignet sind bei Raumtemperatur flüssige und kristalline Polyesterdi- und -triole und speziell Polyesterdiole.

10

Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument die molare Masse (in Gramm pro Mol) eines Moleküls oder eines Teils eines Moleküls, auch als „Rest“ bezeichnet. Das „Molekulargewicht“ bezeichnet im Zusammen-
hang mit Oligo- oder Polymeren das Zahlenmittel M_n einer oligomeren oder
15 polymeren Mischung von Molekülen, und wird üblicherweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird.

Geeignete bei Raumtemperatur flüssige Polyesterpolyole sind nicht weit unterhalb der Raumtemperatur fest und weisen beispielsweise einen Schmelz-
20 oder Erweichungspunkt (bestimmt gemäß DIN ISO 4625) im Bereich von 0 bis 25°C auf. Geeignete flüssige Polyesterpolyole sind u.a. kommerziell erhältlich als Durez-Ter S 1151-22 oder 1015-62 (Sumimoto Bakelite), Dynacoll 7230 oder 7250 (Evonik), Synthoester DRS 94-575 (Synthesia Group), Fineplus HM 3624, HM 2662 oder HM 2686 (Dic Performance Resins), Polyesterpolyol U-
25 1440 und Polyesterpolyol U-1520, oder Hoopol F-18 (Synthesia Group).

Besonders geeignete bei Raumtemperatur flüssige Polyesterpolyole weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, insbesondere 1200 bis 10000 g/mol, und bevorzugt 1500 bis 5500 g/mol, auf.

30

Kommerziell erhältliche feste, kristalline Polyesterpolyole sind u.a. Dynacoll 7360 und 7380 (Evonik) sowie Fineplus HM 3126 oder Fineplus HM 3606 (Dic Performance Resins). Besonders geeignete Molekulargewichte von festen

kristallinen Polyesterpolyolen liegen im Bereich von 1000 bis 8000 g/mol, und insbesondere 1500 bis 5000 g/mol.

Neben den beschriebenen flüssigen und festen, kristallinen Polyesterpolyolen
5 kann es zweckmäßig sein, das Polyolgemisch für die Herstellung des
Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers mit einem festen,
amorphen Polyesterpolyol zu ergänzen. Amorphe Polyesterpolyole weisen in
Unterscheidung zu kristallinen Polyesterpolyolen keinen Schmelzpunkt, dafür
aber eine Glasübergangstemperatur auf. Als besonders geeignete kommerziell
10 erhältliche Produkte können in diesem Zusammenhang Dynacoll 7150 und
7130 (Evonik) sowie Fineplus HM 1805 und HM 1853 (Dic Performance
Resins) genannt werden. Besonders geeignete Molekulargewichte von festen
amorphen Polyesterpolyolen liegen im Bereich von 1000 bis 8000 g/mol,
insbesondere 1500 bis 5000 g/mol.

15

Unter Polyesterpolyolen sind im Zusammenhang mit dieser Erfindung auch
Polycarbonatpolyole zu verstehen, die das Kondensationsprodukt von Polyolen
und Kohlensäure darstellen. Als Polycarbonatpolyole haben sich im
Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung insbesondere flüssige
20 Polycarbonatpolyole als geeignet gezeigt, die an Stelle der vorbeschriebenen,
bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyole eingesetzt werden können. Als
Polycarbonatpolyole geeignet sind jene, wie sie durch Polykondensation
beispielsweise der oben benannten, zum Aufbau der Polyesterpolyole
eingesetzten 2- oder 3-wertigen Alkohole mit Dialkylcarbonaten, wie
25 Dimethylcarbonat, Diarylcarbonaten, wie Diphenylcarbonat oder Phosgen,
zugänglich sind. Besonders geeignet sind Polycarbonatdiole, insbesondere bei
Raumtemperatur flüssige Polycarbonatdiole. Ein solches bei Raumtemperatur
flüssiges Polycarbonatdiol ist zum Beispiel unter dem Handelsnamen
Desmophen C 1200 (Bayer) erhältlich.

30

Neben den vorstehend bezeichneten Polyesterbestandteilen kann das
Polyolgemisch zusätzlich weitere Polyole, wie z.B. Polyetherpolyole enthalten.

Als Polyetherpolyole - auch als Polyoxyalkylenpolyole bezeichnet - sind insbesondere jene geeignet, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, eventuell polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei
5 oder mehreren 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, Heptan-
10 diole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Tri-methylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxy-alkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen
15 nach ASTM 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
20 Alkalialkoholaten.

Als Polyetherpolyole besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole und -triole, insbesondere Polyoxyalkylendiole. Besonders geeignete Polyoxyalkylendi- und -triole sind Polyoxyethylendi- und -triole sowie Polyoxypropylendi- und -triole.

25

Besonders geeignet sind Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0,02 mEq/g und einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 30000 g/mol, sowie Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000 g/mol. Insbesondere geeignet sind
30 Polyoxypropylendiole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0,02 mEq/g und einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 12000, insbesondere zwischen 1000 und 8000 g/mol. Solche Polyetherpolyole werden beispielsweise unter dem Handelsnamen Acclaim[®] von Bayer vertrieben.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße
10 Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung ausschließlich Polyole auf Basis von Polyestern. Zudem kann es in Einzelfällen bevorzugt sein, wenn die erfindungsgemäße Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung keine amorphen Polyesterpolyole enthält.

15 Als Polyisocyanate für die Herstellung eines Polyurethanpolymers **P** können handelsübliche aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, verwendet werden, beispielsweise die folgenden:

20 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat (TMDI), 1,10-Decamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecamethyldiisocyanat, Lysin- und Lysin-esterdiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Methyl-2,4- und -2,6-diisocyanatocyclohexan und
25 beliebige Gemische dieser Isomeren (HTDI oder H₆TDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI oder H₁₂MDI), 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, m- und p-Xylyldiisocyanat (m- und p-XDI), m- und p-
30 Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylyldiisocyanat (m- und p-TMXDI), Bis-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-naphthalin, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren (TDI), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren (MDI), 1,3- und 1,4-Phenylendi-

isocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanatobenzol, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Dianisidin-diisocyanat (DADI), Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate. Bevorzugt sind

5 MDI, TDI, HDI und IPDI. Besonders bevorzugt sind MDI und IPDI, und insbesondere MDI.

Die Herstellung des Polyurethanpolymers **P** erfolgt in bekannter Art und Weise direkt aus den Polyisocyanaten und den Polyolen, oder durch schrittweise

10 Adduktionsverfahren, wie sie auch als Kettenverlängerungsreaktionen bekannt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyurethanpolymer **P** über eine Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat und einem Polyolgemisch umfassend ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyesterpolyol und ein festes

15 kristallines Polyesterpolyol hergestellt, wobei die Isocyanatgruppen gegenüber den Hydroxylgruppen im stöchiometrischen Überschuss vorliegen. Vorteilhaft beträgt das Verhältnis zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen 1,3 bis 2,5, insbesondere 1,5 bis 2,2.

20 Das Polyurethanpolymer **P** ist bei Raumtemperatur fest. Es kann dabei kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Für ein teilkristallines oder amorphes Polyurethanpolymer **P** gilt dabei, dass es bei Raumtemperatur nicht oder nur wenig fließfähig ist, das heißt insbesondere, dass es bei 20 °C eine Viskosität von mehr als 5000 Pa.s aufweist.

25

Das Polyurethanpolymer **P** weist ein Molekulargewicht von vorzugsweise über 1000 g/mol, insbesondere ein solches im Bereich von 1200 und 50000 g/mol, bevorzugt ein solches im Bereich von 2000 und 30000 g/mol, auf. Weiterhin weist das Polyurethanpolymer **P** bevorzugt eine mittlere Funktionalität im

30 Bereich von 1,8 bis 2,2 auf.

Üblicherweise ist das Polyurethanpolymer **P** in einer Menge von 40 bis 99 Gew.-%, insbesondere 60 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 95

Gew.-%, bezogen auf die gesamte feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, vorhanden.

Als bevorzugter Anteil des bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyols, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyolgemischs, können für das flüssige Polyesterpolyol Mengen von 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-% angegeben werden. Für das bei Raumtemperatur feste kristalline Polyesterpolyol kann, unabhängig davon, ein bevorzugter Anteil von 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% angegeben werden.

10

In einer besonderen Ausführungsform beträgt der Anteil des bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyols im Polyolgemisch 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 13 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. In diesem Fall beträgt der Anteil des bei Raumtemperatur festen kristallinen Polyesterpolyols zweckmäßig 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-%. Enthält die entsprechende Zusammensetzung zusätzlich ein amorphes Polyesterpolyol, so kann dessen Anteil mit 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, angegeben werden.

20

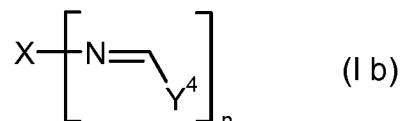
In einer weiteren Ausführungsform kann die Zusammensetzung das bei Raumtemperatur flüssige Polyesterpolyole in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, und besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, enthalten. Für diesen Fall ist es weiterhin bevorzugt, wenn die Zusammensetzung ein festes, kristallines Polyesterpolyol mit einem Erweichungspunkt (bestimmt gemäß DIN ISO 4625) von weniger als 70°C, bevorzugt weniger als 65°C, sowie weiterhin ein festes, kristallines Polyesterpolyol mit einem Erweichungspunkt von 70°C oder mehr, bevorzugt 75°C oder mehr enthält. Der Anteil des Polyesterpolyols mit einem Erweichungspunkt unter 70°C beträgt in diesem Fall zweckmäßig 25 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%. Der Anteil des Polyesterpolyols mit Erweichungspunkt von 70°C oder

30

mehr beträgt zweckmäßig 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

Die feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung enthält

- 5 neben dem Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer **P** ein Dialdimin der Formel (I)



wobei

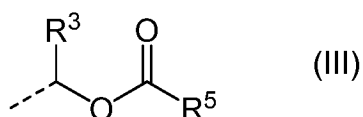
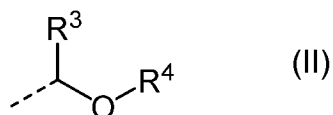
A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ungesättigte Anteile und gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, steht,

- 10

R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für einen linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, oder zusammen für einen linearen oder verzweigten Alkylen-Rest mit 4 bis 12 C-Atomen, welcher Teil eines 5 bis 8-gliedrigen Ring ist, stehen, und

- 15

Y für einen Rest der Formel (II) oder (III) steht,



wobei

R^3 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Arylalkyl- oder Alkoxycarbonyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

- 20 R^4 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht, und

R^5 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von

- 25 Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht.

Eine gestrichelte Linie in den Formeln in diesem Dokument stellt jeweils die Bindung zwischen einem Substituenten und dem zugehörigen Molekülrest dar.

Bevorzugt steht A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen
5 oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 6 bis 25 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Ether-Sauerstoff enthält.

Besonders bevorzugt ist A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexylen, 2-Methyl-1,5-pentylen, 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-hexamethylen, 1,8-
10 Octylen, 1,10-Decylen, 1,12-Dodecylen, (1,5,5-Trimethylcyclohexan-1-yl)-methan-1,3, 1,3-Cyclohexylen-bis(methylen), 1,4-Cyclohexylen-bis(methylen), 1,3-Phenylene-bis(methylen), 2- und/oder 4-Methyl-1,3-cyclohexylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, 3,6-Dioxa-1,8-octylen, 4,7-Dioxa-1,10-decylen und α,ω -Polyoxypropylen mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 180 bis 500 g/mol.
15 Davon sind 1,6-Hexylen, (1,5,5-Trimethylcyclohexan-1-yl)methan-1,3 und α,ω -Polyoxypropylen mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 180 bis 230 g/mol bevorzugt.

Bevorzugt stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für einen Methyl-
20 Rest.

Ein bevorzugter Substituent R^3 ist Wasserstoff.

Bevorzugt steht R^4 für einen einwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest
25 mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ungesättigte Anteile und gegebenenfalls Ethersauerstoff enthält.

Besonders bevorzugt weist R^4 mindestens 6, und insbesondere mindestens 12 C-Atome auf. Geeignete Substituenten R_4 sind demzufolge insbesondere 2-
30 Ethylhexyl, Lauryl oder Stearyl. Solche Dialdimine der Formel (I) sind besonders geruchsarm oder geruchsfrei.

Bevorzugt steht R^5 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls gegebenenfalls ungesättigte Anteile und gegebenenfalls Ethersauerstoff enthält.

- 5 In einer Ausführungsform steht R^5 bevorzugt für Methyl. Ein solches Dialdimin der Formel (I) vermittelt den erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen eine besonders hohe Festigkeit.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform weist R^5 bevorzugt 6 bis 20 C-Atome auf und steht insbesondere für Lauryl. Ein solches Dialdimin der Formel (I) ermöglicht besonders geruchsarme Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen.

- Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 jeweils für Methyl und Y für einen Rest der Formel (III), bei welchem R^3 für einen Wasserstoff-Rest und R^5 für Lauryl
15 stehen.

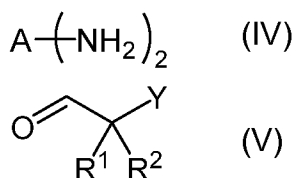
- Die bevorzugten Dialdimine der Formel (I) sind vergleichsweise einfach zugänglich und ermöglichen besonders lagerstabile Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen mit guter Verarbeitbarkeit und guten
20 Haftungseigenschaften.

- Als „lagerstabil“ wird eine Substanz oder eine Zusammensetzung bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur in einem geeigneten Gebinde während längerer Zeit, typischerweise mindestens 3 Monaten bis zu 6 Monaten und mehr, aufbe-
25 wahrt werden kann, ohne dass sie sich in ihren Anwendungs- oder Gebrauchseigenschaften durch die Lagerung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmaß verändert.

- Am meisten bevorzugt ist das Dialdimin der Formel (I) ausgewählt aus der
30 Gruppe bestehend aus N,N'-Bis(3-acetoxy-2,2-dimethylpropyliden)hexamethylen-1,6-diamin, N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)hexamethylen-1,6-diamin, N,N'-Bis(3-acetoxy-2,2-dimethylpropyliden)-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-3-ami-

nomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, N,N'-Bis(3-acetoxy-2,2-dimethylpropy-
 liden)polyoxypropylendiaminen mit einem mittleren Molekulargewicht im Be-
 reich von 450 to 750 g/mol und N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-
 polyoxypropylendiaminen mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von
 5 740 bis 1050 g/mol.

Von diesen Dialdiminen sind wiederum diejenigen mit Lauroyloxy-Gruppen
 bevorzugt, da diese Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen liefern,
 welche vor, während und nach der Verarbeitung besonders wenig
 10 Geruchsbelästigungen verursachen.
 Ein geeignetes Dialdimin der Formel (I) wird insbesondere erhalten aus der
 Kondensation eines primären Diamins der Formel (IV) mit einem Aldehyd der
 Formel (V), wobei der Aldehyd mindestens stöchiometrisch in Bezug auf die
 primären Aminogruppen des Diamins vorhanden ist. Das freigesetzte Wasser
 15 wird bevorzugt während oder nach der Herstellung mit einer geeigneten
 Methode entfernt, insbesondere mittels Destillation.



In den Formeln (IV) und (V) weisen N, R¹, R² und Y die bereits genannten Be-
 deutungen auf.

20 Besonders bevorzugte Amine der Formel (IV) sind 1,6-Hexylendiamin, 2-Me-
 thyl-1,5-pentandiamin (MPMD), 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-hexandiamin (TMD),
 1,8-Octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 3-Aminomethyl-
 3,5,5-trimethylcyclohexanamin (IPD), 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,4-
 Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(aminomethyl)benzol, 2- und/oder 4-Me-
 25 thyl-1,3-cyclohexandiamin, 3-Oxa-1,5-pentandiamin, 3,6-Dioxa-1,8-octandi-
 amin, 4,7-Dioxa-1,10-decandiamin oder α,ω -Polyoxypropylendiamine mit
 einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 210 bis 530 g/mol, insbesondere
 die kommerziellen Typen Jeffamine[®] D-230 oder Jeffamine[®] D-400 (beide von
 Huntsman), oder entsprechende Typen von BASF oder Nitroil.

Besonders bevorzugte Aldehyde der Formel (V) sind 3-Acetoxy-2,2-Dimethylpropanal oder 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal, welche ihrerseits erhältlich sind aus der Veresterung von 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal mit Essigsäure
5 oder Laurinsäure.

Die Zusammensetzung enthält bevorzugt so viel Dialdimin, dass das Verhältnis der Aldimingruppen aus dem Dialdimin der Formel (I) zu den Isocyanatgruppen aus dem Polyurethanpolymer **P** im Bereich von 0,05:1 bis 0,7:1, insbesondere
10 0,08:1 bis 0,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,1:1 bis 0,4:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,15:1 bis 0,4:1 liegt. Für ein Verhältnis von mehr als 0,1:1 und insbesondere mehr als 0,15:1 wurde eine besonders gute Haftung auf Metallen festgestellt. Ein Verhältnis von höchstens 0,5:1 und insbesondere höchstens 0,4:1 führt zu einer besonders guten Stabilität während
15 der Verarbeitung auf einer offenen Walze. Demzufolge liegt das am meisten bevorzugte Verhältnis zwischen der Anzahl der Aldimingruppen und der Anzahl der Isocyanatgruppen im Bereich von 0,15:1 bis 0,4:1, da in diesem Bereich eine vorteilhafte Kombination aus guter Haftung und guter Stabilität während der Verarbeitung gegeben ist.

20

Für das Dialdimin hat es sich als essentiell herausgestellt, dass dieses in Form eines Dialdimins und nicht, wie dies im Stand der Technik zum Teil beschrieben wurde, in Form eines Monoaldimins oder Trialdimins vorliegt. Trialdimine führen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen
25 Zusammensetzungen zu einer sehr hohen Viskosität, die die Verarbeitbarkeit des Klebstoffs und dessen Applikationsfähigkeit auf Metalloberflächen stark beeinträchtigt. Bei Monoaldiminen wurde hingegen eine unzureichende Haftung auf Metalloberflächen beobachtet, auch wenn das Monoaldimin weitere mit Isocyanaten reagierende funktionelle Gruppen, z.B. in Form von
30 Hydroxygruppen, enthält.

Die feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung kann neben dem Diisocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer **P** und dem

Dialdimin der Formel (I) zusätzlich eine Säure in Form einer organischen Mono- oder Dicarbonsäure oder einer organischen Homo- oder Disulphonsäure oder einer zu diesen Säuren hydrolysierbaren Verbindung enthalten.

5

In einer ersten Ausführungsform stellt die Säure eine organische Mono- oder Dicarbonsäure oder eine zu einer organischen Mono- oder Dicarbonsäure hydrolysierbare Verbindung dar, beispielsweise ausgewählt aus

- gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren wie Ameisensäure,
10 Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Neodecansäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Arachinsäure
15 und Behensäure;
- gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure;
- einfach oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren wie Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure,
20 Linolensäure, Elaeostearinsäure, Ricinolsäure, Ricinensäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Sorbinsäure;
- cycloaliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren wie Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Harzsäuren
25 und Naphthensäuren;
- halogenierten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren wie Trichloressigsäure und 2-Chlorpropionsäure;
- aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren wie Benzoesäure, Salicylsäure, Gallussäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und die
30 Stellungsisomeren Tolylsäuren, Methoxybenzoesäuren, Chlorbenzoesäuren und Nitrobenzoesäuren;
- technischen Carbonsäure-Gemischen wie zum Beispiel Versatic®-Säuren;

- Carbonsäureanhydriden wie Phthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid;
- Silylester der genannten organischen Carbonsäuren, beispielsweise Siliciumtetraacetat, Trimethylsilylacetat, Triacetoxyethylacetat, Laurinsäure-
- 5 trimethylsilylester und Benzoessäuretrimethylsilylester.

In einer zweiten Ausführungsform stellt die Säure eine organische Mono- oder Disulfonsäure oder eine zu einer organischen Mono- oder Disulfonsäure hydrolysierbare Verbindung dar, beispielsweise ausgewählt aus

- 10 – aliphatischen oder aromatischen Mono- und Disulfonsäuren wie Methylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Butylsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Benzolsulfonsäure, die stellungsisomeren Benzoldisulfonsäuren, p-Toluolsulfonsäure, p-Xylolsulfonsäure, 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, 1-Naphtalinsulfonsäure, Dinonylnaphthalinsulfonsäure und Dinonylnaphthalin-
- 15 disulfonsäure;
- Alkyl- oder Silylestern der genannten Mono- oder Disulfonsäuren, beispielsweise p-Toluolsulfonsäuremethylester, Ethylenglykol-bis-p-toluolsulfonat, Trimethylsilyl-methansulfonat und Benzolsulfonsäure-trimethylsilylester;
- 20 – Sultonen und Anhydriden, beispielsweise 1,4-Butansulton und 2-Sulfobenzoessäureanhydrid.

Bei der Säure kann es sich auch um Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Säuren oder zu diesen Säuren hydrolysierbaren Verbindungen

25 handeln.

Als Säure bevorzugt sind aromatische Monocarbonsäuren, insbesondere Benzoessäure, Salicylsäure und 2-Nitrobenzoessäure.

- 30 Üblicherweise ist die Säure in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt 0,005 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf die gesamte feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, vorhanden.

Die Säure hat eine katalytische Wirkung auf die Hydrolyse des Dialdimins, was die chemische Vernetzung der feuchtigkeitshärtenden Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung beschleunigt.

- 5 Die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung enthält gegebenenfalls weitere Bestandteile, wie sie nach dem Stand der Technik üblicherweise eingesetzt werden. Dem Fachmann ist dabei klar, dass solche weiteren Bestandteile in Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung und in ihrer Art und Menge so zu wählen sind, dass trotz
10 ihrer Anwesenheit eine ausreichende Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet ist.

- Gegebenenfalls enthält die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nicht-reaktive thermoplastische
15 Polymere, wie beispielsweise Homo- oder Copolymere von ungesättigten Monomeren, insbesondere aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Isopren, Vinylacetat oder höhere Ester davon, und (Meth)acrylat. Besonders geeignet sind Ethylenvinylacetat-Copolymere (EVA), ataktische Poly- α -Olefine (APAO), Polypropylene (PP) und Polyethylene (PE).
20 Weitere nicht-reaktive thermoplastische Polymere, die in die erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen einbezogen werden können, sind Polyurethane und insbesondere thermoplastische Polycaprolacton-Polyurethan-Polymere.

- 25 Gegebenenfalls enthält die beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanatgruppen, wie Metallverbindungen oder tertiäre Amine.

- Geeignete Metallverbindungen sind beispielsweise Zinnverbindungen wie Di-
30 butylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndistearat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnoxid, Zinn(II)-carboxylate; Stannoxane wie Laurylstannoxan; Bismutverbindungen wie Bismut(III)-octoat, Bismut(III)-neodecanoat oder Bismut(III)-oxinate.

Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise 2,2'-Dimorpholinodiethylether und andere Morpholinether-Derivate, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

5

Ebenso kann die feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung Mischungen der genannten Katalysatoren enthalten. Besonders geeignet sind Mischungen von Metallverbindungen und tertiäre Amine.

10

Gegebenenfalls enthält die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung Reaktivverdünner oder Vernetzer, beispielsweise Oligomere oder Polymere von Diisocyanaten wie MDI, PMDI, TDI, HDI, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- oder 1,4-
15 diisocyanat, IPDI, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylendiisocyanat, insbesondere Isocyanurate, Carbodiimide, Uretonimine, Biurete, Allophanate und Iminooxadiazindione der genannten Diisocyanate, Addukte von Polyisocyanaten mit kurzkettigen Polyolen, sowie Adipinsäure-dihydrazid und andere Dihydrazide, sowie weitere
20 Dialdimine, insbesondere solche, welche aus der Umsetzung von Diaminen der Formel (IV) mit Dialdehyden erhalten werden.

Weiterhin kann die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung andere Zusätze enthalten, wie
25 insbesondere Füllstoffe, Weichmacher, Haftvermittler, insbesondere Silangruppen enthaltende Verbindungen, UV-Absorptionsmittel, UV- oder Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe und Trocknungsmittel, sowie weitere üblicherweise in isocyanathaltigen Zusammensetzungen eingesetzte Substanzen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung frei von Ruß.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung ganz frei von Füllstoffen.

- 5 Besonders geeignete Zusätze von thermoplastischen Polymeren sind Polyolefine und Copolymere von Olefinen und Vinylestern und/oder (Meth)acrylaten sowie thermoplastische Polyurethane, insbesondere in Form von Polycaprolacton-Polyurethan-Polymeren. Besonders geeignete Additive sind ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Füllstoffe, Katalysatoren für die
- 10 Isocyanatreaktion, Weichmacher, Haftvermittler, UV-Absorptionsmittel, UV- und Wärmestabilisatoren, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe und Trocknungsmittel.

Die vorgehend beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit hergestellt und

15 aufbewahrt. In einer geeigneten, klimadichten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise in einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, verfügt sie über eine hervorragende Lagerstabilität. Für den Begriff und „Lagerstabilität“ wird auf die vorstehenden Erläuterungen zum Begriff „lagerstabil“ verwiesen.

20

Für die Wirkungsweise eines reaktiven Heißschmelzklebstoffes ist es wichtig, dass der Klebstoff aufschmelzbar ist, das heißt, dass er bei der Applikationstemperatur eine genügend niedrige Viskosität aufweist, um applizierbar zu sein, und dass er beim Erkalten möglichst schnell eine genü-

25 gende Klebefestigkeit aufbaut, schon bevor die Vernetzungsreaktion mit Luftfeuchtigkeit abgeschlossen ist (Anfangsfestigkeit). Es hat sich gezeigt, dass die beschriebenen Zusammensetzungen bei der Applikationstemperatur, welche für Heißschmelzklebstoffe im Bereich von 80 °C bis 200 °C, typischerweise von 120 °C bis 160 °C, liegt, eine gut handhabbare Viskosität aufweisen, und

30 dass sie beim Erkalten genügend schnell eine gute Klebefestigkeit aufbauen. Als gut handhabbare Viskosität wird insbesondere eine Viskosität von 1 – 50 Pas (bestimmt bei der Applikationstemperatur) verstanden.

- Bei der Applikation kommt die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung in Kontakt mit Feuchtigkeit, insbesondere in Form von Luftfeuchtigkeit. Parallel zur physikalischen Erhärtung infolge des Erstarrens beim Abkühlen setzt auch die chemische
- 5 Vernetzung mit Feuchtigkeit ein, hauptsächlich indem die vorhandenen Aldimingruppen durch Feuchtigkeit hydrolysiert werden und in der bereits beschriebenen Weise schnell mit vorhandenen Isocyanatgruppen reagieren. Überschüssige Isocyanatgruppen vernetzen ebenfalls mit Feuchtigkeit in bekannter Weise.
- 10 Mit den Begriffen „Vernetzung“, „chemische Vernetzung“, „Vernetzungsreaktion“ wird im gesamten Dokument der durch die chemische Reaktion von Isocyanatgruppen ausgelöste Prozess der Entstehung von hochmolekularen Polyurethan-Kunststoffen bezeichnet, auch dann, wenn
- 15 dabei kein kovalent verbundenes Netzwerk entsteht. Ist die Vernetzungsreaktion in einer feuchtigkeitshärtenden Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung durch die ganze Masse fortgeschritten, spricht man auch von „Durchhärtung“.
- 20 Die für die Vernetzung benötigte Feuchtigkeit kann aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), es ist aber auch möglich die Zusammensetzung mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt zu bringen, zum Beispiel durch Bestreichen oder durch Besprühen. Zudem kann der Zusammensetzung bei der Applikation eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum
- 25 Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die, beispielsweise über einen Statikmischer, eingemischt wird.
- Die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung zeigt bei der Vernetzung mit Feuchtigkeit eine stark
- 30 verminderte Tendenz zur Bildung von Blasen, da bei der Vernetzungsreaktion durch das Vorhandensein von Aldimingruppen – je nach Stöchiometrie – weniger oder gar kein Kohlendioxid gebildet wird.

Des Weiteren zeigt die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung eine relativ schnelle chemische Vernetzung, auch wenn die Zusammensetzung amorph ist und/oder dickschichtig appliziert wurde.

5

Um die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung zu realisieren ist der Zusatz von Silanverbindungen wie insbesondere Mercaptosilanen nicht erforderlich. Da solche Zusätze zudem mit dem Nachteil höherer Gesamtkosten für die Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung verbunden sind, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung einen Anteil an Mercaptosilanen von maximal 1 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 0,1 Gew.-% aufweist. Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen frei von zugesetzten Mercaptosilanen. Die Angabe „Mercaptosilan“ bezeichnet dabei Silane, die die Thiogruppe als Substituent am organischen Rest tragen.

Bei der Anwendung wird die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung zum Verkleben eines Substrats **S1** und eines Substrats **S2** eingesetzt, wobei mindestens eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat mit metallischer Oberfläche ist. Ein solches Verfahren zur Verklebung eines Substrats **S1** oder eines Substrats **S2** umfasst die Schritte

- i) Aufheizen einer Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 auf eine Temperatur zwischen 85 °C und 200 °C, insbesondere zwischen 100 und 170 °C;
- ii) Applikation der aufgeheizten Zusammensetzung auf ein Substrat **S1**;
- iii) Kontaktieren der applizierten Zusammensetzung mit einem zweiten Substrat **S2** innerhalb der Offenzeit, wobei das Substrat **S2** aus dem gleichen oder einem unterschiedlichen Material wie das Substrat **S1** besteht.

An den Schritt iii) schließt sich typischerweise ein Schritt iv) des chemischen Vernetzens der Zusammensetzung mit Feuchtigkeit an. Der Fachmann

versteht, dass je nach verwendetem System, Temperatur und Reaktivität der Zusammensetzung, die Vernetzungsreaktion bereits während der Applikation beginnen kann. Der Hauptteil der Vernetzung findet jedoch nach der Applikation, und somit primär im festen Aggregatzustand des Polyurethan-
5 polymers **P**, bzw. des Klebstoffs, statt.

Die Substrate **S1** und/oder **S2** können bei Bedarf vor dem Applizieren der Zusammensetzung vorbehandelt werden. Derartige Vorbehandlungen umfassen physikalische und/oder chemische Reinigungs- und
10 Aktivierungsverfahren, beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten, Koranabehandlung, Plasmabehandlung, Beflammen, Anätzen oder dergleichen oder Behandeln mit Reinigern oder Lösungsmitteln oder das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer Haftvermittlerlösung oder eines Primers. Für das metallische Substrat ist es jedoch bevorzugt, dass keine
15 Behandlung mit einem Primer oder Haftvermittler vorgenommen wird.

Das Substrat mit metallischer Oberfläche weist insbesondere eine Stahloberfläche und bevorzugt eine Edelstahloberfläche auf. Das zweite Substrat kann hingegen aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt sein,
20 wobei insbesondere Kunststoffe, organische Materialien, wie Leder, Stoffe, Papier, Holz, mit Harz gebundene Holzwerkstoffe, Harz-
Textilkompositwerkstoffe, Glas, Porzellan oder Keramik zu nennen sind. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), Acrylonitril-
Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), SMC (Sheet Moulding Composites),
25 Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), Polyester, Polyoxymethylen (POM), Polyolefine (PO), insbesondere Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) und Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymere (EPDM), bevorzugt mit Plasma, Corona oder Flammen oberflächen-
behandeltes PP oder PE.

30

Bei dem zweiten Substrat kann es sich jedoch auch, wie bei dem ersten Substrat, um ein Substrat mit metallischer Oberfläche, insbesondere um ein

Substrat aus Metall, z.B. aus Stahl, oder Metalllegierungen, die lackiert oder pulverbeschichtet sein können, handeln.

Die Dicke der feuchtigkeitshärtenden Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung beträgt für die Verklebung typischerweise 10 µm oder mehr. Insbesondere liegt die Verklebungsdicke zwischen 10 µm und 2 mm, bevorzugt zwischen 80 µm und 500 µm.

Die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung wird insbesondere in einem industriellen Fertigungsprozess, bevorzugt in einem Fertigungsprozess für Automobile oder Metallsandwichpanelemente, eingesetzt. Aus dem Verklebungsverfahren resultierende Artikel sind insbesondere Artikel der Transportmittel und hier insbesondere der Automobilbranche, aber auch Artikel aus dem Bereich Möbel- und Innenraumelemente.

Beispielhafte Artikel sind u.a. Fussbodenlamine, dekorative oder isolierende Mehrschichtaufbauten, insbesondere für Möbel- und Innenraumelemente wie Türen und Profillummanletungen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, wie vorstehend beschrieben, zum Verkleben von zwei Substraten **S1** und **S2**, wobei mindestens eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat mit metallischer Oberfläche ist. Für diese Verwendung wird die Heißschmelzstoffzusammensetzung, zweckmäßig im verflüssigten Zustand, auf das Substrat **S1** aufgebracht und anschließend innerhalb der Offenzeit mit dem Substrat **S2** in Kontakt gebracht.

Besonders bevorzugte Verwendungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind Verwendungen der bezeichneten Heißschmelzklebstoffe als Kaschierklebstoff oder Montageklebstoff, insbesondere im Industrie und Automobilbereich und für Applikationen in denen eine hohe Alterungsbeständigkeit erforderlich ist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft verklebte Artikel, umfassend ein Substrat **S1** und ein Substrat **S2**, sowie eine zwischen den Substraten **S1** und **S2** angebrachte Schicht einer ausgehärteten Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, wie vorstehend beschrieben, wobei

5 mindestens eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat mit metallischer Oberfläche ist. In den besagten verklebten Artikeln ist zweckmäßig die Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung so auf den Substraten **S1** und **S2** angebracht, dass sie mit der metallischen Oberfläche eines der Substrate in Kontakt ist. Zweckmäßig handelt es sich bei den Substraten **S1** und **S2** jeweils

10 um Substrate mit metallischer Oberfläche, bevorzugt um Stahlsubstrate und insbesondere bevorzugt um Edelstahlsubstrate.

Für bevorzugte Ausführungsformen der Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung gelten die vorstehenden Ausführungen entsprechend.

15

An die Form des verklebten Artikels bestehen keine relevanten Anforderungen, bevorzugte verklebte Artikel weisen jedoch die Form eines Metall-Sandwichpanelements oder eines Automobilteils auf.

20 Die vorgängig beschriebene feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung weist gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen auf. Insbesondere zeichnet sich die erfindungsgemäße Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung durch eine besonders gute Haftung auf Metalloberflächen aus. Zudem ist die erfindungsgemäße

25 Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung lagerstabil und unter den üblichen Applikationsbedingungen, insbesondere bei Temperaturen von 100 bis 170°C, gut verarbeitbar und während einer ausreichend langen Zeit viskositätsstabil. Die erfindungsgemäße Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung härtet zudem mit Feuchtigkeit ohne Geruchsbildung rasch und vollständig aus und bildet

30 dabei keine Blasen, auch wenn die Zusammensetzung in hoher Schichtdicke appliziert wird. Nach der Aushärtung verfügt die Zusammensetzung über eine hohe Endfestigkeit und Wärmestandsfestigkeit sowie eine gute Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Ein wesentlicher Vorteil der beschriebenen

Erfindung ist die besonders günstige Haftung zu Metalloberflächen ohne dass eine vorherige Oberflächenbehandlung mit einem Primer oder Haftvermittler erforderlich ist.

- 5 Die vorliegende Erfindung wird im Weiteren anhand einiger illustrativer Beispiele beschrieben.

Beispiele

10 Beschreibung der Prüfmethoden

Haftung auf Edelstahl

Die Schälfestigkeit wurde gemäß der DIN EN 1939 auf Edelstahl bestimmt.

- 15 Dazu wurde der Klebstoff zunächst für 20 Minuten bei 140°C in einer luftdicht verschlossenen Tube aufgeschmolzen. Der heiße Klebstoff wurde dann mit Hilfe eines Metallrakels in einer Schichtdicke von 500 µm auf ein Silikonpapier, das zuvor auf 150°C erhitzt wurde, aufgetragen. Anschließend wurde der Klebstofffilm von dem Silikonpapier auf ein Segeltuch übertragen und angerollt.
- 20 Das Silikonpapier wurde von der Klebstoffschicht abgezogen. Anschließend wurde der Klebstoff mittels Heißluftpistole bei 100°C reaktiviert, mit einem AFERA-Edelstahlblech verklebt und mit einer 5 kg Rolle angerollt. Die so hergestellten Prüfkörper wurden zum Aushärten bei 55% relativer Luftfeuchte und 23°C im Klimakasten für 14 Tage gelagert. Nach zwei Wochen Aushärtung
- 25 wurde der 180° Schälwert mittels einer Zwickprüfmaschine bestimmt.

Bestimmung der Walzenstabilität

- Die Walzenstabilität wurde mit einer ICO-Walze unter folgenden Bedingungen
- 30 bestimmt:

Die Abluft war eingeschaltet, die Spalteinstellung betrug < 1 mm, die Messung wurde bei Laborklima (d.h. 23°C, ca. 50% relative Luftfeuchtigkeit)

durchgeführt, es wurden ein offenes Reservoir und graphitierte Walzen verwendet, die Temperatur (Ist) betrug ca. 145°C, die Auftragsgeschwindigkeit lag bei 6 m/min und die Rakelgeschwindigkeit bei 0,6 m/min. Die Probenentnahme erfolgte alle 30 Minuten und von den entnommenen Proben wurde die Viskosität mittels Viskosimeter, Spindel 27 bei 130°C bestimmt. Der prozentuale Viskositätsanstieg nach zwei Stunden wurde im Vergleich zur Ausgangsviskosität vor der Lagerung bestimmt.

Herstellung der Dialdimine

10

Aldimin-1 (Ald 1): N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-hexamethylen-1,6-diamin

622 g (2,2 mol) 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal wurden in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Rühren wurden 166,0 g (1 mol) Hexamethylen-1,6-diamin-Lösung (70 Gew.-% in Wasser) zugegeben und anschließend die flüchtigen Bestandteile bei 80°C und 10 mbar Vakuum entfernt. Es wurden 702 g einer fast farblosen Flüssigkeit mit einem Amingehalt von 2,98 mmol N/g, was einem berechneten Äquivalentgewicht pro Aldimino-
gruppe von ca. 336 g/Eq entspricht, erhalten.

20

Aldimin-2 (Ald 2): N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-polyoxypropylendiamin

622 g (2,2 mol) 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal wurden in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Rühren wurden 241 g (ca. 2
5 mol N) Polyoxypropylendiamin mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 240 g/mol (Jeffamine[®] D-230 von Huntsman, Amingehalt 8,29 mmol N/g) zugegeben und anschließend die flüchtigen Bestandteile bei 80°C und 10 mbar Vakuum entfernt. Es wurden 829 g einer fast farblosen Flüssigkeit mit einem Amingehalt von 2,53 mmol N/g, was einem berechneten Äquivalentgewicht pro
10 Aldiminogruppe von ca. 395 g/Eq entspricht, erhalten.

Aldimin-3 (Ald 3): N,N',N''-Tris(2,2-dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-polyoxypropylentriamin

875 g (3,1 mol) 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal wurden in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Rühren wurden 440 g (ca. 2,8
15 mol N) Polyoxypropylentriamin mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (Jeffamine[®] T-403 von Huntsman, Amingehalt 6,40 mmol N/g) zugegeben und anschließend die flüchtigen Bestandteile bei 80°C und 10 mbar Vakuum entfernt. Es wurden 1264 g einer fast farblosen Flüssigkeit mit einem
20 Amingehalt von 2,23 mmol N/g, was einem berechneten Äquivalentgewicht pro Aldiminogruppe von ca. 449 g/Eq entspricht, erhalten.

Aldimin-4 (Ald 4): N-(2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropyliden)-2-(2-aminoethoxy)ethanol

311 g (1,1 mol) 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal wurden in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Rühren wurden 105 g (1 mol)
25 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (Diglycolamine[®] Agent von Huntsman) zugegeben und anschließend die flüchtigen Bestandteile bei 80°C und 10 mbar Vakuum entfernt. Es wurden 378 g einer fast farblosen Flüssigkeit mit einem Amingehalt von 2,58 mmol N/g, was einem berechneten Äquivalentgewicht pro Aldiminogruppe von ca. 388 g/Eq entspricht, erhalten.
30

Verwendete weitere Bestandteile zur Herstellung der Polyurethane:

- Polyester-1:** Dynacoll® 7150, bei Raumtemperatur festes, amorphes Polyesterdiol mit OH-Zahl 42 mg KOH/g (von Evonik)
- 5 **Polyester-2:** Dynacoll® 7230, bei Raumtemperatur flüssiges Polyesterdiol mit OH-Zahl 31 mg KOH/g (von Evonik)
- Polyester-3:** Dynacoll® 7360, bei Raumtemperatur festes, teilkristallines Polyesterdiol mit OH-Zahl 31 mg KOH/g, Erweichungspunkt 63 °C (von Evonik)
- Polyester-4:** Dynacoll® 7380, bei Raumtemperatur festes, kristallines Polyesterdiol mit OH-Zahl 31 mg KOH/g, Erweichungspunkt 77 °C (von Evonik)
- 10 **Polyester-5:** Durez-Ter S 1151-22, bei Raumtemperatur festes Polyesterpolyol mit OH-Zahl 23 mg KOH/g (von Sumimoto Bakelite)
- MDI:** Desmodur® 44 MC L, 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat, Gehalt an freien Isocyanatgruppen 33,6 Gewichts-% (von Bayer)
- 15 **Thermoplastisches PU:** Thermoplastisches Polycaprolacton-Polyurethan Polymer

Herstellung von Heißschmelzklebstoffen:

- 20 **Heißschmelzklebstoff 1 bis 10, sowie C1 bis C4, Ref 1 und Ref 2**
- Die in der Tabelle 1 und 2 angegebenen Inhaltsstoffe wurden mit Ausnahme von MDI und Aldimin aufgeheizt und vermischt und während 2h bei 120 °C am Vakuum getrocknet und entgast. Die so erhaltene Mischung wurde mit MDI versetzt und während 2h bei 130 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend
- 25 wurde das Aldimin gemäß Tabelle 1 bzw. 2 eingemischt und die Mischung abgekühlt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt. Der erhaltene Heißschmelzklebstoff war bei Raumtemperatur fest.

- Die genauen Zusammensetzungen sowie die Untersuchungsergebnisse der
- 30 Bestimmung der Schälwerte und des Viskositätsanstiegs sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

	Ref. 1	1	2	3	4	5	6	7	C 1	C 2
Inhaltsstoffe										
Ald 1		7,3	4,86	1,7	4,73					
Ald 2						7,2	5,0	1,7		
Ald 3									5,6	
Ald 4										5,0
Polycarbonatpolyester					19,2					
Polyester 5 (flüssig)	20,46	18,97	19,5	20,1		19,0	19,43	20,11	19,32	19,4
Polyester 1 (amorph)	23,5	21,8	22,4	23,1	21,9	21,8	22,3	23,1	22,2	22,3
Polyester 3 (kristallin)	37,0	34,3	35,2	36,0	34,5	34,3	35,2	36,4	35,0	35,2
Thermoplastisches PU	6,1	5,7	5,8	6,5	5,7	5,7	5,8	6,0	5,8	5,8
Katalysator	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MDI	12,92	11,93	12,25	12,62	13,92	11,99	12,27	12,7	12,15	12,23
NCO-Gehalt ohne latenten Härter	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %	2,3 %
Molmenge NCO [mmol]		50,8	52,1	53,8	52,1	50,8	52	53,8	51,7	52,0
Molmenge Aldimin [mmol]		18,5	12,3	4,3	12,0	21,4	14,9	5,1	12,5	12,9
Verh. Aldimin/NCO		0,364	0,236	0,08	0,23	0,422	0,286	0,094	0,241	0,247
Eigenschaften										
Schälwert [N/25 mm]	22,6	77,4	74,3	41,3	85,6	42	39	25,5	174,6	8,6
Viskositätsanstieg [%]	200	>1000	350	250	350	>1000	350	300	n.m.	-

n.m. = nicht messbar

Tabelle 2

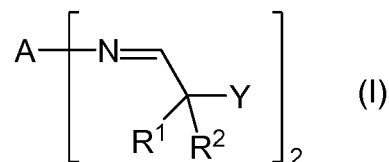
	Ref. 2	8	9	10	C3	C4
Inhaltsstoffe						
Ald 2		6,4	5,1	1,8		
Ald 3					5,6	
Ald 4						5,1
Polyester 2 (flüssig)	23,6	22,0	22,4	23,1	22,3	22,2
Polyester 3 (kristallin)	33,0	30,9	31,3	32,4	31,2	31,1
Thermoplastisches PU	14,1	13,2	13,4	13,9	13,4	13,3
Polyester 4 (kristallin)	14,1	13,2	13,3	13,9	13,4	13,3
Thermoplast (EVA)	4,7	4,5	4,5	4,6	4,5	4,5
MDI	10,46	9,8	9,9	10,3	9,9	9,9
NCO-Gehalt ohne latenten Härter	1,8 %	1,8 %	1,8 %	1,8 %	1,8 %	1,8 %
Molmenge NCO [mmol]	43,2	40,1	40,6	42,1	40,5	40,4
Molmenge Aldimin [mmol]	-	16,2	12,9	4,6	12,4	13,1
Verh. Aldimin/NCO	-	0,47	0,37	0,13	0,31	0,36
Eigenschaften						
Schälwert [N/25 mm]	68	105	100	85	153	12,6
Viskositätsanstieg [%]	300	>1000	400	350	n.m.	-

n.m. = nicht messbar

- Aus den Tabellen ergibt sich, dass der Zusatz von Dialdiminen zu einer vorteilhaften Balance aus guter Haftung auf Edelstahl einerseits und verhältnismäßig geringem Viskositätsanstieg (bis 500%) andererseits führt. Bei der Verwendung von Trialdiminen wurde hingegen ein starker
- 5 Viskositätsanstieg festgestellt. Bei Monoaldiminen konnte keine ausreichende Haftung auf den Metallsubstraten festgestellt werden.

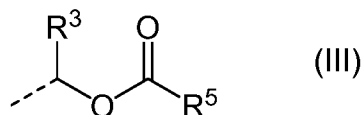
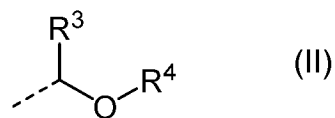
Patentansprüche

- 5 1. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung umfassend
- a) mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanpolymer **P**, das aus mindestens einem Polyisocyanat und einem Polyolgemisch umfassend ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyesterpolyol und ein
- 10 festes kristallines Polyesterpolyol hergestellt wird,
- b) mindestens ein Dialdimin der Formel (I),



wobei

- A für einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ungesättigte Anteile und gegebenenfalls Ether-Sauerstoff oder tertiären Amin-Stickstoff enthält, steht,
- 15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils für einen linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, oder zusammen für einen linearen oder verzweigten Alkylen-Rest mit 4 bis 12 C-Atomen,
- 20 welcher Teil eines 5 bis 8-gliedrigen Ring ist, stehen, und
- Y für einen Rest der Formel (II) oder (III) steht,



wobei

R^3 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen Alkyl- oder Arylalkyl- oder Alkoxycarbonyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

R^4 für einen einwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht,

R^5 für einen Wasserstoff-Rest oder für einen einwertigen

5 Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Sauerstoff in Form von Ether-, Carbonyl- oder Estergruppen enthält, steht, und

c) gegebenenfalls mindestens eine niedermolekulare Carbon- oder Sulfonsäure.

10

2. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolgemisch zur Herstellung des mindestens einen Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer P zusätzlich ein bei Raumtemperatur festes, amorphes Polyesterpolyol umfasst.

15

3. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A im Dialdimin der Formel (I) für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest steht, der Ether-Sauerstoffe enthalten kann.

20

4. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolgemisch zur Herstellung des mindestens einen Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers **P** 10 bis 75 Gew.-% und bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% an flüssigem Polyesterpolyol umfasst.

25

5. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolgemisch zur Herstellung des mindestens einen Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers **P** 10 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% an flüssigem Polyesterpolyol umfasst.

30

6. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Polyesterpolyol im Polyolgemisch zur Herstellung des mindestens einen Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers ein Polycarbonatpolyesterpolyol ist.
7. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Aldimingruppen aus dem Dialdimin der Formel (I) zu den Isocyanatgruppen aus dem Polyurethanpolymer **P** im Bereich von 0,05:1 bis 0,7:1, bevorzugt im Bereich von 0,1:1 bis 0,4:1 liegt.
8. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens nicht reaktives thermoplastisches Polymer enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Copolymeren von Olefinen und Vinylestern und/oder (Meth)acrylaten, und Polyurethanen.
9. Feuchtigkeitshärtende Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Füllstoffen, Katalysatoren für die Isocyanatreaktion, Weichmachern, Haftvermittlern, UV-Absorptionsmitteln, UV- und Wärmestabilisatoren, optischen Aufhellern, Pigmenten, Farbstoffen und Trocknungsmitteln enthält.
10. Verfahren zum Verkleben von Substraten **S1** und **S2** umfassend die Schritte
- Aufheizen einer Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 auf eine Temperatur zwischen 85°C und 200°C, insbesondere zwischen 100 und 170°C;
 - Applikation der aufgeheizten Zusammensetzung auf ein Substrat **S1**;

- iii) Kontaktieren der applizierten Zusammensetzung mit einem
zweite Substrat **S2** innerhalb der Offenzeit;
wobei das zweite Substrat **S2** aus dem gleichen oder einem
unterschiedlichen Material wie das Substrat **S1** besteht und mindestens
5 eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat mit metallischer Oberfläche
ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das
Substrat mit metallischer Oberfläche eine Stahloberfläche, bevorzugt
10 eine Edelstahloberfläche aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass
das Substrat mit metallischer Oberfläche vor der Applikation der
aufgeheizten Zusammensetzung in ii) nicht mit einem Primer oder
15 Haftvermittler behandelt wurde.
13. Verwendung einer Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Verkleben von zwei Substraten **S1**
und **S2**, wobei mindestens eines der Substrate **S1** und **S2** ein Substrat
20 mit metallischer Oberfläche ist, wobei die Heißschmelzklebstoff-
Zusammensetzung im verflüssigten Zustand auf das Substrat **S1**
aufgebracht und anschließend innerhalb der Offenzeit mit dem Substrat
S2 in Kontakt gebracht wird.
- 25 14. Verklebter Artikel umfassend ein Substrat **S1** und ein Substrat **S2**, sowie
eine zwischen den Substraten **S1** und **S2** angebrachte Schicht einer
ausgehärteten Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 9, wobei mindestens eines der Substrate **S1** und
S2 ein Substrat mit metallischer Oberfläche ist.
- 30 15. Verklebter Artikel gemäß Anspruch 14, der in als Metall-Sandwich Panel
Element oder Automobilteil vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/12 C08G18/32 C09J175/06 C08G18/42 ADD.		
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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/171200 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 21 November 2013 (2013-11-21) cited in the application examples 1-3	1-15
A	----- WO 2007/036575 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; BURCKHARDT URS [CH]; PASCHKOWSKI KAI [DE]; LI) 5 April 2007 (2007-04-05) cited in the application example 1 -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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 27 September 2016		Date of mailing of the international search report 19/10/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013171200 A1	21-11-2013	EP 2664637 A1	20-11-2013
		WO 2013171200 A1	21-11-2013

WO 2007036575 A1	05-04-2007	AT 486900 T	15-11-2010
		BR PI0616635 A2	28-06-2011
		BR PI0616775 A2	28-06-2011
		CA 2628327 A1	05-04-2007
		CA 2628329 A1	05-04-2007
		CN 101309946 A	19-11-2008
		CN 101309947 A	19-11-2008
		DK 1937741 T3	07-02-2011
		EP 1770107 A1	04-04-2007
		EP 1937740 A1	02-07-2008
		EP 1937741 A1	02-07-2008
		ES 2355273 T3	24-03-2011
		JP 5193047 B2	08-05-2013
		JP 5197370 B2	15-05-2013
		JP 2009510205 A	12-03-2009
		JP 2009510206 A	12-03-2009
		KR 20080055978 A	19-06-2008
		KR 20080063814 A	07-07-2008
		US 2008251204 A1	16-10-2008
		US 2009159204 A1	25-06-2009
		WO 2007036574 A1	05-04-2007
		WO 2007036575 A1	05-04-2007
		ZA 200803687 B	29-04-2009
		ZA 200803689 B	25-03-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/12 C08G18/32 C09J175/06 C08G18/42
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/171200 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 21. November 2013 (2013-11-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3	1-15
A	WO 2007/036575 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; BURCKHARDT URS [CH]; PASCHKOWSKI KAI [DE]; LI) 5. April 2007 (2007-04-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-15



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

27. September 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, Sandra

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066473

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2013171200	A1	21-11-2013	EP	2664637	A1		20-11-2013	
			WO	2013171200	A1		21-11-2013	

WO 2007036575	A1	05-04-2007	AT	486900	T		15-11-2010	
			BR	PI0616635	A2		28-06-2011	
			BR	PI0616775	A2		28-06-2011	
			CA	2628327	A1		05-04-2007	
			CA	2628329	A1		05-04-2007	
			CN	101309946	A		19-11-2008	
			CN	101309947	A		19-11-2008	
			DK	1937741	T3		07-02-2011	
			EP	1770107	A1		04-04-2007	
			EP	1937740	A1		02-07-2008	
			EP	1937741	A1		02-07-2008	
			ES	2355273	T3		24-03-2011	
			JP	5193047	B2		08-05-2013	
			JP	5197370	B2		15-05-2013	
			JP	2009510205	A		12-03-2009	
			JP	2009510206	A		12-03-2009	
			KR	20080055978	A		19-06-2008	
			KR	20080063814	A		07-07-2008	
			US	2008251204	A1		16-10-2008	
			US	2009159204	A1		25-06-2009	
			WO	2007036574	A1		05-04-2007	
			WO	2007036575	A1		05-04-2007	
			ZA	200803687	B		29-04-2009	
			ZA	200803689	B		25-03-2009	
