


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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/36, 18/10, 18/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/06196 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03384 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 1996 (01.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 29 406.8 10. August 1995 (10.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLUTH, Hermann [DE/DE]; An der Garather Motte 22, D-40595 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethoven- strasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). HÜBNER, Wilfried [DE/DE]; Richrather Strasse 64, D-40764 Langenfeld (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYURETHANE PREPOLYMER CONTAINING NCO GROUPS (54) Bezeichnung: POLYURETHAN-PREPOLYMER MIT NCO-GRUPPEN (57) Abstract Described is an NCO-group-containing polyurethane prepolymer madefrom polyisocanyates and polyols derived from natural oils. The invention is characterized in that the polyol is obtained by transesterification in the presence of basic lithium compounds. Together with a tertiary amine used to accelerate the moisture curing, the storage stability is thus increased considerably. Up to 4.0 mmol of the lithium compound is used per kilogram of polyol, and 0.1 to 2.0 % by wt. of the amine, relative to the total weight of the composition, is used as the accelerator. The polyurethane prepolymer is suitable not only for the production of adhesives but also for the production of foamed materials, in particular those dispensed from throw-away pressure vessels. (57) Zusammenfassung Es wird ein Polyurethan-Prepolymer mit NCO-Gruppen aus oleochemischen Polyolen und Polyisocyanaten beschrieben. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol in Gegenwart von basischen Lithiumverbindungen durch Umesterung erhalten wurde. In Kombination mit einem tertiären Amin zur Beschleunigung der Feuchtigkeitshärtung wird so die Lagerstabilität um ein Mehrfaches erhöht. Die Lithiumverbindung wird in einer Menge von bis 4,0 mmol/kg Polyol eingesetzt und der Aminbeschleuniger in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung insgesamt. Das Polyurethan-Prepolymer eignet sich nicht nur zur Herstellung von Klebstoffen, sondern auch zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere aus Einweg-Druckbehältern.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Polyurethan-Prepolymer mit NCO-Gruppen"

Die Erfindung betrifft ein feuchtigkeitshärtendes Polyurethan-Prepolymer aus oleochemischen Polyolen und Polyisocyanaten. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieses Prepolymeren in feuchtigkeitshärtenden Klebstoffen und Schaumstoffen, insbesondere in solchen Schaumstoffen, die mit unter Druck verflüssigten Treibgasen aus Einweg-Druckbehältern hergestellt werden.

Derartige Polyurethan-Prepolymere sind bekannt. So werden in der EP 125 579 die oleochemischen Polyole aus epoxidierten Triglyceriden durch Umsetzung mit niedermolekularen Monoalkoholen erhalten, z.B. durch Umsetzung von epoxidiertem Sojaöl mit Methanol oder Ethanol. Diese Ringöffnungsreaktion wird durch saure Katalysatoren beschleunigt, die nach Beendigung der Reaktion mit einem basischen Stoff neutralisiert werden, vorzugsweise mit einem Amin. Zusammen mit Polyisocyanaten ergeben diese oleochemischen Polyole NCO-Prepolymere mit einer beachtlichen, aber nicht immer ausreichenden Lagerstabilität, wenn man bekannte tertiäre Amine als Beschleuniger für die Reaktion der NCO-Gruppen mit Wasser zusetzt.

Entsprechende Polyurethan-Prepolymere werden in der EP 36 26 223 beschrieben. Die dort eingesetzten Polyole sind vorzugsweise Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Ölen mit Monoalkoholen, wobei nun allerdings die Epoxidgruppen vollständig umgesetzt werden. Außerdem wird das erhaltene Triglycerid mit sekundären OH-Gruppen und OR-

- 2 -

Gruppen zusätzlich mit überschüssigem Monoalkohol umgesetzt. Bei dieser Umesterung entsteht eine Mischung von Partialglyceriden mit nicht umgesetztem Triglycerid. Auch diese Polyole werden in Gegenwart von Säurekatalysatoren hergestellt. Der Katalysator wird zum Schluß ebenfalls mit einem Amin neutralisiert. Auch diese oleochemischen Polyole ergeben Polyurethan-Prepolymere mit einer unzureichenden Lagerstabilität, und zwar insbesondere dann, wenn die üblichen Katalysatoren für die Feuchtigkeitshärtung in relativ hoher Konzentration vorliegen.

Auch Polyetherpolyole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an niedermolekulare Diole oder Triole in Gegenwart von alkalischen Verbindungen erhalten werden, ergeben nach Umsetzung mit Polyisocyanaten feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Prepolymere mit beschränkter Lagerstabilität. Das gilt z.B. für Polyole aus Propylenoxid und/oder Ethylenoxid und Glycerin bzw. Trimethylolpropan in Gegenwart von NaOH, KOH, MeONa und MeOK bei Konzentrationen von mehr als 10 ppm Metallgehalt. Um eine zufriedenstellende Lagerstabilität mit solchen Polyolen zu bekommen, wird daher der Alkaligehalt solcher Polyole durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen auf Konzentrationen von ca. 5 ppm Na oder K reduziert.

Es besteht daher ein Bedarf an Polyurethan-Polymeren mit verbesserter Lagerstabilität bei sonst möglichst unveränderten Herstellungs- und Gebrauchseigenschaften.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie basiert im wesentlichen auf der Verwendung von basischen Lithium-Verbindungen bei der Herstellung von Polyolen, insbesondere oleochemischen Polyester-Polyolen.

- 3 -

Das erfindungsgemäße Polyurethan-Prepolymer mit NCO-Gruppen aus oleochemischen Polyolen und Polyisocyanaten ist also dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 14 ppm an Lithium und 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines tertiären Amins zur Beschleunigung der Feuchtigkeitshärtung enthält, sowie frei von Na, K und sonstigen Aminen, insbesondere deren Salzen mit starken Säuren ist.

Zur Beschleunigung der Reaktion von Wasser mit NCO-Gruppen kommen vor allem N-substituierte Morpholine in Frage. Konkret seien genannt: 2.2'-Dimorpholinodiethylether, N-Ethylmorpholin, 2.2-Bis-(Dimethylaminodiethyl)ether oder Mischungen der genannten Verbindungen. Bevorzugt wird 2.2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) eingesetzt. Diese Katalysatoren eignen sich besonders, da sie vor allem die Aushärtungsreaktion katalysieren, weniger dagegen die Polymerisation der NCO-Gruppen (Trimerisierung) oder die Urethanbildung. Die Katalysatoren werden in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer insgesamt, eingesetzt. Sie werden im Regelfall dem Polyol oder dem Polyisocyanat schon vor der Prepolymerisierung zugegeben.

Das Lithium wird als basische Lithium-Verbindung eingesetzt. Vorzugsweise sind darunter Hydroxide und Alkoholate zu verstehen. Es können aber auch Verbindungen verwendet werden wie Lithiumacetat, Lithiumoxide und Li-Metall. Sie werden in einer Konzentration von 0,1 bis zu 4,0, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 mmol/kg Polyol eingesetzt. Das entspricht einer Konzentration von 0,35 bis zu 14, vorzugsweise von 1,75 bis 7,0 ppm Lithium in dem Polyurethan-Prepolymeren. Die Lithiumverbindung kann als basischer Umesterungskatalysator vor oder während der Umesterung dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Es ist aber auch möglich, nach einer sauer katalysierten Umesterung die Säure mit der Lithiumverbindung zu neutralisieren.

- 4 -

Bei den vorzugsweise verwendeten oleochemischen Polyolen handelt es sich um Polyole mit Estergruppen, die sich von natürlichen Fetten und Ölen ableiten. Sie enthalten also Bausteine von Fettsäuren und Fettalkoholen. Ausgangsstoffe für die oleochemischen Polyole der erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymere sind Fette und/oder Öle pflanzlicher und/oder tierischer Herkunft mit vorzugsweise ungesättigten Fettsäureresten. Konkrete Beispiele sind Rizinusöl, Rüböl und Sojaöl. Es kommen aber auch in Frage: Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl und Fischöl. Diese Ausgangsfette werden vorzugsweise epoxidiert und umgeestert. Von den epoxidierten Triglyceriden wird vorzugsweise epoxidiertes Sojaöl verwendet. Die Epoxidation sowie die Umsetzung mit Alkoholen bzw. Carbonsäuren ist bekannt (siehe z.B. EP 125 579 und DE 36 26 223). Dabei entstehen Polyole, die neben den Ester-Gruppen auch noch Ether-Gruppen enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole werden neben den Fetten und Ölen auch noch mehrwertige Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 4 benötigt. Sie haben ein Molekulargewicht von weniger als 400. Geeignete mehrwertige Alkohole sind z.B. Glykol, Glycerin, Pentaerythrit und Trimethylolpropan. Neben diesen mehrwertigen Alkoholen können auch noch Dicarbonsäuren in einer untergeordneten Menge mitverwendet werden. Konkrete Beispiele sind Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Dimerfettsäure sowie deren Gemische.

Die Esterbildung erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden oleochemischen Polyole haben nach der Umesterung eine OH-Zahl von 100 bis 400, vorzugsweise von 150 bis 350.

- 5 -

Neben diesen oleochemischen Polyolen sind die Polyisocyanate der zweite wichtige Baustein für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymeren.

Besonders geeignete Isocyanate sind aromatische Polyisocyanate auf Basis von MDI (Methylenbisdiphenylisocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat). Insbesondere sind Mischungen von MDI mit höhermolekularen Homologen und einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von 2,3 bis 2,8 brauchbar. Als weitere aromatische Isocyanate sind zu nennen: NDI und TDI. Ferner sind auch cycloaliphatische Isocyanate wie IPDI, H12-MDI und aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat geeignet.

Das oleochemische Polyol und das Polyisocyanat werden in einem Mengenverhältnis eingesetzt, das dem Molverhältnis von OH : Isocyanat-Gruppen von 1 : 3 bis 1 : 11, insbesondere von 1 : 4 bis 1 : 6 entspricht.

Die Umsetzung zwischen dem oleochemischen Polyol und dem Polyisocyanat erfolgt üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 15 und 50 °C. Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den OH-Gruppen sind im Regelfall nicht notwendig. Es können jedoch zur Steuerung der Reaktion auch Katalysatoren in minimalen Mengen zugesetzt werden, die die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der OH-Gruppe beschleunigen, nicht jedoch deren Trimerisierung. Konkrete Beispiele sind Dimorpholinodiethylether, Bis(dimethylaminoethyl)ether, Dabco X-DM (Fa. Air Products) sowie N-Ethylmorpholin. Unter Umständen können aber auch andere Katalysatoren in Frage kommen, wenn sie die Isocyanatgruppen während der Lagerung nicht trimerisieren, z.B. N-substituierte Morpholine sowie deren Mischungen mit

- 6 -

Propylenoxid-Addukten des Triethanolamins, sowie die bekannten Metallkatalysatoren, insbesondere des Zinns.

Das Polyurethan-Prepolymer hat eine NCO-Funktionalität von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4,2 und einen NCO-Gehalt von 8 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 23, bezogen auf das Prepolymere sowie eine Viskosität von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 Pas bei 25 °C nach DIN 53015.

Zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen ist neben dem Polyurethan-Prepolymeren noch mindestens ein Amin-Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit den OH-Gruppen (incl. Wasser), mindestens ein Treibmittel und mindestens ein Schaumstabilisator notwendig. Darüber hinaus können noch weitere Additive zugesetzt werden, z.B. Lösungsmittel, Flammschutzmittel, Weichmacher, Zellregler, Emulgatoren, Fungizide, Füllstoffe, Pigmente und Alterungsschutzmittel. Die Zusammensetzung ist eine Lösung oder Emulsion.

Als Treibmittel wird vorzugsweise 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1-Difluorethan und Dimethylether eingesetzt. Es können aber auch Kohlendioxid, Distickstoffoxid, n-Propan, n-Butan und Isobutan verwendet werden. Als Treib- und Lösungsmittel dienen zweckmäßigerweise: chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von -40 bis +60 °C Propan/Butan-Gemische und Dimethylether oder deren Mischungen.

Weiterhin enthält die schaubildende Zusammensetzung zusätzlich Stabilisatoren. Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität der Zusammensetzung während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z. B. monofunktionelle

- 7 -

Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet. Beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure.

Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung 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 des Schaumkunststoffes. Wenn das Polyurethanprepolymer in der Hauptkette aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, gegebenenfalls in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

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

Als Schaumstabilisator werden vorzugsweise Siloxan-Oxyalkylen-Copolymere, z.B. Tegostab B 8404 (Fa. Goldschmidt), Dabco DC-190 oder Dabco DC-193 (Fa. Air Products) eingesetzt.

Die schaubildende Zusammensetzung setzt sich quantitativ vorzugsweise folgendermaßen zusammen:

- 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% an Isocyanat-Prepolymeren,
- 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,2 an Katalysatoren,
- 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25 an Treibmittel und

- 8 -

- 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 an Schaumstabilisator.
Von den fakultativen Additiven kann das Flammschutzmittel in einer Menge von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 zugesetzt werden.
Die übrigen fakultativen Additive können in einer Menge von 0,1 bis 3,0 zugesetzt werden, insbesondere von 0,2 bis 1,5. Bei den Angaben handelt es sich um Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Die schaumbildenden Zusammensetzungen ermöglichen die Herstellung eines Einkomponenten-Kunststoffschaumes aus einem Druckgefäß, der wie üblich mit Umgebungsfeuchtigkeit aushärtet. Aber auch ein Zweikomponenten-Kunststoffschaum ist ohne weiteres möglich, wenn der Zusammensetzung ein Polyol in möglichst äquivalenten Mengen oder in einem geringen Unterschub zugesetzt wird. Bei dem Polyol handelt es sich um üblicherweise eingesetzte Stoffe mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 oder 3, vorzugsweise primären OH-Gruppen.

Der so hergestellte Kunststoffschaum eignet sich insbesondere zum Dämmen, Montieren und Dichten im Bauwesen, insbesondere vor Ort.

Das erfindungsgemäße Polyurethan-Prepolymer eignet sich auch zur Herstellung von Klebstoffen. Sie bestehen im wesentlichen aus dem Polyurethan-Prepolymer und dem Amin-Katalysator. Treibmittel und Schaumstabilisatoren entfallen.

Das erfindungsgemäße Polyurethan-Prepolymer zeichnet sich durch eine hohe Lagerstabilität aus. Unter Lagerstabilität wird hierbei insbesondere der Viskositäts-Konstanz bei Lagerungstemperaturen von 20 bis 50 °C verstanden. Um die Lagerstabilitäten verschiedener Systeme vergleichen zu können, wird die Viskosität der Polymeren nach der Prepolymerisation und nach verschiedenen Lagerungszeiten bei 20 °C (Raumtemperatur) bzw. bei 50 °C gemessen. Die Viskositätsmessung selbst wird bei 25 °C mit einem Brookfield-Viskosimeter

- 9 -

vom Typ RVT vorgenommen. Wegen der unterschiedlichen Anfangsviskositäten wurde als kennzeichnende Größe für die Lagerstabilität nicht der absolute Viskositätsanstieg, sondern der auf die Startviskosität bezogene prozentuale Anstieg pro Monat Lagerung (= 30 Tage) verwendet. Diese Rechengröße wird als Viskositätsanstieg bezeichnet. Sie wird bei den beschriebenen Polyurethan-Prepolymeren ausschließlich in Gegenwart von Lösungsmitteln bestimmt, da die bevorzugte Anwendung solcher Prepolymeren High-solid-systeme mit Lösemittelgehalten von 5 bis 30 % sind. Als Lösemittel wird "FCKW-113" verwendet. Es können jedoch auch beliebige andere Lösemittel verwendet werden, sofern sie keine NCO-reaktiven Gruppen enthalten, z.B. Dimethoxymethan, Methylacetat, Pentan, Dimethylcarbonat usw..

Die Lagerstabilität des Polyurethan-Prepolymeren wird nicht nur durch die Art und Herstellung des oleochemischen Polyols bestimmt, sondern auch noch durch andere Faktoren: Art, Reaktivität und Verunreinigungen des Di- oder Polyisocyanates, Art und Konzentration der zur Beschleunigung der NCO/OH-Reaktion bei der Polyol-Isocyanat-Addition zugesetzten Katalysatoren, Art und Konzentration des für die NCO/H₂O-Reaktion zugesetzten Beschleunigers sowie auch durch die Temperaturführung während der Prepolymerisation. Von zusätzlichen aber untergeordnetem Einfluß auf die Lagerstabilität sind weiterhin auch noch die Zusätze von Lösemitteln, Flammschutzmitteln und Weichmachern.

Die erfindungsgemäße Verwendung von basischen Lithiumverbindungen als Katalysator verlängert die Lagerstabilität um ein Mehrfaches. Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen näher erläutert.

- 10 -

Beispiele

1. Herstellung der oleochemischen Polyole E1 bis E3 (Umesterungspolyole)

Rizinusöl, Glycerin (99,5 %) und Lithiumhydroxid werden in einem trockenen Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff 6 bis 8 Stunden bei 240 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 120 °C wird Vakuum (ca. 15 mbar) angelegt und 1 Stunde bei dieser Temperatur getrocknet. Gewichtsanteile der Ausgangsstoffe sowie die Eigenschaften der Umesterungspolyole sind der Tabelle 1 zu entnehmen:

Die Herstellung weiterer Umesterungspolyole (E5 bis E7) aus Gemischen von a) Rizinusöl, b) Rüböl, c) Glycerin und ggf. d) der Dicarbonsäure oder deren Anhydrid erfolgt analog der angegebenen Verfahrensvorschrift. Soweit abweichende Mengen von Lithiumhydroxid oder abweichende Kondensationsbedingungen verwendet wurden, ist dies bei den nachfolgend beschriebenen Polyolen vermerkt (s. Tabelle 3).

2. Herstellung von Prepolymer-Lösungen

Aus den beschriebenen erfindungsgemäßen Polyolen wird durch Zusatz von Weichmachern, Flammschutzmitteln, Tensiden, Katalysatoren, Polyisocyanat und einem leicht flüchtigen Lösemittel mit einem Siedepunkt von -40 °C bis +60 °C bei 1013 mbar eine Lösung eines NCO-Prepolymeren hergestellt. Die Polyaddition wird (nach dem Vermischen aller Komponenten bei Raumtemperatur) bei Temperaturen von +10 °C bis +50 °C durchgeführt.

24 Stunden nach der Mischungsherstellung wird die Viskosität der Prepolymer-Lösung gemessen, dieser Wert wird nachfolgend als Startviskosität bezeichnet. Der relative Viskositätsanstieg wird

- 11 -

aus den nach Lagerung bei 20 und 50 °C ermittelten absoluten Viskositäten errechnet.

Die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Lösungen (in Gewichts-Teilen) gehen aus der Tabelle 2 und 3 hervor, daneben sind die nicht erfindungsgemäßen Beispiele V1, V2, V3 und V4 aufgeführt (Tabelle 4).

Die Ergebnisse der Viskositäts-Untersuchungen zeigen, daß der Viskositätsanstieg um ein Vielfaches verringert wird, wenn LiOH anstelle von KOH als Katalysator für die Umesterung verwendet wird.

- 12 -

Tabelle 1

<u>Oleopolyol-Nr.</u>	<u>E1</u>	<u>E2</u>	<u>E3</u>
<u>Ausgangsstoffe</u>			
Rizinusöl 1 F	900	950	980
Glycerin	100	50	20
LiOH · 1H ₂ O	0,07	0,07	0,07
<u>Polyol-Daten:</u>			
OH-Zahl, mgKOH/g	320	241	197
Lithium-Gehalt, ppm	11,5	11,5	11,5
mmol/kg	1,65	1,65	1,65
Wassergehalt %	<0,2	<0,2	<0,2

- 13 -

Tabelle 2

<u>Beispiel Nr.:</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Polyol OHZ	320	241	197	320
Alkalimetall	Li	Li	Li	Li
Gehalt, ppm	11,5	11,5	11,5	11,5
Gehalt, mmol/kg	1,65	1,65	1,65	1,65
Oleopolyol E1	40,86			40,52
Oleopolyol E2		44,8		
Oleopolyol E3			48,13	
TMCP	54,32	50,28	46,95	53,28
Silikon-Tensid	3,8	3,96	3,96	3,85
DMDEE	1,02	0,96	0,96	2,35
OH-Zahl PC	130,8	108	94,8	129,7
NCO-Prepolymer:				
Polyol-Compound	32,4	36,27	38,86	32,4
Caradate 30	47,6	43,73	41,14	47,6
FCKW-113	20	20	20	20
Prepolymer-Lösung:	100	100	100	100
Daten der Prepolymeren:				
NCO/OH-Verhältnis	4,65	4,62	4,62	4,69
DMDEE %	0,33	0,35	0,37	0,76
Startviskosität mPas	1830	1400	1510	1880
Viskositätsanstieg				
bei 20 °C in %/Monat	10,6	8,2	7,9	14,7
bei 50 °C in %/Monat	102	67	58	138

Tabelle 3

<u>Polyol-Nr.</u>	<u>E5</u>	<u>E6</u>	<u>E7</u>
Rüböl	33	40	0
Rizinusöl	53	50	91
Glycerin*1P0	14	10	9
LiOH · 1 H ₂ O	0,007	0,007	0,007
Polyol-Daten:			
OH-Zahl	247	193	250
Lithium mmol/kg	1,65	1,65	1,65
Polyol	42,67	46,67	42,47
TMCP	48,92	44,92	49,12
Silikon-Tensid	3,82	3,82	3,82
DMDEE	0,93	0,93	0,93
OHZ-PC	109,4	93,5	110,2
NCO-Prepolymer:			
Polyol-Compound (PC)	36,57	39,75	36,42
Caradate 30	44,68	41,5	44,83
FCKW-113	18,75	18,75	18,75
Prepolymer-Lösung	100	100	100
Daten der Prepolymeren:			
NCO/OH-Verhältnis	4,8	4,8	4,8
DMDEE, %	0,40	0,43	0,39
Startviskosität mPas, 25 °C	950	850	1320
Viskositätsanstieg			
bei 20 °C in %/Monat			
bei 50 °C in %/Monat	40,1	45,3	42,5

Tabelle 4

Vergleichsbeispiele (nicht erfindungsgemäß)

<u>Beispiel Nr.:</u>	<u>V1</u>	<u>V2</u>	<u>V3</u>	<u>V4</u>
Polyol OHZ	180	180	150	320
Alkalimetall	-	-	K	K
Gehalt, ppm	0	0	15	15
Gehalt, mmol/kg	0	0	0,38	0,38
Sojapolyol 180A	48,93	48,5		
Aminopolyol			66,4	
Oleopolyol V4				40,86
TMCP	46,32	45,3	30	54,32
Silikon-Tensid	3,82	3,85	3,6	3,80
DMDEE	0,93	2,35	0	1,02
OH-Zahl PC	88,1	87,3	99,6	130,8
NCO-Prepolymer:				
Polyol-Compound	38	38	35,6	32,4
Caradate 30	42	42	44,4	47,6
FCKW-113	20	20	20	20,0
Prepolymer-Lösung	100,00	100,00	100,00	100,00
Daten der Prepolymeren:				
NCO/OH-Verhältnis	5,19	5,24	5,18	5,25
DMDEE %	0,35	0,89	0	0,33
Startviskosität mPas	2130	2170	3160	2450
Viskositätsanstieg				
bei 20 °C in %/Monat	25,1	43,4	-	-
bei 50 °C in %/Monat	309	480	223	241

Anmerkungen zu den Tabellen:

- Rizinusöl 1 F: technisches Rizinusöl, OHZ: 165 ± 5
- Sojapolyol 180A:
Oleochemisches Polyol, hergestellt aus epoxidiertem Sojaöl (mit 6,1 % Epoxid-Gehalt) durch Umsetzung mit Methanol.
OH-Zahl: 180. Viskosität: ca. 4 000 mPas bei 25 °C.
Epoxid-Sauerstoff: < 0,1 Gew.-%.
- Aminopolyol:
Petrochemisches Polyol, hergestellt durch Propoxylierung von Triethanolamin.
OH-Zahl: 150. Viskosität: 330 mPas bei 25 °C.
Kalium-Gehalt: 15 ppm (berechnet als Metall).
- TMCP: Tris(2-chlorpropyl)phosphat.
- Silikon-Tensid: Siloxan-Oxyalkylen-Copolymer.
- DMDEE: 2,2'-Dimorpholinodiethylether.
- PC = Polyol-Compound
- Caradate 30: Polymer-MDI der Fa. Shell AG mit einer Funktionalität von 2,7 und einem NCO-Gehalt von 31,0 Gew.-%.
- FCKW-113: 1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan.
- Glycerin · 1 PO: Addukt aus 1 mol Glycerin und 1 mol Propylenoxid
- Oleopolyol V4: Polyol aus 900 Gew.-Teilen Rizinusöl 1 F und 100 Gew.-Teilen Glycerin, hergestellt durch Erhitzen in Gegenwart von KOH, 15 pp Kalium-Gehalt, OH-Zahl 320.

Patentansprüche

1. Polyurethan-Prepolymer mit NCO-Gruppen aus Polyolen und Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,35-14 ppm Lithium und 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines die Feuchtigkeitshärtung beschleunigenden tertiären Amins enthält und frei von Na, K und sonstigen Aminen ist.
2. Prepolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol oleochemisch ist.
3. Prepolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Herstellung verwendete Polyol durch Umesterung von Rizinusöl, Rüböl, Sojaöl und epoxidierten Sojaöl mit 2 bis 4 OH-Gruppen enthaltenden kurzkettigen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von <400 sowie gegebenenfalls mit einer untergeordneten Menge an Dicarbonsäuren hergestellt wurde und die OH-Zahl des Polyols nach der Umesterung 150 bis 350 beträgt.
4. Prepolymer nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Polyols pro kg Polyol bis zu 4,0 mmol einer basischen Lithium-Verbindung, insbesondere Lithiumhydroxid vor der Umesterung zugesetzt wurde.
5. Prepolymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger für die Feuchtigkeitshärtung 0,1 bis 2,0 Gew.-% 2,2'-Dimorpholinodiethylether (bezogen auf die Summe von NCO-Prepolymer, Weichmacher/Flammschutzmittel, Lösemittel/Treibmittel und sonstiger Additive) vor der Prepolymerisation eingesetzt wurde.

6. Prepolymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat in Form der technischen Mischungen des Polymer-MDI mit Funktionalitäten von 2,3 bis 2,8 eingesetzt wurde.
7. Verwendung des Prepolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von feuchtigkeitshärtbarem Klebstoff oder Schaumstoff.
8. Verwendung des Prepolymeren nach Anspruch 7 zur Herstellung von feuchtigkeitshärtenden Lösungen in Einweg-Druckbehältern, wobei als Lösemittel a) chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von -40 °C bis $+60\text{ °C}$, b) Propan/Butan-Gemische, c) Dimethylether oder deren Mischungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/36 C08G18/10 C08G18/16

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 603 597 (BASF) 29 June 1994 see page 2, line 30 - page 5, line 22; claims 1-3; example 2 ---	1
Y	DE,A,43 41 264 (HENKEL) 8 June 1995 see page 2, line 62 - page 4, line 3; claims 1-5; examples ---	1
Y	DE,A,41 28 649 (HENKEL) 4 March 1993 see page 2, line 35 - page 4, line 66; claims; examples ---	1
A	EP,A,0 107 402 (FORD) 2 May 1984 see page 19, line 13 - page 19A, line 12 see page 29, line 9 - page 32, line 25; claims 1,11,12 --- -/--	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

21 November 1996

Date of mailing of the international search report

06.12.96

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

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03384

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 045 034 (ZANKL ET AL) 17 July 1962 see column 1, line 43 - column 3, line 4; claim 1; example 5 ---	1
A	DATABASE WPI Week 7405 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 07931V XP002019070 "ACETONATE ACETYL ELASTOMER FORMATE LITHIUM POLYUREA SODIUM SOLUTION STABILISED" & JP,A,48 012 347 (KAO SOAP) , 26 September 1975 see abstract ---	1
A	EP,A,0 256 355 (HENKEL) 24 February 1988 see the whole document & DE,A,36 26 223 cited in the application -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/03384

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-603597	29-06-94	US-A- 5324754	28-06-94
		CA-A- 2111044	15-06-94
		JP-A- 6322062	22-11-94

DE-A-4341264	08-06-95	WO-A- 9515349	08-06-95
		EP-A- 0731818	18-09-96

DE-A-4128649	04-03-93	AU-B- 660486	29-06-95
		AU-A- 2437592	05-04-93
		BR-A- 9206415	13-06-95
		CA-A- 2116536	18-03-93
		DE-D- 59205777	25-04-96
		WO-A- 9305008	18-03-93
		EP-A- 0600958	15-06-94
		ES-T- 2085030	16-05-96
		JP-T- 6510053	10-11-94

EP-A-107402	02-05-84	US-A- 4486556	04-12-84
		AU-A- 1971883	05-04-84
		DE-A- 3378473	22-12-88
		JP-A- 59089366	23-05-84
		CA-A- 1242828	04-10-88

US-A-3045034	17-07-62	CH-A- 366274	
		DE-B- 1049575	

EP-A-256355	24-02-88	DE-A- 3626223	04-02-88
		AU-B- 597704	07-06-90
		AU-A- 7635587	04-02-88
		CA-A- 1293584	24-12-91
		FI-C- 90781	25-03-94
		JP-A- 63041523	22-02-88
		US-A- 4742087	03-05-88
		ZA-A- 8705695	02-02-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03384

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/36 C08G18/10 C08G18/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 603 597 (BASF) 29.Juni 1994 siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 5, Zeile 22; Ansprüche 1-3; Beispiel 2 ---	1
Y	DE,A,43 41 264 (HENKEL) 8.Juni 1995 siehe Seite 2, Zeile 62 - Seite 4, Zeile 3; Ansprüche 1-5; Beispiele ---	1
Y	DE,A,41 28 649 (HENKEL) 4.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 66; Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP,A,0 107 402 (FORD) 2.Mai 1984 siehe Seite 19, Zeile 13 - Seite 19A, Zeile 12 siehe Seite 29, Zeile 9 - Seite 32, Zeile 25; Ansprüche 1,11,12 ---	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
21.November 1996	06.12.96	
Name und Postanschrift der Internationale 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 Bourgonje, A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03384

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 045 034 (ZANKL ET AL) 17.Juli 1962 siehe Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 3, Zeile 4; Anspruch 1; Beispiel 5 ---	1
A	DATABASE WPI Week 7405 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 07931V XP002019070 "ACETONATE ACETYL ELASTOMER FORMATE LITHIUM POLYUREA SODIUM SOLUTION STABILISED" & JP,A,48 012 347 (KAO SOAP) , 26.September 1975 siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 256 355 (HENKEL) 24.Februar 1988 siehe das ganze Dokument & DE,A,36 26 223 in der Anmeldung erwähnt -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03384

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-603597	29-06-94	US-A- 5324754	28-06-94
		CA-A- 2111044	15-06-94
		JP-A- 6322062	22-11-94

DE-A-4341264	08-06-95	WO-A- 9515349	08-06-95
		EP-A- 0731818	18-09-96

DE-A-4128649	04-03-93	AU-B- 660486	29-06-95
		AU-A- 2437592	05-04-93
		BR-A- 9206415	13-06-95
		CA-A- 2116536	18-03-93
		DE-D- 59205777	25-04-96
		WO-A- 9305008	18-03-93
		EP-A- 0600958	15-06-94
		ES-T- 2085030	16-05-96
		JP-T- 6510053	10-11-94

EP-A-107402	02-05-84	US-A- 4486556	04-12-84
		AU-A- 1971883	05-04-84
		DE-A- 3378473	22-12-88
		JP-A- 59089366	23-05-84
		CA-A- 1242828	04-10-88

US-A-3045034	17-07-62	CH-A- 366274	
		DE-B- 1049575	

EP-A-256355	24-02-88	DE-A- 3626223	04-02-88
		AU-B- 597704	07-06-90
		AU-A- 7635587	04-02-88
		CA-A- 1293584	24-12-91
		FI-C- 90781	25-03-94
		JP-A- 63041523	22-02-88
		US-A- 4742087	03-05-88
		ZA-A- 8705695	02-02-88
