

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 9/04, 3/36, C09J 175/04, C09K 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17014 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juni 1996 (06.06.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04559 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 1995 (20.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 42 353.5 29. November 1994 (29.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Lothar [DE/DE]; Roßlenbruch 14, D-42799 Leichlingen (DE). SCHLINGLOFF, Nicole [DE/DE]; Hochdähler Strasse 98, D-40724 Hilden (DE). PLUTNIOK, Claudia [DE/DE]; Oberbilker Allee 324, D-40227 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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 COMPOSITIONS WITH STABLE REACTIVITY (54) Bezeichnung: POLYURETHAN-ZUSAMMENSETZUNGEN MIT STABILER REAKTIVITÄT (57) Abstract The invention concerns polyurethane compositions in which at least some of the fillers, preferably at least 30 wt % thereof, are surface-treated. The polyurethane compositions have highly stable reactivity during storage before application owing to the addition of pyrogenic silicic acids thereto. The compositions can either contain catalysts or be catalyst-free. This is particularly advantageous if the use techniques demand a long potlife. (57) Zusammenfassung Die Zugabe von pyrogenen Kieselsäuren zu Polyurethan-Zusammensetzungen, bei denen zumindest ein Teil der Füllstoffe, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des Füllstoffes gecoatet ist, weisen eine sehr stabile Reaktivität über die Lagerzeit dieser Zusammensetzungen vor der Applikation auf. Die Zusammensetzungen können dabei sowohl katalysatorhaltig als auch katalysatorfrei sein. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn aus anwendungstechnischen Gründen lange Topfzeiten notwendig sind.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	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
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Polyurethan-Zusammensetzungen mit stabiler
Reaktivität

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

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

- 2 -

Bei vielen Applikationen verlangen die Arbeitsabläufe sehr lange Topfzeiten, gleichzeitig müssen diese Topfzeiten über den Lagerungszeitraum der Polyurethanzusammensetzungen vor der Applikation konstant bleiben.

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

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

Es bestand daher die Aufgabe, die Reaktivität von ein- bzw. vorzugsweise zwei- oder mehrkomponentigen Polyure-

- 3 -

thanzusammensetzungen unter die sogenannte "Grund-Reaktivität" der Zusammensetzung abzusenken, d.h., unter die Reaktivität, die die Zusammensetzung ohne Katalysatorgehalt hat, zusätzlich sollte die mit dieser Reaktivität direkt zusammenhängende Topfzeit über die Lagerzeit der nicht vermischten Komponenten möglichst konstant bleiben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die ein- oder mehrkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen

- ein- oder mehrere Di- oder Polyisocyanate
- ein- oder mehrere Di- und/oder Polyole
- hochdisperse Kieselsäuren
- Füllstoffe, sowie
- ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wobei zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenbehandelt ist.

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

Die Zugabe von hochdispersen Kieselsäuren zu Klebstoffen, Dichtstoffen oder Gießharzen ist in der Praxis seit langem bekannt und üblich. Nach bisherigem Stand der Technik erfolgt die Zugabe von Kieselsäuren mit dem Ziel, das Absetzverhalten der Füllstoffe in den Zusammensetzungen zu reduzieren oder den Zusammensetzungen ein thixotropes Rheologie-Verhalten zu verleihen. Bei pastösen Produkten ist jedoch die Aerosilzugabe gemäß Stand der Technik häufig nicht nötig, da die rheologischen Eigenschaften bei diesen Produkten durch die feinteiligen Füllstoffe erzielt werden.

- 4 -

Die Verwendung von hochdispersen Kieselsäuren zur Absenkung der Reaktivität von Polyurethansystemen unter die Grundreaktivität ist neu und wurde bisher nicht beschrieben. Diese Wirkung der Kieselsäuren als Reaktionsverzögerer und -stabilisator ist jedoch bei Füllstoffhaltigen Polyurethansystemen nur nutzbar, wenn zumindestens ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbehandelt ("gecoatet") ist.

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

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

Als Füllstoffe können alle in der Polyurethanchemie gängigen und an sich bekannten Füllstoffe verwendet werden, sofern zumindest ein Teil der Füllstoffe gecoatet ist. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kalksteinmehl, natürliche, gemahlene Kreiden (Calciumcarbonate oder Calcium-Magnesiumcarbonate), Schwerspat, Talk, Glimmer, Tone oder ggf. auch Ruß. Ein Teil der Füllstoffe, in der

- 5 -

Regel mindestens 20 Gew.%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.% des Füllstoffs müssen dabei gecoatet sein. Die Oberflächenvorbehandlung von Füllstoffen ist an sich bekannt, in der Literatur empfohlen wird die Verwendung von gecoateten Füllstoffen, um deren Dispergierung in der Polymermatrix zu erleichtern. Ein Hinweis auf den Einfluß der Oberflächen-Vorbehandlung auf die Topfzeit von Polyurethansystemen ist nicht bekannt.

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

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

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tri-carbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebazinsäure,

- 6 -

Glutarsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glyzerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können.

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

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyzeriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyzerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden (siehe z.B. DE-A-3626223). Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie insbesondere Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Als Di- oder Polyisocyanate werden vorzugsweise die aromatischen Isocyanate verwendet, z.B. Diphenylmethandiisocyanat, entweder in Form der reinen Isomeren, als Isomengemisch der 2,4'-/4,4'-Isomeren oder auch das mit Carbodiimid verflüssigte Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das z.B. unter dem Handelsnamen Isonate 143 L bekannt ist. Außerdem kann das sogenannte "Roh-MDI", d.h., die Isomeren/Oligomerenmischung des MDI eingesetzt werden, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen PAPI bzw. Desmodur VK im Handel erhältlich sind. Weiterhin können sogenannte

- 7 -

"Quasi-Prepolymere", d.h. Umsetzungsprodukte des MDI bzw. des Toluylendiisocyanats (TDI) mit niedermolekularen Diolen wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triethylenglykol verwendet werden. Obwohl die vorgenannten Isocyanate die besonders bevorzugten Isocyanate sind, können auch in Sonderfällen aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden wie z.B. das hydrierte MDI (H_{12} MDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Biuretisierungsprodukt des HDI, Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder Dimerfettsäure-diisocyanat.

Obwohl eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen katalysatorfrei ist, können auch Katalysatoren verwendet werden. Als Katalysatoren werden dann die üblichen, in der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Verbindungen eingesetzt, wie z.B. Eisen- oder auch insbesondere Zinn-Verbindungen. Beispiele hierfür sind 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen des Eisens wie Eisen (III)acetylacetonat sowie insbesondere die zinnorganischen Verbindungen des 2- bzw. 4-wertigen Zinns, hier insbesondere die $Sn(II)$ -Carboxylate bzw. die Dialkyl- $Sn(IV)$ -Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinmaleat, Zinn(II)-Octoat, Zinn(II)-Phenolat oder auch die Acetylacetonate des 2-bzw. 4-wertigen Zinns. Weiterhin können die hochwirksamen tertiären Amine oder Amidine als Katalysatoren verwendet werden, ggf. in Kombination mit den oben genannten Zinnverbindungen. Als Amine kommen dabei sowohl acyclische als auch insbesondere cyclische Verbindungen in Frage. Beispiele sind das Tetramethylbutandiamin, Bis(dimethylaminoethyl)ether, 1,4-Diaza-

- 8 -

bicyclooctan (DABCO), 1,8-Diaza-bicyclo-(5.4.0)-Undecen, 2,2'-Dimorpholinodiethylether oder Dimethylpiperazin oder auch Mischungen der vorgenannten Amine.

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

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

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

Bevorzugt werden die Polyole und die Polyisocyanate als Zweikomponentensystem eingesetzt, wobei die sog. Harzkomponente die Polyole sowie die Füllstoffe, die hochdisperse Kieselsäure sowie ggf. Trocknungsmittel enthält. Als Trocknungsmittel können hierbei alle gängigen Wasser-

- 9 -

fänger eingesetzt werden wie z.B. monofunktionelle Isocyanate, Orthoameisensäureester, ganz besonders bevorzugt sind die Natrium-Aluminiumsilikate in Form der Molekularsiebe.

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

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

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

Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel gemäß Stand der Technik)
Unverzögertes katalysatorfreies Polyurethansystem.

<u>Harzkomponente</u>	Massenanteile in %
Rizinusöl OH-Zahl ca. 160	29,0
Polypropylenglykol, OH-Zahl ca. 240, trifunktionell	5,0
Na-Al-Silikat in Rizinusöl (1:1-Mischung)	6,0
Kalksteinmehl ungecoatet	20,5
Kalksteinmehl geccoatet	39,5

Härterkomponente

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI)	100
---	-----

- 10 -

Mischungsverhältnis Harz:Härter	6:1
Topfzeit	45 min
Topfzeit nach 8 Wochen getrennter Lagerung der Harz- und Härterkomponente	37,5 min

Beispiel 2: (Erfindungsgemäß)**Verzögertes katalysatorfreies Polyurethansystem****Harzkomponente**

Rizinusöl OH-Zahl ca. 160	29,0
Polypropylenglykol, OH-Zahl ca. 240, trifunktionell	5,0
Na-Al-Silikat in Rizinusöl (1:1-Mischung)	6,0
Kalksteinmehl ungecoatet	20,5
Kalksteinmehl gecoatet	39,0
Aerosil 150	0,5

**Härterkomponente und Mischungsverhältnis
entsprechen Beispiel 1**

Topfzeit	60 min
Topfzeit nach 8 Wochen Lagerung	60 min

Ein Vergleich der Beispiele 1 (Vergleichsbeispiel) und 2 zeigt, daß der erfindungsgemäße Zusatz von Aerosil im Beispiel 2 auch nach 8-wöchiger Lagerung der Harz- und Härterkomponente keine Veränderung der Topfzeit beobachtet wird. Außerdem wird wie gewünscht die Topfzeit insgesamt verlängert.

Wird als Füllstoff jedoch nur nicht-gecoatetes Kalksteinmehl verwendet, so läßt sich durch die Aerosilzugabe keine Beeinflussung der Topfzeit erzielen.

- 11 -

Beispiel 3: (Erfindungsgemäß)

Beschleunigtes katalysatorhaltiges Polyurethansystem.

Harzkomponente

Rizinusöl	27,0
Polypropylenglykol, OH-Zahl ca, 240, trifunktionell	3,0
Na-Al-Silikat in Rizinusöl (1:1-Mischung)	6,2
Kalksteinmehl ungecoatet	49,475
Kalksteinmehl geccoatet	13,5
Aerosil 200	0,8
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (33,3%ige Lösung in Dipropylenglykol)	0,025

Härterkomponente und Mischungsverhältnis
entsprechen Beispiel 1

Topfzeit	35 min
Topfzeit nach 12 Wochen Lagerung	35 min

Dieses Beispiel zeigt, daß auch bei katalysatorhaltigen Formulierungen bei erfindungsgemäßer Verwendung von Aerosil und zumindest teilweise geccoatetem Füllstoff die Topfzeit nach langer Lagerzeit konstant bleibt.

- 12 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Ein- oder mehrkomponentige Polyurethanzusammensetzung enthaltend
 - a) ein oder mehrere Di- oder Polyisocyanate
 - b) ein oder mehrere Di- und/oder Polyole
 - c) hochdisperse Kieselsäure
 - d) Füllstoffe, wobei zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenbehandelt ist.
- 2.) Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzkomponente aus
 - a) einem oder mehreren Di- und/oder Polyolen
 - b) hochdisperser Kieselsäure
 - c) Füllstoffen
 - d) Molekularsieb in Form eines Na-Al-Silikatesbesteht und die Härterkomponente aus einem oder mehreren Di- und/oder Polyisocyanat(en) besteht.
- 3.) Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens 20% der gesamten Füllstoffmenge oberflächenbehandelt ist.
- 4.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyol eine Mischung aus hydroxyfunktionellen Ölen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 2 und di- und/oder trifunktionellen Polypropylenoxiden, Polyethylenoxiden oder deren Copolymeren verwendet wird.
- 5.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der

- 13 -

vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als hochdisperse Kieselsäure vorzugsweise die hydrophilen, nicht nachbehandelten Kieselsäuren in einer Menge von 0.1 bis 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise in einer Menge von 0.3 bis 3 Gew.% verwendet wird.

- 6.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil der Füllstoffe mit Stearinsäure und/oder anderen Fettsäuren und/oder deren Alkalisalzen, carboxyliertem Polydien, carboxylierten Polyalphaolefinen, Harzsäuren und/oder deren Metallsalzen oberflächenbehandelt ist.
- 7.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie frei von Katalysatoren ist.
- 8.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Katalysatoren zinnorganische Verbindungen und/oder tertiäre Amine und/oder Amidine enthält.
- 9.) Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Di- oder Polyisocyanat das Diphenylmethandiisocyanat (MDI) entweder rein oder als Oligomeren-/Isomerenmischung (Roh-MDI), Toluylendiisocyanat und/oder deren Umsetzungsprodukte mit niedermolekularen Diolen verwendet wird.
- 10.) Verwendung der Polyurethanzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Klebstoff, Dichtungsmasse oder Gießmasse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K9/04 C08K3/36 C09J175/04 C09K3/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C09J C09K

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

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

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,0 556 451 (HUGHES AIRCRAFT CO) 25 August 1993 see claims 1-3 see page 4, line 8 - line 37 ---	1-4,8-10
X	US,A,4 474 900 (DOMINGUEZ RICHARD J G) 2 October 1984 see claims 1-6,26 see column 2, line 19 - line 50 see column 5, line 47 - column 6, line 32 ---	1-4
A	US,A,4 142 030 (DIETERICH DIETER ET AL) 27 February 1979 see claims 1,8 see column 6, line 36 - line 61 see column 7, line 62 - line 65 --- -/--	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

1 April 1996

Date of mailing of the international search report

24. 04. 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

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/04559

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9305 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-042624 & JP,A,04 370 146 (YOKOHAMA RUBBER CO.) , 22 December 1992 see abstract ---	1,10
X	DATABASE WPI Week 8404 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-021165 & JP,A,58 213 015 (NICHIAS CORP.) , 10 December 1983 see abstract -----	1,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International publication No

PCT/EP 95/04559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0556451	25-08-93	JP-A- 6009867	18-01-94
		US-A- 5385966	31-01-95

US-A-4474900	02-10-84	CA-A- 1263490	28-11-89
		DE-A- 3472412	04-08-88
		EP-A,B 0128636	19-12-84
		JP-C- 1767375	11-06-93
		JP-B- 4054687	01-09-92
		JP-A- 60004516	11-01-85

US-A-4142030	27-02-79	DE-A- 2359606	05-06-75
		BE-A- 822642	27-05-75
		FR-A,B 2253049	27-06-75
		GB-A- 1445940	11-08-76
		JP-C- 1039220	31-03-81
		JP-A- 50087195	14-07-75
		JP-B- 55030531	12-08-80
		LU-A- 71386	20-08-75
		NL-A- 7415629	03-06-75
		US-A- 4042536	16-08-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationale Patentzeichen
 PCT/EP 95/04559

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K9/04 C08K3/36 C09J175/04 C09K3/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C09J C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende 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,0 556 451 (HUGHES AIRCRAFT CO) 25.August 1993 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 4, Zeile 8 - Zeile 37 ---	1-4,8-10
X	US,A,4 474 900 (DOMINGUEZ RICHARD J G) 2.Oktober 1984 siehe Ansprüche 1-6,26 siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 50 siehe Spalte 5, Zeile 47 - Spalte 6, Zeile 32 ---	1-4
A	US,A,4 142 030 (DIETERICH DIETER ET AL) 27.Februar 1979 siehe Ansprüche 1,8 siehe Spalte 6, Zeile 36 - Zeile 61 siehe Spalte 7, Zeile 62 - Zeile 65 --- -/--	1



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

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1.April 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24. 04. 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

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International: ktenzeichen
PCT/EP 95/04559

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 9305 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-042624 & JP,A,04 370 146 (YOKOHAMA RUBBER CO.) , 22.Dezember 1992 siehe Zusammenfassung ---	1,10
X	DATABASE WPI Week 8404 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-021165 & JP,A,58 213 015 (NICHIAS CORP.) , 10.Dezember 1983 siehe Zusammenfassung -----	1,8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0556451	25-08-93	JP-A- 6009867	18-01-94
		US-A- 5385966	31-01-95

US-A-4474900	02-10-84	CA-A- 1263490	28-11-89
		DE-A- 3472412	04-08-88
		EP-A,B 0128636	19-12-84
		JP-C- 1767375	11-06-93
		JP-B- 4054687	01-09-92
		JP-A- 60004516	11-01-85

US-A-4142030	27-02-79	DE-A- 2359606	05-06-75
		BE-A- 822642	27-05-75
		FR-A,B 2253049	27-06-75
		GB-A- 1445940	11-08-76
		JP-C- 1039220	31-03-81
		JP-A- 50087195	14-07-75
		JP-B- 55030531	12-08-80
		LU-A- 71386	20-08-75
		NL-A- 7415629	03-06-75
		US-A- 4042536	16-08-77
