

(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
29. Mai 2008 (29.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/061828 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 201/00 (2006.01) B32B 7/12 (2006.01)
C09D 201/02 (2006.01)

Wasserloch 8, 40789 Monheim (DE). MECKEL-JONAS,
Claudia [DE/DE]; Benrather Schlossallee 125B, 40597
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/059828

(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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2007 (18.09.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 055 974.6
24. November 2006 (24.11.2006) DE

(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).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Str. 4, 40593 Düsseldorf (DE). KOLLBACH, Guido [DE/DE]; Am Kempischen Weg 59, 47804 Krefeld (DE). GENTSCHEV, Pavel [DE/DE]; Am

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: REACTIVE ADHESIVE

(54) Bezeichnung: REAKTIONSKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a two-component binder system, consisting of a component A and a component B, wherein A) contains at least one polymer having at least two Michael acceptor groups, B) contains at least one polymer or oligomer having at least two primary or secondary amino groups or blocked amino groups, and optionally additives, adjuvants and/or catalysts, the component A having a number average molecular weight (M_N) between 1000 g/mol to 1000000 g/mol and the component B having two terminal amino groups. The invention also relates to two-component adhesives that are produced from said binder systems and to composite materials, e.g. films, that are bonded with the adhesives according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem bestehend aus einer Komponente A und einer Komponente B, wobei A) mindestens ein Polymer enthält, das mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppen aufweist, B) mindestens ein Polymer oder Oligomer enthält, das mindestens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen oder verkappte Aminogruppen aufweist, und ggf. Additive, Hilfsstoffe und/oder Katalysatoren, wobei die Komponente A ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_N) zwischen 1000 g/mol bis 1000000 g/mol aufweist und Komponente B endständig zwei Aminogruppen besitzt. Weiterhin werden 2K-Klebstoffe aus solchen Bindemittelsystemen beschrieben und Verbundmaterialien, z.B. Folien, die mit den erfindungsgemäßen Klebstoffen verklebt sind.

WO 2008/061828 A1

-1-

„Reaktionsklebstoff“

Die Erfindung betrifft Zwei-Komponenten-Bindemittel-Systeme, die auf Basis von Michael-Akzeptor-Gruppenhaltigen Polymeren und Aminogruppenhaltigen Polymeren vernetzen können. Solche 2-K-Bindemittelsysteme können zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen oder Vergußmassen eingesetzt werden.

Zwei-Komponenten-Bindemittel-Systeme, insbesondere auf Basis von Polyolen und NCO-terminierten Verbindungen, sind seit langem Stand der Technik. Sie werden beispielsweise im Bereich der metallverarbeitenden Industrie, der Fahrzeugindustrie, der Elektroindustrie, der Verpackungsindustrie oder der Bauindustrie als Kleb-, Dicht-, Füllstoffe oder Vergußmassen (Casting) eingesetzt.

Nachteilig an den als sogenannte Härter eingesetzten NCO-Gruppen tragenden Polyurethanen ist die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit. Bei der Lagerung dieser Verbindungen müssen daher entsprechend dichte Gebinde zum Einsatz kommen. Auch muß in der Regel die Polyolkomponente vor dem Mischen mit der Härterkomponente sorgfältig getrocknet werden, da ansonsten eine Restmenge an Feuchtigkeit zu unerwünschter Blasenbildung im Klebstofffilm führen kann, die unter Umständen Nachteile bei der Endanwendung verursacht. Ein weiterer Nachteil zumindest einiger Bindemittel-Systeme auf Basis von Zwei-Komponenten-Polyurethan-Klebstoffen ist die Toxikologie von monomeren Isocyanaten, insbesondere leicht flüchtigen und/oder leicht migrierenden monomeren Diisocyanaten, in der Härterkomponente. Entsprechende Anwendungen erfordern seitens des Anwenders aufwendige Arbeitsschutzmaßnahmen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft, gesetzlich vorgegeben durch die höchstzulässige Konzentration von Arbeitsstoffen als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz.

Freie monomere Polyisocyanate können aber auch in die Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein "wandern". Solche wandernden Bestandteile werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen umgesetzt. Im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind Migrate besonders unerwünscht. Einerseits kann die Wanderung der Migrate durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen, andererseits sind, abhängig von der Menge des migratfähigem freien monomeren Polyisocyanates, lange Wartezeiten notwendig, bevor das Verpackungsmaterial "Migrat-frei" ist und verwendet werden darf.

Ein weiterer unerwünschter Effekt, der durch die Migration monomerer Polyisocyanate hervorgerufen werden kann, ist der sogenannte Antisiegeleffekt bei der Herstellung von Beuteln oder Tragetaschen aus kaschierten Kunststoff-Folien: Häufig enthalten die kaschierten Kunststoff-Folien Gleitmittel auf Basis von Fettsäureamiden. Durch Reaktion von migriertem monomeren Polyisocyanat mit dem Fettsäureamid und Feuchtigkeit werden an der Folienoberfläche Harnstoffverbindungen gebildet, die einen Schmelzpunkt besitzen, der über der Versiegelungstemperatur der Kunststoff-Folien liegen kann. Dadurch entsteht eine artfremde Antisiegel-Schicht zwischen den zu versiegelnden Folienteilen, die einer einheitliche Siegel-Nahtbildung entgegenwirkt.

Die EP 1462501 beschreibt Michael-vernetzende Mischungen, die aus einem multi-funktionellen Michael-Donor und mindestens einem multifunktionellen Michael-Akzeptor bestehen. Als Michael-Donor werden Verbindungen beschrieben, die Acetoacetoxy-funktionelle Gruppen tragen. In der EP 1435383 wird ein Verfahren zum Verkleben von Substraten beschrieben, wobei als Klebstoff eine Mischung aus einem multifunktionellen Michael-Donor und einem multifunktionellen Michael-Akzeptor beschrieben werden, wobei ein stark basischer Katalysator enthalten sein muss. Als Michael-Donor werden die üblichen Michael-reaktiven funktionellen Gruppen beschrieben, die C-H-Acide

Gruppen aufweisen durch aktivierende benachbarte CO- oder CN-Gruppen. Als stark basische Katalysatoren werden Verbindungen beschrieben, die aus dem Michael-Donor ein H-Atom entfernen können, wobei Aminverbindungen, Amoniumverbindungen, Hydroxide oder Alkoxide aufgezählt werden. Insbesondere werden tertiäre Amine wie DBU oder DBE aufgeführt.

Nachteile der oben angeführten Michael-vernetzenden Systeme sind darin zu sehen, dass häufig sehr starke Katalysatoren eingesetzt werden müssen. Das kann unter Umständen schädigende Einwirkungen auf das Substrat hervorrufen. Weiterhin sind auch bei Verarbeitung von stark basischen Materialien entsprechende arbeitshygienische Vorsichtsmaßnahmen notwendig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Bindemittel-System zur Verfügung zu stellen, das mindestens gleich gute Produkteigenschaften aufweist wie ein Zwei-Komponenten-Bindemittel-System auf Basis von Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen und Polyolen, ohne aber die Nachteile derartiger Systeme zu besitzen. Insbesondere sollen die Systeme gute Klebe-/Dichteigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im Wesentlichen in einem Bindemittel-System, bestehend aus den Komponenten A und B, bei dem

- A) mindestens ein Polymer enthält, das mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppen aufweist,
- B) mindestens ein Polymer oder Oligomer enthält, das mindestens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen oder verkappte Aminogruppen aufweist, und ggf. Additive, Hilfsstoffe und /oder Katalysatoren, wobei die Komponente A ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_N) zwischen 500 g/mol bis 1000000 g/mol aufweist und Komponente B endständig zwei Aminogruppen besitzt.

Die Obergrenze des Molekulargewichtes (M_N) von Komponente A kann auch im Einzelfall bis zu 10. 000 000 g/mol liegen, bevorzugt weist Komponente A ein mittleres Molekulargewicht (M_N) von 1500 g/mol bis 100 000 g/mol, insbesondere bevorzugt von 2000 g/mol bis 50 000 g/mol auf. Die Molekulargewichte beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_N), wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind.

Als mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppen tragende Verbindung können beliebige Polymere eingesetzt werden, sofern das Kriterium der Molmasse erfüllt ist und sie keine anderen funktionellen Gruppen aufweisen, welche die Reaktion mit der Komponente B stören könnten. Die mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppen tragende Verbindung kann sowohl linear als auch verzweigt sein.

Unter funktionellen Gruppen, die als Michael-Akzeptor wirken, sind funktionelle Gruppen zu verstehen, die ungesättigte Doppelbindungen aufweisen und in α -Stellung mindestens einen Elektronen anziehenden Substituenten aufweisen. Beispielsweise handelt es sich dabei um α - β -ungesättigte Carbonsäurederivate aus 2 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, die eine lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Struktur aufweisen können. Insbesondere handelt es sich dabei um α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen wie α - β -ungesättigte Aldehyde oder Ketone, Acrylsäurederivate, Methacrylsäurederivate, Crotonsäurederivate, Itaconsäurederivate, Maleinsäurederivate, Fumarsäurederivate, Citraconsäurederivate, Zimtsäurederivate, α -Sulfon- oder Phosphon-substituierte ungesättigte Verbindungen, wie Vinylsulfonderivate, Vinylphosphonderivate oder Nitro-Styrolerivate.

Erfindungsgemäß müssen mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppe im Polymeren vorhanden sein. Es können sich jedoch auch bis zu zehn, insbesondere bis zu fünf Michael-Akzeptor-Gruppen in dem Polymergerüst einreagiert sein. Es kann sich um unterschiedlich funktionelle Michael-Akzeptor-Gruppen handeln, bevorzugt handelt es sich jedoch um gleiche funktionelle Gruppen. Das Äquivalenzgewicht bezogen auf diese Gruppe soll im Allgemeinen

zwischen 100 bis 30000 g/mol betragen insbesondere zwischen 200 bis 20000 g/mol.

Die Ausstattung des Polymeren mit α - β -ungesättigten Carbonylgruppen, im Folgenden als Funktionalisierung bezeichnet, kann während des Polymerkettenaufbaus erfolgen, wobei entsprechende monomere Bausteine, die aktivierte ungesättigte Doppelbindungen enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt ist aber die nachträgliche Funktionalisierung eines bereits hergestellten Basispolymeren. Besonders bevorzugt ist hierbei die Addition von Hydroxyalkyl-substituierten ungesättigten Carbonsäureestern an Anhydridgruppen oder Isocyanatgruppen tragende Basispolymere. Zur nachträglichen Funktionalisierung der Basispolymer können beispielsweise Hydroxy-substituierte Alkylester von α - β -ungesättigten Carbonsäuren, Hydroxy-substituierte Alkylamide von ungesättigten Carbonsäuren durch Umesterung mit Carboxyl- oder Estergruppen des Basispolymeren umgesetzt werden. Es werden dann Polymere erhalten, die seitenständig anhängende aktivierte ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung sind Alkylidenmalonester, die sich durch Umesterung in die Polymerkette einfügen lassen oder durch Knoevenagel-Reaktion aus Polymeren vorzugsweise Polyestern mit Carboxylderivaten wie Aldehyden und Ketonen herstellen lassen; Knoevenagel-Reaktionsprodukte mit Aldehyden bevorzugt.

Die Michael-Akzeptor-Gruppen von Komponente A sind vorzugsweise an den Polymerkettenenden angeordnet, jedoch können in manchen Fällen auch Verbindungen als Komponente A eingesetzt werden, welche diese Gruppen in statistischer Verteilung über die gesamte Polymerkette enthalten.

Bevorzugt ist Komponente A ein Michael-Akzeptor-Gruppen tragendes Polymer, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe der fettchemischen Verbindungen, Polyether, Polyetherpolyole, Polyester, Polyesterpolyole, Polycarbonate, Polycarbonsäuren, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyamide,

Polyurethane oder Mischungen daraus. Als fettchemische Verbindungen werden bevorzugt Rizinusöl oder Dimerdiol eingesetzt, die zusätzlich alkoxyliert sind. Unter Polyamiden als Komponente A werden solche verstanden, die keine aminischen NH-Gruppen aufweisen. Solche Basispolymere sind an sich bekannt und können nach ihren Grundeigenschaften ausgewählt werden.

Durch die Auswahl der Komponente A und die Auswahl der Funktionalisierung mit den ungesättigten Carbonylderivaten ist es möglich Polymere zu erhalten, die Urethangruppen enthalten oder nur Estergruppen. Dadurch kann die Viskosität des Polymeren beeinflusst werden. In einer weiteren Ausführungsform kann in dem Bindemittel-System zusätzlich zu höhermolekularen Polymeren eine weitere niedermolekulare Komponente (A1) enthalten sein, die mehrere α - β -ungesättigten Carbonylgruppen aufweist. Diese Komponente soll ein Molekulargewicht < 1000 g/mol aufweisen, bevorzugt < 800 g/mol, und mindestens zwei α , β -ungesättigten Carbonylgruppen enthalten. Es kann sich dabei beispielsweise um zwei- bis fünf-funktionelle Alkohole handeln, die über Estergruppen mit den oben erwähnten α , β -ungesättigten Carbonsäuren umgesetzt wurden. Komponenten dieser Art werden auch als Reaktivverdünner bezeichnet und können beispielsweise in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.% bezogen auf die Menge an Komponente A zugesetzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Bindemittel-System, ist als Komponente B mindestens eine mindestens zwei $-NHR$ -Atomgruppierungen tragende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen enthalten, mit $R = H$, Alkyl- oder Aryl-Rest oder eine mindestens eine $-NH_2$ -Gruppe tragende Verbindung. Diese Komponente B weist als Komponente B1 ein mittleres Molekulargewicht (M_N) von 60 g/mol bis 500 g/mol, bevorzugt von 60 g/mol bis 300 g/mol auf oder weist als Komponente B2 ein mittleres Molekulargewicht (M_N) von mehr als 500 g/mol auf, wobei Komponente B jeweils einzeln als Komponente B1 oder B2 oder als Gemisch von B1 mit B2 vorliegt. Das Gewichtsverhältnis von (B1) zu (B2) in eingesetzten Mischungen von (B1) mit (B2) beträgt 0,5 : 20 bis 20 : 0,5.

Die Obergrenze des Molekulargewichtes (M_N) von Komponente B2 liegt bei 5 000 000 g/mol. Bevorzugt weist Komponente B2 ein mittleres Molekulargewicht (M_N)

von 800 g/mol bis 2 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt von 1000 g/mol bis 1 500 000 g/mol auf. Die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente B1 wird als Einzelkomponente oder bevorzugt als Mischung der entsprechenden, als Komponente B1 einsetzbaren Verbindungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Komponente B kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Das Molekülgerüst von Komponente B kann aliphatische, aromatische, aliphatisch-aromatische, cycloaliphatische und heterocyclische Strukturen enthalten. Im Molekül können primäre und/oder sekundäre und tertiäre Amine vorhanden sein, jedoch müssen mindestens zwei –NHR-Atomgruppierungen oder eine –NH₂-Gruppe, bevorzugt zwei primäre Aminogruppen, enthalten sein. Die Aminfunktionen selbst sind aliphatisch, das heißt dass die dem Aminstickstoff unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatome nicht Teil einer aromatischen Ringstruktur sind.

Komponente B1 wird bevorzugt aus der Gruppe der Alkylendiamine und/oder Cycloalkylendiamine ausgewählt. Unter Alkylendiaminen sind Verbindungen der allgemeinen Formel R⁴R⁵N-Z –NR⁶R⁷ zu verstehen bei denen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander H, Alkyl- oder Cycloalkylreste sein können. Z bedeutet eine lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte Alkylkette mit ≥ 2 C-Atomen. Bevorzugte Beispiele sind Diaminoethan, Diaminopropan, 1,2-Diamino-2-methylpropan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, Diaminobutan, Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, Neopentyldiamin, Diaminohexan, 1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diamino-2,4,4-trimethylhexan, Diaminoheptan, Diaminooctan, Diaminononan, Diaminodecan, Diaminoundecan, Diaminododecan, Dimeramin (kommerziell beispielsweise unter dem Handelsnamen Versamin 551 von der Fa. Cognis erhältlich), Triacetondiamin, Dioxadecandiamin, N,N-Bis(3-Aminopropyl)-dodecylamin oder Gemische daraus.

Unter Cycloalkylendiaminen sind Verbindungen der allgemeinen Formel R⁸R⁹N-Y –NR¹⁰R¹¹ zu verstehen bei denen R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander H, Alkyl- oder Cycloalkylreste sein können. Y bedeutet einen gesättigten oder

ungesättigten Cycloalkylrest mit ≥ 3 C-Atomen, vorzugsweise > 4 C-Atomen. Bevorzugt sind Diaminocyclopentane, Diaminocyclohexane, Diaminocycloheptane, beispielsweise 1,4-Cyclohexandiamin; 4,4'-Methylen-bis-cyclohexylamin, 4,4'-Isopropylen-bis-cyclohexylamin, Isophorondiamin, m-Xylylendiamin, N-Aminoethylpiperazin oder Gemische daraus.

Die Diamine können auch sowohl Alkyl- als auch Cycloalkylreste gemeinsam enthalten. Bevorzugte Beispiele sind Aminoethylpiperazin, 1,8-Diamino-p-menthan, Isophorondiamin, 1,2-(Bisaminomethyl)-cyclohexan, 1,3-(Bisaminomethyl)-cyclohexan, 1,4-(Bisaminomethyl)-cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan. Weitere Beispiele für als Komponente B1 erfindungsgemäß einsetzbare Diamine sind Bis-(6-aminohexyl)-amin, α,α -Diaminoxylol, usw.

Bevorzugt werden als Komponente B1 und/oder Komponente B2 polyfunktionelle Amine eingesetzt. Insbesondere sind dies aminfunktionalisierte Polyalkylenglykole, wie 1,2-Bis-(aminoethoxy)-ethan, 1,13-Diamino-4,7,10-trioxatridecan. Bevorzugt erfindungsgemäß einsetzbare aminfunktionalisierte Polyalkylenglykole sind kommerziell erhältlich. Ebenfalls bevorzugt als Komponente B1 und/oder Komponente B2 einsetzbare polyfunktionelle Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH})_x\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, mit $2 \leq x \leq 10$, wie z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Bis-(3-aminopropyl)-amin, N,N-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin, Bishexamethylentriamin, Heptaethylenoctamin und ähnliche.

Als Komponente B2 werden bevorzugt Polymere eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyamine, Polyimine, Polyether, Polyamide, Polyaminoamide, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylamine oder Mischungen daraus.

Polyamine, die als Komponente B2 einsetzbar sind, werden bei Henry Lee und Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, Kapitel 7, Seiten 7-1 bis 7-33, McGraw-Hill Book Company, New York 1967 und dort zitierte Literatur, sowie bei Clayton A. May, Epoxy Resins, Seiten 466 - 468, Marcel Dekker, New York 1988 und dort zitierte Literatur, beschrieben.

Bevorzugte Polyimine sind Polyethylenimine. Die Aminwasserstofffunktionen der Polyethylenimine können auch teilweise modifiziert sein, wie zum Beispiel durch Alkylierung, Benzylierung, Acylierung, Alkoxylierung, vorzugsweise Ethoxylierung und/oder Propoxylierung. Insbesondere bevorzugt ist die Modifizierung mit Epichlorhydrin. Bevorzugt einsetzbare Polyethylenimine sind kommerziell erhältlich.

Polyaminoamide enthalten in der Hauptkette sowohl Amin- als auch Amid-Funktionalitäten. Polyaminoamide werden durch Polykondensation von Polyaminen und Dicarbonsäuren oder durch Michael-Addition von Acrylsäureestern an Diamine und anschließender Polykondensation der resultierenden Aminosäureester hergestellt. Polyaminoamide, die als Komponente B2 einsetzbar sind, werden bei Henry Lee und Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, Kapitel 10, Seiten 10-1 bis 10-23, McGraw-Hill Book Company, New York 1967, sowie bei Clayton A. May, Epoxy Resins, Seiten 469, Marcel Dekker, New York 1988 und dort zitierte Literatur, beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Polyaminoamide eingesetzt, die erhältlich sind durch Polykondensation von aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren. Einsetzbar sind auch die ungepfropften und gepfropften Polyaminoamide, wie sie in der WO 94/29422 beschrieben sind.

Weitere bevorzugt als Komponente B2 einsetzbare Polyamine sind Polyvinylamine. Polyvinylamine können beispielsweise hergestellt werden durch Polymerisation von N-Vinylacylaminen, wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid,

usw. und anschließender vollständiger oder teilweiser Hydrolyse der Amidgruppe. Aminterminierte Polyetherurethane sind ebenfalls erhältlich.

Weitere, als Komponente B2 einsetzbare Polyamine sind hochverzweigte Polymere, die an den Zweigenden Aminogruppen, insbesondere primäre Aminogruppen, tragen. Eine als Komponente B2 besonders bevorzugte Gruppe hochverzweigter Polymerer sind die dendritischen Polymeren, die auch als Dendrimere, Kaskadenpolymere oder „starburst“-Polymere bezeichnet werden. Hierunter werden synthetische Makromoleküle verstanden, die man schrittweise durch Verknüpfung von jeweils 2 oder mehr Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomeren aufbaut, so dass mit jedem Schritt die Zahl der Monomer-Endgruppen exponentiell anwächst und am Ende eine kugelförmige Baumstruktur entsteht. Bevorzugte Dendrimere sind Polyaminoamide (PAMAM) mit primären Aminofunktionen an den Zweigenden.

Eine weitere bevorzugte Gruppe hochverzweigter Polymerer, die als Komponente B2 eingesetzt werden, entsteht zum Beispiel durch Stufenreaktion von Acrylsäureestern mit geeigneten Vertretern der oben erwähnten polyfunktionellen Amine der allgemeinen Formel $H_2N-(CH_2CH_2-NH)_x-CH_2CH_2-NH_2$ mit $2 \leq x \leq 10$, wie z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin.

Die erfindungsgemäß einsetzbare Komponente (B2) kann auch durch Reaktion eines Überschusses der oben erwähnten, als Komponente (B1) einsetzbaren niedermolekularen polyfunktionellen Amine mit cyclischen Carbonaten hergestellt werden, die ein mittleres Molekulargewicht (M_N) von weniger als 1000 g/mol, bevorzugt von 100 g/mol bis 800 g/mol aufweisen. In diesen Fällen ist ein geeigneter molarer Überschuss an Amin in Relation zu Cyclocarbonat zu wählen, so dass einerseits das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht und zusätzlich die erfindungsgemäße Aminfunktionalität für den Einsatz als Komponente B2 vorhanden ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente B2 wird als Einzelkomponente oder auch als Mischung der entsprechenden, als Komponente B2 einsetzbaren Verbindungen eingesetzt.

Als B3 können ggf. auch Verbindungen enthalten sein, die mindestens eine primäre Aminogruppe aufweist. Diese kann ebenfalls mit zwei aktivierten Doppelverbindungen reagieren. Als Substituent R an der Aminogruppe können verschiedene organische Radikale ausgewählt werden, beispielsweise Alkyl-, Aryl-Substituenten, lineare, verzweigte, cyclische oder heterocyclische Substituenten, Substituenten auf Basis von Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten, Polyurethanen oder Polyolefinen. Das Molekulargewicht von B3 soll bevorzugt zwischen 50 bis 5000 g/mol betragen, insbesondere zwischen 100 bis 2000 g/mol.

In einer besonderen Ausführungsform kann auch eine Komponente B4 eingesetzt werden, die blockierte primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweist. Es kann sich dabei um die oben angegebenen Polyamine handeln, die an den Aminfunktionen mit Blockierungsmittel umgesetzt sind. Eine Blockierung kann beispielsweise durch Ketimingruppen, Oxazolidingruppen oder Azetidin-Gruppen durchgeführt werden. Solche blockierten Amine sind kommerziell erhältlich beispielsweise unter dem Handelsnamen Desmophen (Bayer) oder in der DE 10356489 beispielhaft beschrieben.

Die entsprechenden Blockierungsmittel spalten sich unter Feuchtigkeitseinwirkung ab. Dann entstehen primäre oder sekundäre Aminogruppen, die dann mit den reaktiven Michael-Akzeptor-Gruppen der Komponente A reagieren können.

Das erfindungsgemäße Bindemittel-System eignet sich insbesondere als Kleb-/Dichtstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Kleb-/Dichtstoffes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittel-Systems, wobei man Komponente A mit Komponente B im Verhältnis der α,β -ungesättigten aktivierten Doppelbindungen zu primären

Aminwasserstoffgruppen von 3:1 bis 1:5, bevorzugt 2,5:1 bis 1:4, besonders bevorzugt von 2:1 bis 1:2,5 und insbesondere von 1,5:1 bis 1:1,5 mischt. Dabei sind jeweils die funktionellen Gruppen der Komponenten A, A1 sowie B1, B2, B3, B4 insgesamt zu berücksichtigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geschieht die Reaktion zwischen Komponente A und Komponente B in Gegenwart eines Lösemittels.

Als Lösemittel sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannte Lösemittel verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan, Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel. Bevorzugt werden Halogen-freie Lösemittel eingesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geschieht die Reaktion zwischen Komponente A und Komponente B unter Katalyse. Hierzu werden der Mischung katalytische Mengen einer Base hinzugegeben. Derartige Basen und einzusetzende Mengen sind in Houben-Weyl, Bd. XI/1, (1957), Seite 277 ff. und Patai, „The Chemistry of the Amino Group, Seite 61-65, Interscience, New York (1968) beschrieben. Erfindungsgemäß muss in der Komponente B eine die Michael-Reaktion katalysierende Verbindung vorhanden sein. Diese besteht aus Katalysatoren in Form von Lewis-Basen oder Brönstedt-Basen, wobei die konjugierten Säuren der letzteren einen pK_A -Wert von mindestens 10 haben. Dabei handelt es sich insbesondere um aminhaltige oder aminfreie Basen. Beispiele für Amin-freie Basen sind Hydroxide oder Alkoholate von Alkalimetallen wie LiOH, NaOH, KOH, NaH, KH, CaH_2 , Na-Methanolat, Na-

Ethanolat, K-Methanolat, K-tert.-Butanolat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat oder ähnliche Verbindungen.

Als besonders geeignet erweisen sich Lewis-Basen, wie z.B. solche aus der Gruppe von cycloaliphatischen Aminen, wie Diazabicyclooctan (DABCO), tert.-aliphatischen Aminen, wie Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldiisopropylamin oder N-Butyldiethanolamin, sowie Amidinen wie Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), und Guanidinen, wie z.B. N,N,N',N'-Tetramethylguanidin, Pyridinderivate, wie Copolymere der 2,3,4-Vinylpyridine oder Aminhaltige Acrylatcopolymere, wie Acrylsäure-(2-dimethylaminoethyl)ester, Acrylsäure-(2-diethylaminoethyl)ester, oder Acrylsäure-(3-dimethylaminopropyl)ester. Weitere Beispiele sind alkyl- oder arylsubstituierte Phosphane, wie z.B. Tributylphosphan, Triphenylphosphan, Tris-p-tolylphosphan, Methyldiphenylphosphan, sowie hydroxy- und aminfunktionalisierte Phosphane. Es sind auch basische Ionenaustauschharze geeignet. Der Katalysator ist in Komponente A oder B enthalten.

Überraschend wurde gefunden, dass derartige Bindemittel-Systeme sich als Kleb-/Dichtstoffe eignen und sich durch eine sehr gute Adhäsion auf Oberflächen unterschiedlichster Materialien auszeichnen. Die im NCO-Gruppen freien Kleb-/Dichtstoffe können dabei in Substanz oder als Lösung in gebräuchlichen organischen Lösemitteln verwendet werden. Die Bindemittelbasis kann dabei variieren, so können beispielsweise Polyurethane oder Polyester als Basispolymere enthalten sein. Im wesentlichen frei an NCO-Gruppen bedeutet, dass der NCO-Gehalt in Komponenten nur möglich Spuren einer Synthesereaktion darstellen soll.

Das erfindungsgemäße Bindemittel-System eignet sich zum Verkleben und Dichten der unterschiedlichsten Substrate. Zu diesen Substraten zählen beispielsweise Holz, Metall, Glas, Pflanzenfasern, Stein, Papier, Cellulosehydrat, Kunststoffe wie Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Copolymere

von Vinylacetatolefinen, Polyamide, insbesondere Kunststofffolien, Metalle, insbesondere Folien aus Aluminium, Blei oder Kupfer.

Aus dem Bindemittel-System können ein- oder zweikomponentige Klebstoffe, Dichtstoffe oder Vergußmassen hergestellt werden. Dabei können diese Massen übliche Additive, wie Weichmacher, Silane, Antioxidantien, UV-Stabilisierungsmittel und Alterungsschutzmittel enthalten. Bevorzugt einsetzbare Weichmacher sind Phthalsäureester, beispielsweise Dioctylphthalat, Ditridecylphthalat und Butylbenzylphthalat, Phosphorsäureester, beispielsweise Tricresylphosphat, Adipate, beispielsweise Dioctyladipat, oder Benzoate, beispielsweise Propylenglykoldibenzoat. Amino-, Epoxy-, oder Mercaptosilane, insbesondere γ -Glycidyoxypropyl- oder γ -Amino-propyl-trimethoxysilan, können zur Verbesserung der Haftung auf Glas, Metallen etc. zugesetzt werden. Die oben genannten Additive können in einer der beiden Komponenten A oder B oder in beiden Komponenten enthalten sein.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Bindemittel-System als Zweikomponenten-Klebstoff zum Verkleben von Papier, Pappe, Holz, Kunststoff, Metall oder Steingut. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Bindemittel-System als lösemittelfreier oder lösemittelhaltiger Kaschierklebstoff verwendet.

Das erfindungsgemäße Bindemittel-System kann mit allen gängigen Auftragsverfahren auf die zu verklebenden Substrate aufgebracht werden, beispielsweise durch Sprühen, Rakeln, Walzenauftragswerke im Falle der Anwendung eines lösemittelfreien Bindemittel-Systems oder eines lösemittelhaltigen Bindemittel-Systems.

Wenn eine Komponente B4 eingesetzt wird, ist es auch möglich, durch feuchtigkeitsvernetzbare Einkomponentenklebstoffe oder Dichtungsmassen herzustellen. Durch die Auswahl der Additive kann die Viskosität des Klebstoffs beeinflusst werden. Werden hochmolekulare Polymere als Komponente A oder B eingesetzt, kann beispielsweise durch Lösemittel, Weichmacher oder

Reaktivverdünner die Viskosität gesenkt werden. Durch die Verwendung von niedrigmolekularen Stoffen als Komponente A1 oder B1 ist es jedoch auch möglich ohne Verwendung von Lösemitteln niedrigviskose Klebstoffsysteme herzustellen. Dabei wird eine Viskosität des 2K-Klebstoffs von 100 mPas bis zu 10000 mPas bei Applikationstemperatur erhalten, insbesondere zwischen 500 bis 5000 mPas. Bei lösemittelfreien Klebstoffen wird meistens eine höhere Mess/Applikationstemperatur bis zu 80 °C gewählt, bei lösemittelhaltigen Klebstoffen wird meistens bei einer Temperatur zwischen 20°C bis 30°C gemessen. (nach Brookfield LVT, EN ISO 2555).

Durch seine niedrige Viskosität eignet sich das erfindungsgemäße Klebstoff-System insbesondere zum Verkleben temperaturempfindlicher Kunststofffolien, beispielsweise von Polyolefinfolien, insbesondere aus Polyethylen oder Polypropylen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Folienverbunden, die durch das teil- oder vollflächige Verkleben von mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen Kunststofffolien erhältlich sind, unter Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoff-Systems. Ggf. können andere Substrate, z.B. Papier oder Metallfolien mit verklebt werden.

Der Auftrag des Zwei-Komponenten-Klebstoffs auf die zu verklebenden Folien kann mit üblicherweise für solche Zwecke eingesetzten Maschinen, beispielsweise mit herkömmlichen Laminiermaschinen, erfolgen. Zur Verklebung oder Abdichtung wird mindestens eine Seite eines zu verklebenden oder zu dichtenden Substrats mit der Mischung beschichtet und die so beschichtete Seite mit mindestens einem weiteren Substrat verbunden. Die Applikationstemperaturen kann dabei zwischen 20°C bis zu 80°C betragen, üblicherweise bis zu 50°C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verbundfolie, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen

Klebstoff-Systems. Die Verbundfolie ist insbesondere zur Verpackung von Lebens- und Genussmitteln und Arzneimitteln geeignet.

Zur Verwendung als Dichtungsmasse werden dem erfindungsgemäßen Bindemittel-System anorganische Füllstoffe wie Ruß, Calciumcarbonat, Titandioxid und dergleichen zugesetzt. Als anorganische Füllstoffe finden vorzugsweise hochdisperse Kieselsäuren, vor allem pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren Verwendung, welche thixotropierend wirken und deren thixotropierende Eigenschaften in den erfindungsgemäßen Bindemittel-Systemen auch nach längerer Lagerung erhalten bleiben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Bindemittel-System zur Herstellung von Montageschäumen oder Vergussmassen verwendet. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Bindemittel-System als Vergussmasse für elektrische Bauteile wie Kabel, Lichtwellenleiter, Leisten oder Stecker zum Schutz gegen das Eindringen von Verunreinigungen, insbesondere Wasser, wie bedingt auch vor mechanischen Beschädigungen beim Verlegen oder aufgrund von Temperaturbeanspruchungen. Das Bindemittel-System enthält hierzu bevorzugt hochdisperse Kieselsäure und ggf. Hohlkörper, beispielsweise Glashohlkörper sowie bevorzugt ein Lösemittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, ein organisches Verdickungsmittel auf Basis eines Polymeren und gewünschtenfalls ein Dispergiermittel. Das Bindemittel-System zeichnet sich als Vergussmasse durch eine gute Thermostabilität aus.

Durch mit dem Zweikomponenten Bindemittelsystem hergestellte Klebstoffe oder Dichtungsmassen ist es möglich Systeme herzustellen, die keine niedermolekularen migrierenden Amine enthalten. Die arbeitsphysiologischen Vorkehrungen können eingeschränkt werden, da keine flüchtigen oder reaktiven Isocyanate enthalten sind. Die im allgemeinen hoch-molekularen Amine der erfindungsgemäßen Klebstoffe zeigen nur eine geringe Migrationsneigung, bei einer Verklebung von Folien oder anderen Kunststoffsubstraten ist also auch nach längerer Lagerung die Migration von Aminen in das verpackte Gut verringert.

Durch die Auswahl der Polymerkomponenten ist es möglich, dünnviskose Klebstoffe oder Vergussmassen herzustellen, die keine Lösemittel enthalten und gegebenenfalls auch ohne Weichmacher hergestellt werden können.

Nachfolgend soll die Erfindung an einigen exemplarischen Beispielen näher erläutert werden. Dabei sind die angegebenen Mengen Gewichtsprozent, falls nicht anders angegeben.

Viskositätsmessungen:

Schmelzviskositäten wurden gemessen mit einem ICI Cone Plate Viscometer der Fa. Epprecht, Kegel-Typ D.

Zugprüfmessung nach DIN 53504

Rohstoffe:

Polyol A	Flüssiges Polyesterpolyol mit einer Funktionalität von 2 der Fa. Henkel mit einer OH-Zahl von 58
Polyol B	Flüssiges Polyesterpolyol mit einer Funktionalität von 2 der Fa. Henkel mit einer OH-Zahl von 140
Polyol C	Amorphes Polyesterpolyol mit einer OH-Zahl von 43 (Dynacoll 7150 der Fa. Degussa)
Polyol D	Kristallines Polyesterpolyol mit einer OH-Zahl von 28 (Dynacoll 7360 der Fa. Degussa)
Lupranat MIS	Diphenylmethandiisocyanat, Isomerengemisch (BASF)
MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur 44 M der Fa. Bayer)
PEI	Polyethylenimin, niedrig molekular, (Fa. Aldrich Chemical Company)
HEA	2-Hydroxy-ethylacrylat
Tone M-100	Caprolactonacrylat (Dow)
Desmophen VPLS 2965	Ketimin (Bayer)
Jeffamine T 403	Trimethylolpropan-poly(oxypropylene)-Triamin (Huntsman)
GLYMO	3-Glycidioxypropyltrimethoxysilan (Degussa)
BHT	3,5-di-tert. Butyl-4-Hydroxytoluol
TEPA	Tetraethylenpentamin (Bayer)
CPP-Folie	Casted Polypropylen (Nordenia), Typ PP0946.080 (Dicke 50 µm)
PET-Folie	Polyethylenterephthalat-Folie Typ RNK 12 (Mitsubishi) (Dicke 12 µm)

Beispiel 1 (Prepolymer)

In einem 1-Liter Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer sowie Ein- und Auslassventil zur Beaufschlagung von Schutzgas, werden 120 g Polyol A, 100g Polyol B und 80 g Polyol C vorgelegt, aufgeschmolzen und 1 Stunde bei 120°C bei einem Druck von < 10 mbar getrocknet. Nach Belüften mit trockenem Stickstoff wird die Innentemperatur auf 90°C abgesenkt und 82 g MDI zugegeben. Anschließend wird bei 100°C weitergerührt. Nach 1 Stunde beträgt die NCO-Zahl 2,31 Gew.-%. Nun werden 0,4 g BHT zugegeben, homogenisiert und 24,4 g HEA zugegeben und in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 120°C weitergerührt bis die NCO-Zahl kleiner 0,1 % Gew.-% ist. Das erhaltene Prepolymer hat eine Viskosität von 9000 mPa•s bei 125°C.

Beispiel 2

90 g des Prepolymers aus Beispiel 1 werden unter Rühren in 100 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 50 g dieser Lösung werden dann 1,73 g Jeffamine T-403 gegeben und die Mischung 1 Minuten lang homogenisiert. Mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 500 µm der Fa. Erichsen) wird diese Mischung anschließend auf ein Silikonpapier aufgetragen, bei Raumtemperatur an der Luft trocknen gelassen und von Zeit zu Zeit die Schmelzviskosität bestimmt. Die Schmelzviskosität (gemessen bei 125°C) beträgt nach 5 Stunden 15 Pa•s, nach 24 Stunden 189 Pa•s Nach 4 Tagen besitzt der Film eine Reißfestigkeit von 5 N/mm² und eine Reißdehnung von 750%.

Beispiel 3:

90 g des Prepolymers aus Beispiel 1 werden unter Rühren in 100 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 25 g dieser Lösung werden dann 0,12 g PEI gegeben und die Mischung 1 Minuten lang homogenisiert. Mit einem Kastenrakel (Spalthöhe 500 µm) wird diese Mischung anschließend auf ein Silikonpapier aufgetragen, bei Raumtemperatur an der Luft trocknen gelassen Nach 4 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Zugscherfestigkeit von 7 N/mm² gemessen und eine Reißdehnung von 360 %.

Mit der zuvor beschriebenen Lösung wurde eine überlappende Verklebung von Buchenholzprüfkörpern der Fa. Rocholl, Länge x Breite x Dicke 100 x 25 x 5 mm, Überlappungslänge 10 mm, durchgeführt. Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Zugscherfestigkeit von 7,1 N/mm² gemessen mit partiellem Holzbruch.

Beispiel 4 (Prepolymer)

In einem 1-Liter Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer sowie Ein- und Auslassventil zur Beaufschlagung von Schutzgas, werden 120 g Polyol A, 70g Polyol B, 80 g Polyol C und 80 g Polyol D vorgelegt, aufgeschmolzen und 1 Stunde bei 120°C bei einem Druck von < 10 mbar getrocknet. Nach Belüften mit trockenem Stickstoff wird die Innentemperatur auf 90°C abgesenkt und 58,1 g MDI zugegeben.

Anschließend wird bei 100°C weitergerührt. Nach 1 Stunde beträgt die NCO-Zahl 1,80 Gew.-%. Nun werden 0,35 g BHT und 17,8 g HEA zugegeben und weitergerührt bis die NCO-Zahl kleiner 0,1 % Gew.-% ist. Das erhaltene Prepolymer hat bei 125°C eine Viskosität von 32000 mPas.

Beispiel 5

103 g des Prepolymers aus Beispiel 4 werden unter Rühren in 100 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 25 g dieser Lösung werden dann 0,13 g PEI gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit einem Kastenraker (Spalthöhe 500 µm der FA. Erichsen) wird diese Mischung anschließend auf ein Silikonpapier aufgetragen, bei Raumtemperatur an der Luft trocknen gelassen. Nach 14 Tagen besitzt der Film eine Reißfestigkeit von 11,2 N/mm² und eine Reißdehnung von 205 %.

Mit der zuvor beschriebenen Lösung wurde eine überlappende Verklebung von Buchenholzprüfkörpern der Fa. Rochol., Länge x Breite x Dicke 100 x 25 x 5 mm, Überlappungslänge 10 mm, durchgeführt. Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Zugscherfestigkeit von 1 N/mm² gemessen mit Holzbruch.

Beispiel 6

104 g des Prepolymers aus Beispiel 4 werden unter Rühren in 100 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 25 g dieser Lösung werden dann 0,5 g TEPA gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit dieser Lösung wurde eine überlappende Verklebung von Buchenholzprüfkörpern der Fa. Rocholl, Länge x Breite x Dicke 100x25x5 mm, Überlappungslänge 10 mm, durchgeführt. Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Zugscherfestigkeit von $6,4 \text{ N/mm}^2$ gemessen mit partiellem Holzbruch.

Beispiel 7

103 g des Prepolymers aus Beispiel 4 werden unter Rühren in 100 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 25 g dieser Lösung werden dann 0,87 g Desmophen VPLS 2965 gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit dieser Lösung wurde eine überlappende Verklebung von Buchenholzprüfkörpern Länge x Breite x Dicke 100 x 25 x 5 mm, Überlappungslänge 10 mm, durchgeführt. Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Zugscherfestigkeit von 5 N/mm^2 gemessen.

Beispiel 8 (Prepolymer)

In einem 1-Liter Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer sowie Ein- und Auslassventil zur Beaufschlagung von Schutzgas, werden 70 g Polyol A, 70g Polyol B, 80 g Polyol C und 80 g Polyol D vorgelegt, aufgeschmolzen und 1 Stunde bei 120°C bei einem Druck von $< 10 \text{ mbar}$ getrocknet. Nach Belüften mit trockenem Stickstoff wird die Innentemperatur auf 90°C abgesenkt und 58,1 g MDI zugegeben.

Anschließend wird bei 100°C weitergerührt. Nach 1 Stunde beträgt die NCO-Zahl 1,80 Gew.-%. Nun werden 0,4 g BHT und 53,5 g Tone-M-100 zugegeben und weitergerührt bis die NCO-Zahl kleiner 0,1 % Gew.-% ist. Das erhaltene Prepolymer hat bei 125°C eine Viskosität von 20500 mPas.

Beispiel 9

35 g des Polymers aus Beispiel 8 werden unter Rühren in 35 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 20 g dieser Lösung werden dann 0,34 g TEPA gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit einem Spiralraker (K Hand Coater 620, K-Stab Nr. 1 der Fa. Erichsen) wird die Mischung anschließend auf eine PET-Folie aufgetragen und das Lösemittel durch vorsichtiges Anblasen abgedunstet. Sofort danach wurde eine Folie CPP-Folie, deren Oberfläche mittels Corona vorbehandelt wurde, aufgelegt und kräftig mittels einer Andruckwalze gleichmäßig und blasenfrei angedrückt und bei Raumtemperatur gelagert. Von diesem Folienverbund wurden dann 15 mm breite Streifen ausgeschnitten und die Verbundhaftung bestimmt mittels eines 90°C Schälversuchs an einer Zugprüfmaschine (Instron 4301). Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 mm/min. Nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur wurde ein Wert von 5 N/15 mm gemessen.

Beispiel 10

35g des Prepolymers aus Beispiel 8 werden unter Rühren in 35 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 20 g dieser Lösung werden dann 0,1 g PEI gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit einem Spiralraker (Fa. Erichsen) wird diese Mischung anschließend auf eine PET-Folie aufgetragen und das Lösemittel durch vorsichtiges Anblasen (ca. 3 Min.) abgedunstet. Sofort danach wurde eine Folie CPP-Folie, deren Oberfläche mittels Corona vorbehandelt wurde, aufgelegt und kräftig mittels einer Andruckwalze gleichmäßig und blasenfrei angedrückt und bei Raumtemperatur gelagert. Von diesem Folienverbund wurden dann 15 mm breite Streifen ausgeschnitten und die Verbundhaftung bestimmt mittels eines 90°C Schälversuchs an einer Zugprüfmaschine (Instron 4301). Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 mm/min. Nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur wurde ein Wert von 10 N/15mm gemessen und ein Abriss der PET-Folie beobachtet.

Beispiel 11

35 g des Prepolymers aus Beispiel 8 werden unter Rühren in 35 g Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gelöst. Zu 20 g dieser Lösung werden dann 0,1 g PEI gegeben und die Mischung 1 Minute lang homogenisiert. Mit einem Spiralraker (Fa. Erichsen) wird diese Mischung anschließend auf die Aluminiumseite eines Aluminium/PET-Folienverbundes (Aluminium-Folie, 12 µm dick der Fa. Norsk Hydro; PET-Folie, 12 µm dick, Typ RNK 12 der Fa. Mitsubishi, kaschiert mit Liofol UK 3640/6800 der Fa. Henkel) aufgetragen und das Lösemittel durch vorsichtiges Anblasen mit erwärmter Luft abgedunstet. Sofort danach wurde eine Folie CPP-Folie, deren Oberfläche mittels Corona vorbehandelt wurde, aufgelegt und kräftig mittels einer Andruckwalze gleichmäßig und blasenfrei angedrückt und bei Raumtemperatur gelagert. Von diesem Folienverbund wurden dann 15 mm breite Streifen ausgeschnitten und die Verbundhaftung von Polypropylen gegen Aluminium mittels eines 90°C Schälversuchs an einer Zugprüfmaschine (Instron 4301) gemessen. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 mm/min. Nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur wurde ein Wert von 6 N/15mm gemessen und nach 7 Tagen ein Wert von 8 N/15 mm.

Beispiel 12

Zu einer Lösung gemäß Beispiel 11 wurde zusätzlich bezogen auf den Festkörper 1 Gew.-% GLYMO zugesetzt. Mit einem Spiralraker (Fa. Erichsen) wird diese Mischung anschließend auf die Aluminiumseite eines Aluminium/PET-Folienverbundes (aluminium-Folie, 12 µm dick der Fa. Norsk Hydro; PET-Folie, 12 µm dick, Typ RNK 12 der Fa. Mitsubishi, kaschiert mit Liofol UK 3640/6800 der Fa. Henkel) aufgetragen und das Lösemittel durch ein 3-minütiges Anblasen mit warmer Luft abgedunstet. Sofort danach wurde eine Folie CPP-Folie, deren Oberfläche mittels Corona vorbehandelt wurde, aufgelegt und kräftig mittels einer Andruckwalze gleichmäßig und blasenfrei angedrückt und bei Raumtemperatur gelagert. Von diesem Folienverbund wurden dann 15 mm breite Streifen ausgeschnitten und die Verbundhaftung von Polypropylen gegen Aluminium mittels eines 90°C Schälversuchs an einer Zugprüfmaschine (Instron 4301)

gemessen. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 mm/min. Nach 7 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde ein Wert von 11 N/15 mm gemessen.

Patentansprüche

1. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem bestehend aus einer Komponente A und einer Komponente B, wobei
A) mindestens ein Polymer enthält, das mindestens zwei Michael-Akzeptor-Gruppen aufweist,
B) mindestens ein Polymer oder Oligomer enthält, das mindestens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen oder verkappte Aminogruppen aufweist, und
ggf. Additive, Hilfsstoffe und /oder Katalysatoren, wobei die Komponente A ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_N) zwischen 1000 g/mol bis 1000000 g/mol aufweist und Komponente B endständig zwei Aminogruppen besitzt.
2. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Michael-Akzeptor-Gruppen sich endständig an den Polymerketten befinden.
3. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Michael-Akzeptor-Gruppen sich statistisch über die Polymerketten verteilt befinden
4. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Michael-Akzeptor-Gruppen in der Polymerkette liegen oder sich seitenständig an der Polymerkette befinden.
5. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Michael-Akzeptor-Gruppe α,β -ungesättigte Keto-Gruppen oder Estergruppen eingesetzt werden, insbesondere C_3 bis C_{12} mono- oder di-Carbonsäureestergruppen.

6. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer A ein Molekulargewicht von 1500 bis zu 100000g/mol aufweist.
7. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B endständig primäre Aminogruppen aufweist.
8. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um verkappte Aminogruppen handelt.
9. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B linear oder verzweigt oder sternförmig aufgebaut ist.
10. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B 2- oder 3-funktionelle substituierte Polyetheramine enthalten sind.
11. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polymers/Oligomers in Komponente B zwischen 60 bis 2000000 g/mol beträgt, insbesondere zwischen 60 bis 500 g/mol und/oder 500 bis zu 1500000 g/mol.
12. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus B1 und B2 eingesetzt wird.
13. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, zusätzlich Komponente B3 enthalten ist.

14. Zwei-Komponenten-Klebstoff enthaltend ein Bindemittelsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Zwei-Komponenten-Klebstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff lösemittelfrei ist.
16. Zwei-Komponenten-Klebstoff nach einem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Michael-Akzeptor-Gruppen : Aminogruppe zwischen 3:1 bis 1:5, bevorzugt zwischen 2:1 bis 1:2,5 beträgt.
17. Zwei-Komponenten-Klebstoff nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator bis zu 5 Gew.-% einer Lewis- oder Brönstedt-Base enthalten sind mit einem pKa-Wert der konjugierten Säure von > 10 .
18. Zwei-Komponenten-Klebstoff nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff eine Viskosität zwischen 100 mPas bis 10000 mPas aufweist, gemessen zwischen 20°C bis 80°C unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten.
19. Zwei-Komponenten-Klebstoff nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente A zusätzlich mehrfach ungesättigte Carbonsäureester mit einem Molekulargewicht unter 500 g/mol enthalten sind.
20. Verwendung eines Zwei-Komponenten Klebstoffs nach Anspruch 14 bis 19 zum Verkleben von flexiblen folienförmigen Substraten.
21. Verwendung eines Zwei-Komponenten Klebstoffs nach Anspruch 20, wobei die zu verklebenden Substratflächen Kunststoff-, Papier- oder Metall-Oberflächen aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/059828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09J201/00 C09D201/02 B32B7/12

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)
 C09J C09D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 706 821 B1 (LETCHFORD ROBERT J [US]) 16 March 2004 (2004-03-16) column 7, line 66 - column 8, line 58; claims 1-11; example 1	1-9, 11, 14-21
A	EP 1 435 383 A (ROHM & HAAS [US]) 7 July 2004 (2004-07-07) the whole document	1-21

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

29 November 2007

Date of mailing of the international search report

06/12/2007

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

Sperry, Pascal

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/059828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6706821	B1	16-03-2004	US 2004048985 A1	11-03-2004
EP 1435383	A	07-07-2004	BR 0305843 A	17-05-2005
			CN 1515646 A	28-07-2004
			JP 2004209471 A	29-07-2004
			US 2005081994 A1	21-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059828

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09J201/00 C09D201/02 B32B7/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09J C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 706 821 B1 (LETCFORD ROBERT J [US]) 16. März 2004 (2004-03-16) Spalte 7, Zeile 66 - Spalte 8, Zeile 58; Ansprüche 1-11; Beispiel 1	1-9, 11, 14-21
A	EP 1 435 383 A (ROHM & HAAS [US]) 7. Juli 2004 (2004-07-07) das ganze Dokument	1-21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2007

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

Sperry, Pascal

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 6706821	B1	16-03-2004	US 2004048985 A1	11-03-2004
EP 1435383	A	07-07-2004	BR 0305843 A	17-05-2005
			CN 1515646 A	28-07-2004
			JP 2004209471 A	29-07-2004
			US 2005081994 A1	21-04-2005