

(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. Januar 2008 (17.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/006733 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 175/06 (2006.01) **C08K 5/5435** (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/056666

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Juli 2007 (03.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06117069.2 12. Juli 2006 (12.07.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUMACHER,**
Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433
Neustadt (DE). **HARTZ, Oliver** [DE/DE]; Ruppertsberger
Str. 11, 67117 Limburgerhof (DE). **BURGHARDT,**
Andre [DE/DE]; Flurstr. 27, 55758 Dickesbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; Gvx/b - C 6, 67056 Ludwigshafen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, 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, 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, LV, MC,
MT, 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).

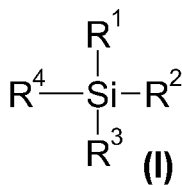
Veröffentlicht:

— 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 ADHESIVE WITH A SILANE COMPOUND AS AN ADDITIVE

(54) Bezeichnung: POLYURETHAN-KLEBSTOFF MIT SILANVERBINDUNG ALS ADDITIV



(57) Abstract: A watery adhesive contains one polyurethane and one silane of formula (I), wherein R^1 to R^4 independently of each other denote an organic moiety, provided that at least two of the groups R^1 to R^4 denote a hydroxy or alkoxy group.

(57) Zusammenfassung: Wässriger Klebstoff, enthaltend ein Polyurethan und ein Silan der Formel (I) worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Gruppen R^1 bis R^4 für eine Hydroxy oder Alkoxygruppe stehen.

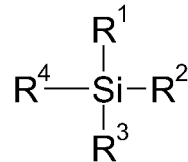


WO 2008/006733 A1

Polyurethan-klebstoff mit Silanverbindung als Additiv

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft einen wässrigen Klebstoff, der ein Polyurethan und ein Silan der Formel



- 10 worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Hydroxy oder Alkoxygruppe stehen, enthält.

- 15 Wässrige Polyurethandispersionen werden als Klebstoffe, insbesondere auch als Kaschierklebstoffe, z. B. in der Automobil- oder Möbelindustrie verwendet.

- 20 Für derartige technische Kaschierungen ist insbesondere eine hohe Wärmestandfestigkeit von Bedeutung, die Verklebung soll auch bei hohen Temperaturen über eine möglichst lange Zeit ihre Festigkeit behalten.

- Für technische Kaschierungen werden z. B. Polyurethane mit Carbodiimidgruppen oder Polyurethandispersionen, welche Carbodiimide als Additiv enthalten, verwendet, wie in WO 2005/05565 beschrieben ist.

- 25 Polyurethane, die an das Polyurethangerüst gebundene Alkoxysilangruppen enthalten, sind z. B. in der EP-A 163 214 oder EP-A 315 006 beschrieben; DE-A 42 15 648 betrifft die Verwendung von derartigen Polyurethanen mit Alkoxysilangruppen als Kontaktklebstoff.

- 30 Wässrige Klebstoffe, welche Silane als Additive enthalten, sind aus EP-A 1 479 744 bekannt. Der Klebstoff enthält jedoch kein Polyurethan sondern ein Polyacrylat als Bindemittel.

- 35 Aufgabe der Erfindung war, die anwendungstechnischen Eigenschaften von Polyurethandispersionen für die technische Kaschierung weiter zu verbessern; insbesondere soll die Wärmestandfestigkeit möglichst gut sein. Die Klebstoffe sollen lagerstabil und möglichst einfach herstellbar sein.

- 40 Dem gemäß wurde der oben definierte wässrige Klebstoff gefunden.

Zum Polyurethan

Der wässrige Klebstoff enthält ein Polyurethan als Bindemittel.

- 5 In Betracht kommt vorzugsweise ein Polyurethan, das überwiegend aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, und, als Reaktionspartner, Polyesterdiolen, Polyetherdiolen oder deren Gemische aufgebaut ist.

- 10 Vorzugsweise ist das Polyurethan zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus Diisocyanaten, Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen aufgebaut.

- 15 Bevorzugt enthält das Polyurethan Polyesterdiole in einer Menge von mehr als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 30 Gew. %, insbesondere größer 40 Gew. % oder größer 50 Gew. %, ganz besonders bevorzugt größer 60 Gew. %, bezogen auf das Polyurethan.

- 20 Insbesondere werden Polyesterdiole als Aufbaukomponenten verwendet, falls Polyesterdiole im Gemisch mit Polyetherdiolen verwendet werden, handelt es sich vorzugsweise bei mindestens 50 mol %, besonders bevorzugt bei mindestens 80 mol %, ganz besonders bevorzugt bei 100 mol % des Gemischs von Polyester- und Polyetherdiolen um Polyesterdiole.

- 25 Vorzugsweise hat das Polyurethan einen Schmelzpunkt größer 30 °C, insbesondere größer 40 °C, besonders bevorzugt größer 50 °C oder auch größer 60 oder größer 70 °C; im allgemeinen ist der Schmelzpunkt nicht größer als 150 °C, insbesondere nicht größer als 100 °C. Der Schmelzpunkt liegt daher insbesondere in einem Bereich von 30 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 40 bis 150, und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 100 °C und insbesondere von 50 bis 80 °C.

- 30 Das Polyurethan hat vorzugsweise eine Schmelzenthalpie von mehr als 20 J/g.

- Die Messung des Schmelzpunktes und der Schmelzenthalpie erfolgt dabei nach der Methode der Differential Scanning Calorimetry.

- 35 Die Messung erfolgt an Polyurethanfilmen einer Dicke von 200 µm, die vor der Messung in einem Umluft-Trockenschrank bei 40 °C 72 Stunden getrocknet wurden. Zur Vorbereitung der Messung werden ca. 13 mg des Polyurethans in Pfännchen gefüllt. Die Pfännchen werden verschlossen, die Proben auf 120 °C aufgeheizt, mit 20 K/min abgekühlt und 20 Stunden bei 20 °C getempert. Die so vorbereiteten Proben werden
40 nach der DSC-Methode nach DIN 53765 vermessen, wobei die Probe mit 20 K/min

aufgeheizt wird. Als Schmelztemperatur wird die Peaktemperatur gemäß DIN 53765 ausgewertet, die Schmelzenthalpie wird wie in Bild 4 der DIN 53765 ermittelt.

Insgesamt ist das Polyurethan vorzugsweise aufgebaut aus:

- 5
- a) Diisocyanaten,
 - b) Diolen, von denen
- 10
- b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
 - b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 15
- c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
- 20
- d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
- 25
- e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- 30

Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylen-diisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das

35

40

cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

5

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

10

15

Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretdiongruppen tragen.

20

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diole (b) vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molgewicht M_n . M_n ergibt sich durch Bestimmung der Anzahl der Endgruppen (OH-Zahl).

25

Bei den Diolen (b1) kann es sich um Polyesterpolyole handeln, die z. B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

30

35

40

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Ferner kommen gegebenenfalls auch Polycarbonat-Diole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Gegebenenfalls können auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis mitverwendet werden, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleneinheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Polyetherdiole sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt sind Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Unter b1) fallen nur Polyetherdiole, die zu weniger als 20 Gew.-% aus Ethylenoxid bestehen. Polyetherdiole mit mindestens 20 Gew.-% sind hydrophile Polyetherdiole, welche zu Monomeren c) zählen.

- 5 Gegebenenfalls können auch Polyhydroxyolefine mitverwendet werden, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B. α , ω -Dihydroxypolybutadien, α , ω -Dihydroxypolymethacrylester oder α , ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 622 378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 30 mol % , besonders bevorzugt bei mindestens 70 mol % der Diole b1) um Polyesterdiole. Besonders bevorzugt werden als Diole b1) ausschließlich Polyesterdiole verwendet.
- 15 Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.
- 20 Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.
- 25 Als Diole b2) kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und
- 30 Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.
- 35 Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Monomeren (b2) 0,1 : 1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.
- 40 Um die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, enthalten die Polyurethane vorzugsweise von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedene Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocya-

natgruppen reaktive Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen lässt, tragen, als Aufbaukomponente. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen. Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, dass die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind Polyethylenoxid-diole mit mindestens 20 Gew.-% Ethylenoxid, Polyethylenoxidmonoole sowie die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die eine endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US-A 3,905,929 und US-A 3,920,598 angegeben.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

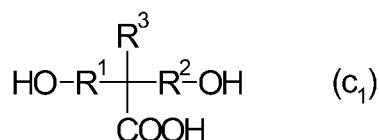
Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen oder tertiäre Aminogruppen.

(Potentiell) ionische Monomere (c) sind z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S.311-313 und beispielsweise in der DE-A 1 495 745 ausführlich beschrieben.

Als (potentiell) kationische Monomere (c) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z. B. Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze überführt.

Als Monomere mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3,412,054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (c₁)



in welcher R¹ und R² für eine C₁- bis C₄-Alkandiyl-(Einheit) und R³ für eine C₁- bis C₄-Alkyl-(Einheit) steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxyverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich.

Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Diole (b1) geeignet.

- 5 Als Monomere (c) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β -Alanin oder die in der DE-A 20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β -ungesättigte Carbon- oder Sulfonsäuren in Betracht.

- 10 Solche Verbindungen gehorchen beispielsweise der Formel (c2)



in der

- 15 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für eine C_1 - bis C_6 -Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen

und X für COOH oder SO_3H stehen.

- 20 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (c2) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.

- 25 Weiterhin besonders bevorzugt sind die Addukte der oben genannten aliphatischen diprimären Diamine an 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wie sie z. B. in der DE-B 1 954 090 beschrieben sind.

- 30 Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Neutralisierungsmittel sind z. B. Ammoniak, NaOH, Triethanolamin (TEA) Triisopropylamin (TIPA) oder Morpholin, bze dessen Derivate. Besonders bevorzugt liegen die Sulfonat- oder Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

- 35 Das Polyurethan enthält vorzugsweise anionische Gruppen, insbesondere Sulfonatgruppen und besonders bevorzugt Carboxylatgruppen.

- 40 Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-phenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären

Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

- 5 Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

- 10 Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

- 15 Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersio-
nen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht ge-
wünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, dass man Prepolymere mit Isocy-
anatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zu-
gabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen
20 kettenverlängert oder vernetzt.

- Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichts-
bereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindes-
tens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären
25 Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diamino-
propane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-
3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydra-
zin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-
30 aminomethyloctan.

- Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimi-
ne (siehe z. B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z. B. die US-A 4,269,748) oder Amin-
salze (s. US-A 4,292,226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise
35 in der US-A 4,192,937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die
Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepo-
lymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Poly-
amine werden diese im allgemeinen mit den Prepolymeren in Abwesenheit von Wasser
vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem
40 Teil des Dispersionswassers vermischt, so dass hydrolytisch die entsprechenden Poly-
amine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin (IPDA) und Diethylentriamin (DETA).

Die Polyurethane enthalten bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 4 bis 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (d) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (d).

Für den gleichen Zweck können auch als Monomere (d) höher als zweiwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethylen-diisocyanats.

Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprä- und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-a,a-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie des arithmetischen Mittels der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

A der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

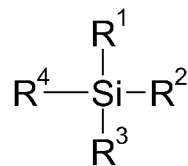
Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des Polyurethans erfolgt vorzugsweise bei Reaktionstemperaturen von bis zu 180 °C, bevorzugt bis zu 150 °C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck.

- 5 Die Herstellung von Polyurethanen, bzw. von wässrigen Polyurethandispersionen ist dem Fachmann bekannt.

Die Polyurethane liegen vorzugsweise als wässrige Dispersion vor und werden in dieser Form verwendet.

- 10 Zum Silan

Das Silan hat die Formel



- 15

worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe stehen.

- 20 Vorzugsweise stehen zwei oder drei, besonders bevorzugt drei der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Hydroxygruppe oder eine Alkoxygruppe. Im allgemeinen handelt es sich um Alkoxygruppen, bei der späteren Verwendung hydrolisieren die Alkoxygruppen dann zu Hydroxygruppen, die dann weiter reagieren, bzw. vernetzen.

- 25 Insbesondere handelt es sich um eine C₁ bis C₉ -, vorzugsweise um eine C₁ bis C₆ -, besonders bevorzugt um eine C₁ bis C₃ Alkoxygruppe, ganz besonders bevorzugt handelt es sich um eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, insbesondere um eine Methoxygruppe.

- 30 Die übrigen Gruppen R¹ bis R⁴ stehen für einen beliebigen organischen Rest, dessen Molgewicht im allgemeinen kleiner 500 g/mol, insbesondere kleiner 200 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 150 bzw. kleiner 100 g/mol ist.

- 35 Bei den übrigen Gruppen R¹ bis R⁴ kann es sich z. B. um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppen oder Kohlenwasserstoffgruppen mit sowohl aliphatischen, auch cycloaliphatischen, als auch aromatischen Bestandteilen handeln.

In einer besonderen Ausführungsform steht mindestens eine der übrigen Gruppen R¹ bis R⁴ für einen organischen Rest, der mindestens eine funktionelle Gruppe, ausge-

wählt aus einer primären oder sekundären Aminogruppe, einer Säuregruppe, Säureanhydridgruppe, Carbamatgruppe, Hydroxylgruppe, Isocyanatgruppe oder einer Epoxygruppe, enthält.

- 5 Als funktionelle Gruppe besonders bevorzugt sind die primäre oder sekundäre Aminogruppe, Epoxygruppe, insbesondere Glycidylgruppe, oder die Carbamatgruppe. Besonders bevorzugt ist die Epoxygruppe, insbesondere Glycidylgruppe.
Die übrigen Gruppen R^1 bis R^4 können auch mehrere funktionelle Gruppen enthalten, z. B. zwei primäre Aminogruppen, zwei sekundäre Aminogruppen oder eine primäre
10 und eine sekundäre Aminogruppe.

- Bei bevorzugten Silane stehen drei der Reste R^1 bis R^4 für eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe (vorzugsweise Alkoxygruppe, siehe oben) und der eine übrige Rest für einen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe. Ebenfalls bevorzugt sind
15 Silane, bei denen zwei der Reste R^1 bis R^4 für eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe (vorzugsweise Alkoxygruppe, siehe oben) und die beiden übrigen Reste jeweils für einen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe stehen.
Geeignete Silane sind insbesondere niedermolekular und haben ein Molgewicht unter 5000, insbesondere unter 2000, besonders bevorzugt unter 1000 und ganz besonders
20 bevorzugt unter 500 g/mol; das Molgewicht liegt im allgemeinen oberhalb 50 insbesondere oberhalb 100, bzw. 150 g/mol.

Als Silane Betracht kommen beispielsweise

- 25 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan

3-Glycidoxypropyltriethoxysilan

- 30 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan

3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid

N-Trimethoxysilylmethyl-O-methyl-carbamat

- 35 Der Gehalt der Silane in dem wässrigen Klebstoff beträgt im allgemeinen mehr als 1, insbesondere mehr als 2, besonders bevorzugt mehr als 5 Gew. Teile auf 100 Gew. Teile Polyurethan, der Gehalt der Silane beträgt im allgemeinen maximal 30 Gew.teile, insbesondere maximal 20 Gew.Teile, besonders bevorzugt maximal 15 Gew. Teile auf 100 Gew.-Teile Polyurethan.

Zu weiteren Bestandteilen des wässrigen Klebstoffs

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist ein wässriger Klebstoff.

- 5 Ein Hauptbestandteil des Klebstoffs ist das Polyurethan als Bindemittel. Der Klebstoff besteht vorzugsweise zu mindestens 20 Gew. %, besonders bevorzugt zu mindestens 30 Gew. %, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew. % und insbesondere zu mindestens 50 Gew. %, bzw. zu mindestens 70 Gew. % aus dem Polyurethan, bezogen auf den Feststoffgehalt, d. h. ohne Wasser oder sonstige bei 21 °C, 1 bar flüssige Lösemittel).

- 15 Der Klebstoff kann allein aus dem Polyurethan und dem Silan bestehen, abgesehen von Wasser oder sonstigen Lösemitteln, die bei der Trocknung entweichen; er kann aber auch weitere Zusatzstoffe enthalten, z. B. weitere Bindemittel, Füllstoffe, Verdicker, Benetzungshilfsmittel, Entschäumer, Vernetzer. Weitere Zusatzstoffe können in einfacher Weise zum Polyurethan, bzw. zur wässrigen Dispersion des Polyurethan gegeben werden.

- 20 Als weitere Bindemittel, die im Gemisch mit dem Polyurethan verwendet werden können, kommen insbesondere radikalisch polymerisierte Polymere, vorzugsweise in Form ihrer wässrigen Dispersionen in Betracht.

- 25 Derartige Polymere bestehen vorzugsweise zu mindestens 60 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren. Als Polymere insbesondere zu erwähnen sind solche, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C₁-C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut sind (kurz Polyacrylate) oder solche, die zu mehr als 60 Gew. %, z. B. auch zu 100 Gew. % aus Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, und Ethylen bestehen (Vinylacetat/Ethylen Copolymer). Wässrige Dispersionen aus Copolymeren bestehend aus 15-25 Gew. % Ethylen und 75-85 Gew. % Vinylacetat sind als Abmischkomponente besonders bevorzugt.

- 35 In einer besonderen Ausführungsform enthält der Klebstoff neben dem Polyurethan kein weiteres Bindemittel.

- 40 Bei den weiteren Bestandteilen des Klebstoffs kann es sich z. B. auch um weitere Vernetzer handeln.

In Betracht kommen z. B. chemisch blockierte Isocyanate, verkapselte Isocyanate, verkapselte Uretidione, Biurete oder Allophanate oder Verbindungen mit Carbodii- midgruppen.

- 5 Der zusätzliche Vernetzer kann an das Polyurethan gebunden sein, es kann sich aber auch um eine Verbindung handeln, die im Polyurethan gelöst oder verteilt ist.

Der Klebstoff benötigt zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften keine weiteren Vernetzer, vorzugsweise enthält der Klebstoff daher auch keine weiteren Vernetzer.

10

Der Feststoffgehalt (alle Bestandteile außer Wasser oder sonstige bei 21 °C, 1 bar flüssige Lösemittel) liegt vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%.

Zur Verwendung

15

Der erfindungsgemäße Klebstoff kann als einkomponentiger (1K) oder zweikomponentiger (2K) Klebstoff verwendet werden. Bei einem 2K Klebstoff wird vor der Verwendung noch ein weiterer Zusatzstoff, im allgemeinen ein Vernetzer, z. B. eine Isocyanat- oder Azirdinverbindung oder im vorliegenden Fall das Silan zugesetzt. Ein 1K Klebstoff

20 enthält bereits den Vernetzer, bzw benötigt keine weiteren Zusatzstoffe oder Vernetzer.

Der erfindungsgemäße Klebstoff als 1K oder 2 K Klebstoff.

25

Besonders geeignet ist der erfindungsgemäße Klebstoff als Kaschierklebstoff, d. h. zur dauerhaften Verklebung großflächiger Substrate. Die großflächigen Substrate sind insbesondere ausgewählt aus Polymerfolien, Papier, Metallfolien oder Holzfurnier, Faser- vliesen aus natürlichen oder synthetischen Fasern; sie werden miteinander oder mit sonstigen Formteilen, z. B. Formteile aus Holz oder Kunststoff, verklebt.

30

Besonders bevorzugt sind Polymerfolien, z. B. Folien aus Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, aus Polyacetat, insbesondere auch geschäumte PVC-Folien und geschäumte thermoplastische Polyolefinfolien (TPO).

35

Bei den Formteilen kann es sich auch um Formteile handeln, welche aus synthetischen oder natürlichen Fasern oder Spänen aufgebaut sind, die durch ein Bindemittel zu einem Formteil gebunden sind; insbesondere sind auch Formteile aus Kunststoff, z. B. ABS, geeignet. Die Formteile können eine beliebige Form haben.

40

Die zu verklebenden Substrat oder Formteile können vorbehandelt sein, z. B. können sie mit Haftvermittlern beschichtet sein.

Die Beschichtung der Substrate oder Formteile mit dem Klebstoff kann nach üblichen Auftragsverfahren erfolgen. Nach der Beschichtung erfolgt eine Trocknung, vorzugsweise bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis zu 80 °C, um Wasser oder sonstige Lösemittel zu entfernen.

5

Die aufgebrachte Klebstoffmenge beträgt vorzugsweise 0,5 bis 100 g/m², besonders bevorzugt 2 bis 80 g/m², ganz besonders bevorzugt 10 bis 70 g/m².

Vorzugsweise wird entweder nur ein zu verklebendes Substrat (Folie) oder nur das Formteil einseitig beschichtet; es kommt jedoch auch eine Beschichtung beider zu verklebender Substrate (beidseitige Beschichtung), bzw. von Substrat und Formteil kommt in Betracht.

Bei Verwendung von 1K-Klebstoffen kann das mit Klebstoff beschichtete Substrat oder Formteil gelagert werden; flexible Substrate können z. B. auf Rollen aufgewickelt werden.

15

Bei Verwendung eines 2K-Klebstoffs kann entsprechend verfahren werden, bevorzugt wird jedoch das Formteil beschichtet und nicht die Folie; nach einer kurzen Lagerzeit (wenige Stunden) sollte die Folie aufkaschiert werden.

20

Zur Verklebung werden die zu verklebenden Teile zusammengefügt. Der Klebstoff wird dann thermisch aktiviert. Die Temperatur in der Klebstoffschicht beträgt vorzugsweise 20 bis 200 °C, besonders bevorzugt 30 bis 180 °C.

Die Verklebung erfolgt vorzugsweise unter Druck, dazu können z. B. die zu verklebenden Teile mit einem Druck von 0,005 bis 5 N/mm² zusammengepresst werden.

25

Die erhaltenen Verbunde zeichnen sich durch hohe mechanische Festigkeit auch bei erhöhten Temperaturen (Wärmestandfestigkeit) oder unter sich stark ändernden Klimabedingungen (Klimabeständigkeit) aus.

30

Besondere Bedeutung hat das erfindungsgemäße Verfahren in der Auto-, Möbel oder Schuhinsustrie, z. B. bei der Verklebung von flexiblen Substraten auf Autoinnenteilen, wie Amaturen Bretter, Türinnenverkleidungen und Hutablagen oder zur Herstellung von folienbeschichteten Möbeln, z. B. Küchenfronten, oder Verklebung von Schuhtteilen miteinander.

35

Beispiele

40 Einsatzstoffe:

Silane:

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, erhältlich als Geniosil® GF 80 von der Firma Wacker-Chemie GmbH.

- 5 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, erhältlich als Geniosil® GF 82 von der Firma Wacker-Chemie GmbH.

Andere Vernetzer (zum Vergleich):

- 10 Basonat® F 200 WD , ein selbst emulgierendes Isocyanat welches von der BASF AG für die Vernetzung von wässrigen Dispersionen vermarktet wird.

Polyurethandispersion:

- 15 Luphen® D 200 A, eine wässrige Dispersion eines Polyesterpolyurethans, welche von BASF für die technische Kaschierungen vermarktete wird.

Herstellung der Klebstoffe

- 20 12,5 Gew.Teile des Vernetzers (fest, ohne Wasser, Lösemittel) auf 100 Gew. Polyurethan (fest, ohne Wasser) wurden in die Polyurethandispersion Luphen D 200 A eingerührt.

Prüfung Technische Kaschierung Möbel:

- 25 38-40 g /m² (fest) des Klebstoffes wurden auf ein Faserformteil mit dreidimensionaler Oberfläche, wie es zur Herstellung von Möbelformteilen verwendet wird, aufgesprüht und getrocknet. In einer handelsüblichen Vakuum-Tiefzieh-Pressen (Bürkle Thermoformer) wurde eine PVC-Folie (Roxan Typ 5371744 Buche Taunus) zukaschiert. Die Kaschierung erfolgte bei einer Heizplatten-Temperatur von 121 °C, und einem Druck von 4,5 bar; der Druck wurde während 45 Sekunden aufrecht erhalten. Die Vakuumzeit betrug etwa 6 s.

Das erhaltene Formteil ist bis zum Rand mit der Folie kaschiert.

- 35 Die Kaschierung aus Formteil und Folie wurde zunächst 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Danach erfolgte eine Lagerung bei 75 °C bis 90 °C, wobei die Lagerungstemperatur jede Stunde um 5 °C erhöht wurde, beginnend bei 75°C.
- 40 Nach jeder Stunde wurde an den Rändern des Formteils ausgemessen, ob und wie weit die kaschierte Folie geschrumpft ist, d. h. wie viel mm sich der Folienrand vom Rand des Formteils in Richtung Mitte des Prüfkörpers bewegt hat. Je geringer dieser Wert ist, um so besser ist die Wärmestandfestigkeit.

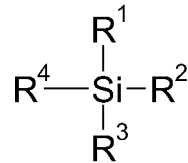
Tabelle: Schrumpfung der Folie in Millimeter

Vernetzer	75°C	80°C	85°C	90°C
ohne	1	2	2	3
Basonat F 200 WD	0,3	0,4	0,6	0,7
Silan 1	0,4	0,5	0,6	0,7
Silan 2	0,5	0,7	0,8	0,8

Die Tabelle zeigt, dass die mit den Silanen erreichten Ergebnisse zu denen mit Isocyanat-Vernetzern vergleichbar sind.

Patentansprüche

1. Wässriger Klebstoff, enthaltend ein Polyurethan und ein Silan der Formel



5

worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für einen organischen Rest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Hydroxy oder Alkoxygruppe stehen.

10

2. Wässriger Klebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder drei der Gruppen R¹ bis R⁴ für eine Alkoxygruppe stehen.
3. Wässriger Klebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der übrigen Gruppen R¹ bis R⁴ für einen organischen Rest steht, der mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus einer primären oder sekundären Aminogruppe, einer Säuregruppe, Säureanhydridgruppe, Carbamatgruppe, Isocyanatgruppe, Hydroxylgruppe oder einer Epoxygruppe, enthält.
4. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 1 bis 30 Gew.-Teile des Silans auf 100 Gew.-Teile Polyurethan enthält.
5. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan zu mindestens 60 Gew.-% aus Diisocyanaten, Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen aufgebaut ist.
6. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan in Wasser dispergiert ist, es sich also um eine wässrige Polyurethandispersion handelt.
7. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan anionische Gruppen, insbesondere Sulfonatgruppen oder Carboxylatgruppen enthält.
8. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan einen Schmelzpunkt im Bereich von -50 bis 150 °C, vorzugsweise von 0 bis 100 °C hat.

35

9. Wässriger Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er zu mindestens 40 Gew.-% aus dem Polyurethan besteht, bezogen auf den Feststoffgehalt (d. h. ohne Wasser und Lösemittel).
- 5 10. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich um einen ein-komponentigen (1 K)-Klebstoff handelt.
11. Verwendung des Klebstoffs als Kaschierklebstoff, d. h. zur dauerhaften Verklebung großflächiger Substrate.
- 10 12. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass großflächige Substrate, ausgewählt aus Polymerfolien, Papier, Metallfolien oder Holzfurnier, Faservliesen aus natürlichen oder synthetischen Fasern, miteinander oder mit sonstigen Formteilen, z. B. Formteile aus Holz oder Kunststoff verklebt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/056666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J175/06 C08G18/08 C08K5/5435

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 C08K B32B

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	EP 0 721 001 A1 (SUNSTAR ENGINEERING INC [JP]) 10 July 1996 (1996-07-10) tables 1,2	1-12
X	US 2002/002232 A1 (SAGIV EFRAIM [US] ET AL) 3 January 2002 (2002-01-03) examples 4,5; table I	1-12
X	EP 0 443 537 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 28 August 1991 (1991-08-28) example 1	1-12
X	EP 0 383 015 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 22 August 1990 (1990-08-22) table 1	1-12
	----- -/--	

☒ 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 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

22 August 2007

Date of mailing of the international search report

11/10/2007

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, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/056666

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 272592 A (MITSUBISHI PLASTICS IND) 6 October 2005 (2005-10-06) abstract -----	1-12
X	US 3 763 274 A (SHAN NING WANG S ET AL) 2 October 1973 (1973-10-02) example 5 -----	1-12
X	EP 1 544 226 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 22 June 2005 (2005-06-22) examples 5-7 -----	1-12
X	DE 42 15 648 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 18 November 1993 (1993-11-18) cited in the application table 1 -----	1-12
X	WO 01/77248 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 18 October 2001 (2001-10-18) examples 20,35,37 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/056666

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0721001	A1	10-07-1996	DE 69509058 D1 20-05-1999 DE 69509058 T2 05-08-1999
US 2002002232	A1	03-01-2002	NONE
EP 0443537	A	28-08-1991	NONE
EP 0383015	A	22-08-1990	NONE
JP 2005272592	A	06-10-2005	NONE
US 3763274	A	02-10-1973	NONE
EP 1544226	A	22-06-2005	CN 1637106 A 13-07-2005 JP 2005179670 A 07-07-2005 KR 20050061324 A 22-06-2005 MX PA04012584 A 18-10-2005 US 2005137374 A1 23-06-2005
DE 4215648	A1	18-11-1993	AT 158011 T 15-09-1997 AU 4064693 A 13-12-1993 WO 9323490 A1 25-11-1993 EP 0640119 A1 01-03-1995 ZA 9303321 A 16-11-1993
WO 0177248	A	18-10-2001	AT 296868 T 15-06-2005 AU 6898200 A 23-10-2001 BR 0017195 A 17-12-2002 CA 2402396 A1 18-10-2001 DE 60020608 D1 07-07-2005 DE 60020608 T2 16-03-2006 EP 1272588 A1 08-01-2003 US 6310125 B1 30-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056666

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J175/06 C08G18/08 C08K5/5435

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09J C08K B32B

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	EP 0 721 001 A1 (SUNSTAR ENGINEERING INC [JP]) 10. Juli 1996 (1996-07-10) Tabellen 1,2	1-12
X	US 2002/002232 A1 (SAGIV EFRAIM [US] ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Beispiele 4,5; Tabelle I	1-12
X	EP 0 443 537 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 28. August 1991 (1991-08-28) Beispiel 1	1-12
X	EP 0 383 015 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 22. August 1990 (1990-08-22) Tabelle 1	1-12
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/2007

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, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2005 272592 A (MITSUBISHI PLASTICS IND) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) Zusammenfassung -----	1-12
X	US 3 763 274 A (SHAN NING WANG S ET AL) 2. Oktober 1973 (1973-10-02) Beispiel 5 -----	1-12
X	EP 1 544 226 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 22. Juni 2005 (2005-06-22) Beispiele 5-7 -----	1-12
X	DE 42 15 648 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 18. November 1993 (1993-11-18) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 -----	1-12
X	WO 01/77248 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Beispiele 20,35,37 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0721001	A1	10-07-1996	DE 69509058 D1 20-05-1999 DE 69509058 T2 05-08-1999
US 2002002232	A1	03-01-2002	KEINE
EP 0443537	A	28-08-1991	KEINE
EP 0383015	A	22-08-1990	KEINE
JP 2005272592	A	06-10-2005	KEINE
US 3763274	A	02-10-1973	KEINE
EP 1544226	A	22-06-2005	CN 1637106 A 13-07-2005 JP 2005179670 A 07-07-2005 KR 20050061324 A 22-06-2005 MX PA04012584 A 18-10-2005 US 2005137374 A1 23-06-2005
DE 4215648	A1	18-11-1993	AT 158011 T 15-09-1997 AU 4064693 A 13-12-1993 WO 9323490 A1 25-11-1993 EP 0640119 A1 01-03-1995 ZA 9303321 A 16-11-1993
WO 0177248	A	18-10-2001	AT 296868 T 15-06-2005 AU 6898200 A 23-10-2001 BR 0017195 A 17-12-2002 CA 2402396 A1 18-10-2001 DE 60020608 D1 07-07-2005 DE 60020608 T2 16-03-2006 EP 1272588 A1 08-01-2003 US 6310125 B1 30-10-2001