

(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
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029121 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
C08K 5/09, C09K 3/10

[DE/DE]; Reiderweg 1, 40764 Langenfeld (DE). **TE POEL, Andre** [DE/DE]; Bengdbruchstr. 60, 47877 Willich (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010211

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2003 (13.09.2003)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, BR, BY, CA, CN, CO, HR, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RU, SG, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 44 142.1 23. September 2002 (23.09.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Lothar**

(54) **Title:** STABLE POLYURETHANE SYSTEMS

(54) **Bezeichnung:** STABILE POLYURETHANSYSTEME

(57) **Abstract:** The addition of acids with a pKs value of between 2.8 and 4.5 to polyurethane compositions containing two or more components, stabilises the reactivity of the composition. It was also observed that said organic acids with a stabilising effect can be used as catalysts. The use of the inventive acids also permits the concentration of another catalyst present in the system to be reduced, or even permits said catalyst to be completely replaced by the inventive acids.

(57) **Zusammenfassung:** Die Zugabe von Säuren mit einem pKs-Bereich zwischen 2,8 und 4,5 zu zwei- oder mehrkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen wirkt stabilisierend in Bezug auf die Reaktivität der Zusammensetzung, gleichzeitig wird beobachtet, dass diese stabilisierend wirkenden organischen Säuren als Katalysator genutzt werden können. Es ist also möglich, bei Einsatz der erfindungsgemäßen Säuren die Konzentration eines anderen im System vorhandenen Katalysators zu reduzieren oder diesen Katalysator sogar vollständig durch die erfindungsgemäss zu verwendeten Säuren zu ersetzen.



WO 2004/029121 A1

“Stabile Polyurethansysteme“

Die vorliegende Erfindung betrifft unkatalysierte und katalysierte Polyurethanzusammensetzungen mit stabiler Reaktivität (Topfzeit) sowie deren Verwendung für Klebstoffe, Dichtungsmassen und Gießmassen.

Mehrkomponentige Polyurethanzusammensetzungen werden schon seit langer Zeit als Klebstoffe, Dichtungsmassen oder Gießmassen eingesetzt. Zusammenfassend sind diese Einsatzgebiete für Polyurethanzusammensetzungen z.B. in den Kapiteln 8 bzw. 11 des Kunststoff-Handbuchs, 3. Auflage, Bd. 7, Hanser-Verlag, 1993, beschrieben. Bei zweikomponentigen Systemen besteht die eine Komponente in der Regel aus flüssigen Polyhydroxyverbindungen, die ggf. Füllstoffe, Katalysatoren und weitere Hilfsstoffe enthält, die zweite Komponente enthält dabei im wesentlichen ein flüssiges Di- oder Polyisocyanat entweder in reiner Form oder als sogenanntes Quasi-Prepolymer oder in Form von Isomerenmischungen. Wegen ihrer guten Haftungseigenschaften auf den unterschiedlichsten Materialien sowie hohen Zug-, Zugscher- sowie Schälfestigkeiten bei sehr hoher Bruchdehnung finden diese Klebstoffe, Dichtstoffe und Gießmassen in einer Vielzahl von industriellen und handwerklichen Applikationen Anwendung. Beispielhaft erwähnt seien hier nur der Automobilbau, der allgemeine Nutzfahrzeugbau, der Schiff- bzw. Bootsbau, der allgemeine Maschinenbau, die Elektroindustrie sowie der Hochbau.

Bei vielen Applikationen verlangen die Arbeitsabläufe lange Topfzeiten, gleichzeitig müssen diese Topfzeiten über den Lagerungszeitraum der Polyurethanzusammensetzungen vor der Applikation konstant bleiben. Polyurethansysteme, insbesondere katalysierte füllstoffhaltige Zusammensetzungen haben in vielen Fällen keine stabilen Topfzeiten und damit auch keine konstanten Härtungsgeschwindigkeiten.

Unter Topfzeit wird der Zeitraum verstanden, der nach der vollständigen Vermischung eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems zur sachgerechten Verarbeitung verbleibt, bevor die Viskosität der Mischung durch einsetzende Reaktion so hoch geworden ist, daß die Mischung nicht mehr sachgerecht verarbeitet werden kann.

Innerhalb gewisser Grenzen läßt sich die Topfzeit durch die Art und Menge des eingesetzten Katalysators steuern, bei einer gegebenen Formulierung ohne Katalysator ist es jedoch bisher nicht möglich gewesen, die Reaktion und damit die Topfzeit noch weiter zu verlängern. In diesen Fällen mußte dann auf reaktionsträgere Isocyanate ausgewichen werden. In der allgemeinen Literatur bzw. in der Patentliteratur wird vielfach vorgeschlagen, die unkatalysierte Reaktion durch Säurezugabe zu verzögern, siehe z.B. J.H. Saunders, K.C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, Bd. 1, Chemistry, S. 213, Interscience Publ., 1962. Es wird z.B. die Zugabe von Salzsäure oder von Säurechloriden vorgeschlagen, bei dieser Vorgehensweise handelt es sich jedoch nicht um eine echte Verzögerung der Reaktion, sondern um eine Neutralisation aller katalytisch wirkenden alkalischen Verunreinigungen in der Zusammensetzung. Die Zugabe der dort vorgeschlagenen Säuren zu Klebstoffen, Dichtmassen oder Gießharzen kann jedoch zu Korrosionseffekten an den Oberflächen der zu verklebenden bzw. zu vergießenden Substrate führen, so daß diese Vorgehensweise in vielen Fällen nicht anwendbar ist.

DE 3607718 A1 beschreibt mehrkomponentige Kleb- und Dichtstoffe auf Polyurethanbasis mit einstellbarer Topfzeit, gemäß der Lehre dieser Schrift soll das mehrkomponenten System einer reinen Polyolkomponente (I) mit langer Topfzeit und einer Polyolkomponente (II) mit kurzer Topfzeit und einem handelsüblichen Prepolymeren mit freien Isocyanatgruppen bestehen. Die Polyolkomponente (II) soll dabei einen Anteil an Aminohydroxyverbindungen aufweisen. Die Polyolkomponenten (I) und (II) sollen dabei in Abhängigkeit von der gewünschten Topfzeit im Verhältnis 0,1 bis 99,9:99,9 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponenten, vorliegen und das Molverhältnis der H-reaktiven Gruppen zu freien Isocyanatgruppen soll 1:1

betragen. Dem Endanwender soll nach diesem Vorschlag ein Dreikomponentensystem bestehend aus einer Polyolkomponente mit einer Topfzeit von bis zu 8 Stunden und darüber hinaus bis zu einem Arbeitstag und länger und einer Polyolkomponente (II) mit einer Topfzeit zwischen 1 und 60 Minuten sowie einer Polyisocyanatprepolymer Komponente an die Hand gegeben werden, wobei dieser dann die Topfzeit über das Mischungsverhältnis der Polyolkomponenten einstellen soll. Ein derartiges System ist schwer zu handhaben, außerdem macht diese Schrift keinerlei Angaben über die Konstanz der Topfzeit der Polyurethanzusammensetzungen während der Lagerzeit der Einzelkomponenten.

DE 4442353 A schlägt die Zugabe von pyrogenen Kieselsäuren zu Polyurethan-Zusammensetzungen vor, bei denen zumindest ein Teil der Füllstoffe, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% der Füllstoffe, gecoatet sind. Diese Zusammensetzungen können ein- oder mehrkomponentig sein und können dabei sowohl katalysatorhaltig als auch katalysatorfrei sein. Wesentlich für die Stabilität der Topfzeit über die Lagerzeit der nicht aus reagierenden Polyurethanzusammensetzungen ist dabei das mindestens 20, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des Füllstoffes mit einem Hydrophobierungsmittel beschichtet ist (gecoatet).

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, die Reaktivität und damit die Topfzeit von zwei- oder mehrkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen so zu stabilisieren, daß über einen langen Lagerungszeitraum der Zusammensetzungen zum Zeitpunkt der Endanwendung stabile Topfzeiten erzielt werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung einer zwei- oder mehrkomponentigen reaktiven Polyurethanzusammensetzung bestehend aus mindestens einer Polyole enthaltenden Komponente und mindestens einer Polyisocyanate enthaltenden Komponente, wobei die Zusammensetzung Säuren mit einem pKs-Wert zwischen 2,8 und 4,5 enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um eine zweikomponentige reaktive Polyurethanzusammensetzung bestehend aus einer Polyole enthaltende Komponente A und einer das oder die Isocyanate enthaltende Komponente B, wobei vorzugsweise die Säure oder das Gemisch organischen Säuren mit einem pKs-Wert zwischen 2,8 und 4,5 in der Polyol-Komponente A enthalten ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Polyole enthaltende Komponente (A) aus

- (a) einem oder mehreren Di- oder Polyolen,
- (b) hochdisperser Kieselsäure,
- (c) Füllstoffen,
- (d) Molekularsieb in Form eines Na-Al-Silicates,
- (e) ggf. Katalysatoren und/oder Alterungsschutzmitteln und/oder weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen sowie
- (f) mindestens einer Säure mit einem pKs-Wert zwischen 2,8 und 4,5.

Als Di- und/oder Polyole für das Bindemittel eignen sich vorzugsweise die flüssigen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül, wie z.B. di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglycole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglycole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäße einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Bevorzugt können auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyzeriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyzerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden (siehe z.B. DE-A-3626223). Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa.Cognis) sowie hydroxyfunktionelle Öle, insbesondere Rizinusöl und dessen Derivate.

Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Unter "hochdisperser Kieselsäure" wird eine feinteilige im wesentlichen amorphe pyrogene Kieselsäure mit über 99,8 Gew.% SiO_2 -Gehalt verstanden, wie sie z.B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme hergestellt wird. Diese Kieselsäuren sind z.B. unter dem Warenzeichen "Aerosil" im Handel erhältlich.

Die Zugabe von hochdispersen Kieselsäuren zu Klebstoffen, Dichtstoffen oder Gießharzen ist in der Praxis seit langem bekannt und üblich.

Als hochdisperse Kieselsäuren werden dabei vorzugsweise die nicht nachbehandelten, sogenannten "hydrophilen" Kieselsäuren verwendet, die im Handel mit verschiedenen spezifischen Oberflächen (BET-Oberflächen) erhältlich sind. Beispielhaft erwähnt seien die folgenden Handelsprodukte: Aerosil 380, Aerosil 300, Aerosil 200, Aerosil 150, Aerosil 130.

Neben den hydrophilen Kieselsäuren können auch die nachbehandelten, sogenannten "hydrophoben" Kieselsäuren für die erfindungsgemäßen

Zusammensetzungen verwendet werden. Dabei können alle an sich bekannten nachbehandelten, hydrophoben Kieselsäuren eingesetzt werden, beispielhaft erwähnt seien die mit Dimethylchlorsilan, Dimethylsilazan, langkettigen Chlorsilanen wie z.B. Octyltrichlorsilan oder auch Polydimethylsiloxanen nachbehandelten Kieselsäuren. Diese Kieselsäuren sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Aerosil R 202, R 805, R 812, R 972, R 974 oder CABOSIL N 70-TS im Handel erhältlich.

Als Füllstoffe können alle in der Polyurethanchemie gängigen und an sich bekannten Füllstoffe verwendet werden. Im Gegensatz zur Lehre der DE 4442353 A ist bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen völlig gleichgültig, ob als Füllstoffe ungecoatete oder gecoate Füllstoffe oder Mischungen dieser zwei Füllstofftypen in beliebigem Mischungsverhältnis verwendet werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kalksteinmehl, natürliche, gemahlene Kreiden (Calcium-carbonate oder Calcium-Magnesiumcarbonate), Schwerspat, Talk, Glimmer, Tone oder ggf. auch Ruß. Die Oberflächenvorbehandlung von Füllstoffen ist an sich bekannt, in der Literatur empfohlen wird die Verwendung von gecoateten Füllstoffen, um deren Dispergierung in der Polymermatrix zu erleichtern, so daß erfindungsgemäß ggf. ein Teil der Füllstoffe gecoated sein kann, es aber nicht sein muss.

Als Coatungsmaterial (Oberflächenvorbehandlungsmaterial) eignen sich dabei eine Vielzahl von Verbindungen, beispielhaft erwähnt sei die Oberflächenvorbehandlung mit langkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, insbesondere der Stearinsäure bzw. deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen, carboxylierten Polybutadienen, carboxylierten Poly- α -olefinen, Harzsäuren (Abietinsäure bzw. deren Derivate) und/oder deren Metallsalze und/oder deren Ester.

Als Di- oder Polyisocyanate für die Komponente B werden vorzugsweise die aromatischen Isocyanate verwendet, z.B. Diphenylmethandiisocyanat, entweder in Form der reinen Isomeren, als Isomerengemisch der 2,4'-/4,4'-Isomeren oder auch das mit Carbodiimid verflüssigte Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das z.B. unter

dem Handelsnamen Isonate 143 L bekannt ist. Außerdem kann das sogenannte "Roh-MDI", d.h., die Isomeren/ Oligomerenmischung des MDI eingesetzt werden, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen PAPI bzw. Desmodur VK im Handel erhältlich sind. Weiterhin können sogenannte "Quasi-Prepolymere", d.h. Umsetzungsprodukte des MDI bzw. des Toluylendiisocyanats (TDI) mit niedermolekularen Diolen wie z.B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol oder Triethylenglycol verwendet werden. Obwohl die vorgenannten Isocyanate die besonders bevorzugten Isocyanate sind, können auch in Sonderfällen aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden wie z.B. das hydrierte MDI (H_{12} MDI), Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Biuretisierungsprodukt des HDI, Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder Dimerfettsäure-diisocyanat.

Obwohl eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen katalysatorfrei ist, können auch Katalysatoren verwendet werden. Als Katalysatoren werden dann die üblichen, in der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Verbindungen eingesetzt, wie z.B. Eisen- oder auch insbesondere Zinn-Verbindungen. Beispiele hierfür sind 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen des Eisens wie Eisen (III)acetylacetonat sowie insbesondere die zinnorganischen Verbindungen des 2- bzw. 4-wertigen Zinns, hier insbesondere die $Sn(II)$ -Carboxylate bzw. die Dialkyl- $Sn(IV)$ -Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinmaleat, Zinn(II)-Octoat, Zinn(II)-Phenolat oder auch die Acetylacetonate des 2-bzw. 4-wertigen Zinns. Weiterhin können die hochwirksamen tertiären Amine oder Amidine als Katalysatoren verwendet werden, ggf. in Kombination mit den oben genannten Zinnverbindungen. Als Amine kommen dabei sowohl acyclische als auch insbesondere cyclische Verbindungen in Frage. Beispiele sind das Tetramethylbutandiamin, Bis(dimethylaminoethyl)ether, 1,4-Diazabicyclooctan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo-(5.4.0)-Undecen, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, dessen Derivate oder Homologe, oder Dimethylpiperazin oder auch Mischungen der vorgenannten Amine. Bei Verwendung von Aminen als Katalysator muß hohe Sorgfalt in Bezug auf Auswahl

des Amintyps und dessen Menge verwandt werden, da die aminischen Katalysatoren zum Teil die stabilisierende Wirkung der zugesetzten organischen Säuren eliminieren können.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Klebstoff ggf. zusätzlich Stabilisatoren enthalten. Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen der Verklebung, Dichtungsfuge oder Einkapselung. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole und/oder Amine vom "HALS"-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer).

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, werden vorzugsweise Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem noch weitere an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, wie z.B. Weichmacher (beispielsweise Phthalsäureester) oder zusätzliche Thixotropiermittel (z.B. Bentone, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern), Verlaufsmittel, Entschäumer oder Farbpasten bzw. Pigmente.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorgehensweise ist es, daß die stabilisierend wirkenden Säuren gleichzeitig als Katalysator genutzt werden können. Es ist also möglich, bei Einsatz der erfindungsgemäßen Säuren die Konzentration eines anderen im System vorhanden Katalysators zu reduzieren oder diesen Katalysator sogar vollständig durch die Säuren zu ersetzen. Der stabilisierende Effekt der organischen Säuren wird allerdings nur beobachtet, wenn die organischen Säuren einen pKs-Bereich zwischen 2,8 und 4,5 aufweisen.

Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendete Säuren sind Phtalsäure, Isophthalsäure, Terephtalsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, o-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Adipinsäure, Bersteinsäure, Äpfelsäure, Ameisensäure, Acetylsalicylsäure, Alanin, β -Alanin, 4-Aminobuttersäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Glycin, Milchsäure, Sarkosin, Serin, Kationentauscher mit Carboxymethylgruppen, Kationentauscher mit Orthophosphatgruppen. Es können dabei die vorgenannten Säuren wohl einzeln als auch Mischungen mehrerer Säuren verwendet werden.

Bevorzugt werden die Polyole und die Polyisocyanate als Zweikomponentensystem eingesetzt, wobei die sog. Harzkomponente die Polyole sowie die Füllstoffe, die hochdisperse Kieselsäure sowie ggf. Trocknungsmittel enthält. Als Trocknungsmittel können hierbei alle gängigen Wasserfänger eingesetzt werden, wie z.B. monofunktionelle Isocyanate, Orthoameisensäureester, ganz besonders bevorzugt sind die Natrium-Aluminiumsilikate in Form der Molekularsiebe.

Die sog. Härterkomponente enthält in der Regel nur das Di- bzw. Polyisocyanat bzw. das "Quasiprepolymer", jedoch kann auch diese Komponente gegebenenfalls geringe Mengen an Füllstoffen, Thixotropiermitteln oder Pigmenten enthalten.

Wie bereits eingangs erwähnt, können die erfindungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen als Klebstoffe, Dichtstoffe und/oder Gießmassen in einer Vielzahl von Applikationen Anwendung finden, insbesondere eignen sie sich für die Montage-Verklebung und strukturelle Verklebung, z.B. bei der Herstellung von Sandwich-Bauteilen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile (Masseanteile), wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1 (Vergleich)**Polyolkomponente****Masseanteile in %**

Rizinusöl	57,000
trifunktionelles Polypropylenglykol, MW 450	3,900
Na-Al-Silicatpaste	4,500
pyrogene Kieselsäure	0,350
Kalksteinmehl geccoatet	12,045
Dibuthylzinndilaurat	0,005

Isocyanatkomponente

Diphenylmethan-4,4'-disocyanat (Roh-MDI) 100,0%

Mischungsverhältnis Polyol-: Härterkomponente: 100 : 27,5

Lagerzeit in d 0 1 7 20 50

Topfzeit in min 45,0 43,0 40,5 38,0 35,0

Aus diesem Vergleichsbeispiel wird deutlich, daß mit zunehmender Lagerzeit der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung die Topfzeit stetig abnimmt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

In der Polyolkomponente des Beispiels 1 wurde das Dibutylzinndilaurat durch 0,5 Gew.-% Phthalsäure ersetzt.

Es wurde die gleiche Isocyanatkomponente des Beispiels 1 im gleichen Mischungsverhältnis von Polyol zu Härterkomponenten (Isocyanat-Komponente) verwendet. Dabei wurden die nachfolgenden Topfzeiten ermittelt.

Lagerzeit in d 0 1 7 20 50

Topfzeit in min 48,5 47,5 48,0 47,0 47,5

Beispiel 3 (Vergleich)**Polyolkomponente****Masseanteile in %**

Rizinusöl	33,5
Difunktionelles Polypropylenglykol, MW 1000	10,0

Na-Al-Silkatpaste	4,5
Pyrogene Kieselsäure	0,3
Kalksteinmehl ungecoatet	51,7

Isocyanatkomponente

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 100%

Mischungsverhältnis Polyol- : Härterkomponente : 100 : 18

Lagerzeit in d	0	1	7	20	50
----------------	---	---	---	----	----

Topfzeit in min	85	88	94	99	110
-----------------	----	----	----	----	-----

In diesem Beispiel wurde ein unbeschichteter Füllstoff verwendet, in diesem Fall nimmt die Topfzeit über die Lagerung der Zusammensetzung deutlich zu, dies ist ebenso unerwünscht wie eine Abnahme der Topfzeit über die Lagerzeit im Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Zur Polyolkomponente des Beispiels 3 wurden 0,4 Gew.-% Salicylsäure gegeben, und es wurde die gleiche Isocyanatkomponente und das gleiche Mischungsverhältnis wie im Vergleichsbeispiel 3 angewandt und dabei die folgenden Topfzeiten ermittelt.

Lagerzeit in d	0	1	7	20	50
----------------	---	---	---	----	----

Topfzeit in min	55,0	53,5	53,0	53,5	53,5
-----------------	------	------	------	------	------

Dieses Beispiel zeigt, daß bei erfindungsgemäßer Zugabe einer organischen Säure auch ungecoatete Füllstoffe verwendet werden können, trotzdem wird eine stabile Topfzeit über die Lagerzeit der Polyurethanzusammensetzungen erhalten.

Patentansprüche

1. Zwei- oder mehrkomponentige reaktive Polyurethanzusammensetzung bestehend aus
 - (A) mindestens einer Polyole enthaltenden Komponente und
 - (B) mindestens einer Polyisocyanate enthaltenden Komponente,dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Säuren mit einem pKs-Wert zwischen 2,8 und 4,5 enthält.
2. Zweikomponentige reaktive Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole enthaltende Komponente (A)
 - (a) aus einem oder mehreren Di- oder Polyolen,
 - (b) hochdisperser Kieselsäure,
 - (c) Füllstoffen,
 - (d) Molekularsieb in Form eines Na-Al-Silikates,
 - (e) ggf. Katalysatoren und/oder Alterungsschutzmitteln und/oder weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,
 - (f) Säurenbesteht.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Säuren mit einem pKs-Wert von 2,8 bis 4,5 zwischen 0,05 und 3, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,5 Gew.% bezogen auf die Polyole enthaltende Komponente (A).
4. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyol eine Mischung aus hydroxyfunktionellen Ölen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 2 und di- und/oder höher funktionellen Polypropylenoxiden, Polyethylenoxiden oder deren Copolymeren verwendet wird.

5. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren zusätzlich metallorganische Verbindungen, insbesondere zinnorganische Verbindungen, tertiäre Amine, Amidine oder deren Mischungen verwendet werden.
6. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) im Wesentlichen aus Diphenylmethandiisocyanat, entweder rein oder als Oligomeren-/Isomerenmischung, Toluylendiisocyanat, deren Mischungen und/oder deren Umsetzungsprodukten mit niedermolekularen Diolen besteht.
7. Verwendung der Polyurethanzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Klebstoff, Dichtungsmasse, Gießmasse oder Beschichtungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08K5/09 C09K3/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C09K

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	US 4 341 689 A (DOSHI JYOTINDRA K ET AL) 27 July 1982 (1982-07-27) column 1, line 54 -column 2, line 36 column 2, line 62 -column 3, line 43 claims 1,4,7,8 ---	1,3,5-7
X	EP 0 882 748 A (ROHM & HAAS) 9 December 1998 (1998-12-09) page 2, line 58 -page 3, line 27 page 6, line 20 -page 6, line 36 claims 1,3,9 ---	1,3,5-7
X	DE 44 44 249 A (BASF SCHWARZHEIDE GMBH) 20 June 1996 (1996-06-20) page 2, line 41 -page 2, line 49 page 3, line 8 -page 3, line 10 page 3, line 64 -page 3, line 66 claims 1,6 ---	1,3,5-7
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

10/02/2004

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

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10211

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 17014 A (HENKEL KGAA ;THIELE LOTHAR (DE); SCHLINGLOFF NICOLE (DE); PLUTNIOK) 6 June 1996 (1996-06-06) page 2, line 1 -page 2, line 4 page 6, line 9 -page 6, line 15 claims 1-4,8 ---	1-7
Y	EP 1 197 506 A (TOSOH CORP) 17 April 2002 (2002-04-17) paragraphs '0018!', '0019!', '0021!', '0054!', '0055! table 4 claims 1-3 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10211

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4341689	A	27-07-1982	EP 0082876 A1 WO 8300154 A1	06-07-1983 20-01-1983
EP 0882748	A	09-12-1998	AU 6801298 A BR 9801774 A CA 2238576 A1 CN 1201808 A EP 0882748 A2 JP 10338769 A US 6084026 A	10-12-1998 06-07-1999 05-12-1998 16-12-1998 09-12-1998 22-12-1998 04-07-2000
DE 4444249	A	20-06-1996	DE 4444249 A1	20-06-1996
WO 9617014	A	06-06-1996	DE 4442353 A1 DE 59505459 D1 DK 794977 T3 WO 9617014 A1 EP 0794977 A1 ES 2128794 T3 JP 2002515076 T US 5973065 A	30-05-1996 29-04-1999 11-10-1999 06-06-1996 17-09-1997 16-05-1999 21-05-2002 26-10-1999
EP 1197506	A	17-04-2002	EP 1197506 A1 JP 2002187927 A US 2002068808 A1	17-04-2002 05-07-2002 06-06-2002

PCT/EP 03/10211

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

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	US 4 341 689 A (DOSHI JYOTINDRA K ET AL) 27. Juli 1982 (1982-07-27) Spalte 1, Zeile 54 -Spalte 2, Zeile 36 Spalte 2, Zeile 62 -Spalte 3, Zeile 43 Ansprüche 1,4,7,8 ---	1,3,5-7
X	EP 0 882 748 A (ROHM & HAAS) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Seite 2, Zeile 58 -Seite 3, Zeile 27 Seite 6, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 36 Ansprüche 1,3,9 ---	1,3,5-7
X	DE 44 44 249 A (BASF SCHWARZHEIDE GMBH) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 2, Zeile 41 -Seite 2, Zeile 49 Seite 3, Zeile 8 -Seite 3, Zeile 10 Seite 3, Zeile 64 -Seite 3, Zeile 66 Ansprüche 1,6 ---	1,3,5-7

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

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

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

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

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

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

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

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

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

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Februar 2004

10/02/2004

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

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10211

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 17014 A (HENKEL KGAA ;THIELE LOTHAR (DE); SCHLINGLOFF NICOLE (DE); PLUTNIOK) 6. Juni 1996 (1996-06-06) Seite 2, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 4 Seite 6, Zeile 9 -Seite 6, Zeile 15 Ansprüche 1-4,8 ---	1-7
Y	EP 1 197 506 A (TOSOH CORP) 17. April 2002 (2002-04-17) Absätze '0018!', '0019!', '0021!', '0054!', '0055! Tabelle 4 Ansprüche 1-3 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4341689	A	27-07-1982	EP	0082876 A1	06-07-1983
			WO	8300154 A1	20-01-1983
EP 0882748	A	09-12-1998	AU	6801298 A	10-12-1998
			BR	9801774 A	06-07-1999
			CA	2238576 A1	05-12-1998
			CN	1201808 A	16-12-1998
			EP	0882748 A2	09-12-1998
			JP	10338769 A	22-12-1998
			US	6084026 A	04-07-2000
DE 4444249	A	20-06-1996	DE	4444249 A1	20-06-1996
WO 9617014	A	06-06-1996	DE	4442353 A1	30-05-1996
			DE	59505459 D1	29-04-1999
			DK	794977 T3	11-10-1999
			WO	9617014 A1	06-06-1996
			EP	0794977 A1	17-09-1997
			ES	2128794 T3	16-05-1999
			JP	2002515076 T	21-05-2002
			US	5973065 A	26-10-1999
EP 1197506	A	17-04-2002	EP	1197506 A1	17-04-2002
			JP	2002187927 A	05-07-2002
			US	2002068808 A1	06-06-2002