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 18/48, C09J 7/02, C08G 18/66, C09J 7/04, 175/08

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 99/15573**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 1. April 1999 (01.04.99)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP98/05841

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 15. September 1998 (15.09.98)

(30) **Prioritätsdaten:**
197 42 216.0 24. September 1997 (24.09.97) 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)*: MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D–40593 Düsseldorf (DE). GENSCH, Ingo [DE/DE]; Fuchsgracht 22, D–52441 Linnich (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D–40229 Düsseldorf (DE). HÜBNER, Norbert [DE/DE]; Brockenstrasse 12, D–40597 Düsseldorf (DE). PLUM, Hermann–Josef [DE/DE]; Brunnenstrasse 7, D–52428 Jülich (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans–Böckler–Strasse 22, D–46236 Bottrop (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** POLYURETHANE ADHESIVE

(54) **Bezeichnung:** POLYURETHAN–KLEBSTOFF

(57) **Abstract**

The invention relates to a polyurethane adhesive based on polyurethane comprised of at least one diisocyanate and at least one low–molecular polyethylene glycol. The polyethylene glycol has a molecular weight up to 2,000 and the polyurethane has a degree of crystallization less than 20 %. The inventive adhesive can be applied by melting said adhesive or from an aqueous solution or dispersion. Surprisingly, the adhesive is not only suitable for polar plastic surfaces, but above all, it is also suitable for polyethylene and polypropylene surfaces and naturally for paper. The adhesive is preferably used for paper labels on polyethylene bottles.

(57) **Zusammenfassung**

Es wird ein Haftklebstoff auf der Basis von Polyurethan aus mindestens einem Diisocyanat und mindestens einem niedermolekularen Polyethylenglykol beschrieben, wobei das Polyethylenglycol Molekulargewicht von bis zu 2 000 und das Polyurethan einen Kristallisationsgrad von weniger als 20 % hat. Der Haftklebstoff kann aus der Schmelze oder aus einer wäßrigen Lösung bzw. Dispersion aufgetragen werden. Überraschenderweise eignet er sich nicht nur für polare Kunststoff–Oberflächen, sondern vor allem auch für PE– und PP–Oberflächen, sowie natürlich für Papier. Bevorzugt wird daher der Haftklebstoff für Papier–Etiketten auf PE–Flaschen verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

"Polyurethan-Klebstoff"

Die Erfindung betrifft einen Klebstoff auf der Basis eines Polyurethans aus mindestens einem Diisocyanat und mindestens einem Polyethylenglykol mit niedrigem Molekulargewicht sowie seine Herstellung und Verwendung.

Ein Klebstoff auf der Basis dieser Komponenten ist bekannt. So wird in der WO 94/13726 ein hochmolekulares nichtionisches wasserlösliches Polyurethan beschrieben. Auf das hohe Molekulargewicht weist die spezifische Viskosität von mindestens 0,4 (1 %ige wäßrige Lösung bei 20 °C) hin und ebenso die Schmelzviskosität mehr als 3 Pas bei 175 °C nach Epprecht. Auf die gute Wasserlöslichkeit weist das praktisch unbeschränkte Mischungsverhältnis bei 20 °C hin. Ein weiteres wichtiges Kennzeichen ist sein Schmelzpunkt bei 60 bis 80 °C sowie sein Kristallisationsgrad von 20 bis 80 %, gemessen mit DSC und bezogen auf den Kristallisationsgrad von käuflichem längerkettigem Polyethylenglykol, speziell von Polyethylenglykol 6000. Das bekannte Polyurethan läßt sich aus einem Diisocyanat und einem Polyethylenglykol mit einem Polymerisationsgrad n von 8 bis 500 herstellen. Das Polyethylenglykol kann teilweise auch durch hydrophobe Diole ersetzt werden, z.B. durch Polypropylenglykol. Das bekannte Polyurethan kann als Klebstoff verwendet werden, sei es als Schmelzklebstoff oder in Form einer wäßrigen Dispersion bzw. Lösung. Vor allem läßt sich damit Papier verkleben, insbesondere Etiketten und Tapeten. Die erhaltenen Bindungen sind fest und können durch Einwirkung von Wasser oder von Wärme bei ca. 60 bis 80 °C wieder gelöst werden. Damit sind die geforderten Eigenschaften für viele Anwendungsfälle erfüllt.

Es gibt jedoch auch einen Bedarf nach Klebstoffen, die permanent klebrig sind und klebfähig bleiben sowie bei leichtem Anpreßdruck sofort auf fast allen Substraten haften. Insbesondere sind derartige Haftklebstoffe zunehmend für Verpackungen auf der Basis von Polyolefinen gefragt, insbesondere für Verpackungen aus Polyethylen und Polypropylen. Zur besseren Entsorgung sollten derartige Klebstoffe auch wasserlöslich sein. Darüber hinaus wird natürlich auch eine besondere Wirtschaftlichkeit und leichte Handhabung erwartet.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen aus einem Klebstoff auf der Basis eines Polyurethans aus

A) mindestens einem Diisocyanat und

B) mindestens einem niedermolekularen Polyethylenglykol,

wobei das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht M_z von bis zu 2000 und das Polyurethan einen Kristallisationsgrad von weniger als 20 % hat.

Der Kristallisationsgrad beträgt vorzugsweise weniger als 15 %, bezogen auf den Kristallisationsgrad von käuflichem Polyethylenglykol 6 000 als Standard. Der Kristallisationsgrad wird nach der DSC-Methode bestimmt (s. Beispiele).

Der Kristallisationsgrad kann durch die Art und Menge der eingesetzten Diole und Diisocyanate beeinflußt werden, insbesondere durch die Molekulargewichte der Polyethylenglykoleinheiten.

Die Viskosität einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Lösung liegt oberhalb von 10 000, vorzugsweise oberhalb von 20 000 mPas bei 22 °C, gemessen nach Brookfield (nähere Angaben: s. Beispiele).

Für die erfindungsgemäßen Polyurethane ist die Schmelzviskosität bei 110 °C größer als 5, insbesondere größer als 30 Pas nach Epprecht.

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist bei Normalklima (20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit) wie ein Haftklebstoff permanent klebrig, zumindest über einen Zeitraum von 6 Monaten. Der erfindungsgemäße Klebstoff kann aber auch wie ein Dispersions- bzw. Lösungsklebstoff verwendet werden, d.h. das Wasser bzw. das Lösemittel muß nicht vor der Verklebung entfernt werden. Im Gegensatz dazu

bleibt er aber klebfähig, d.h. man kann z.B. die Verklebung lösen und dann durch einfaches Zusammendrücken der Substrate wieder herstellen, ohne daß der Klebstoff aktiviert werden müßte.

Die Haftkraft reicht zumindest aus, um Schreibpapier an senkrechten Wänden auch im trockenen Zustand zu halten, wenn er in einer Menge von mindestens 50 g/m^2 aufgetragen ist.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur O=C=N-X-N=C=O, wobei X ein aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist und der aliphatische oder alicyclische Rest 4 bis 18 C-Atome enthält. Es sollte ein aromatisches Diisocyanat verwendet werden, vorzugsweise MDI. Es kann zweckmäßigerweise bis zu 50 Gew.-% durch aliphatische oder alicyclische Diisocyanate ersetzt werden, insbesondere durch TMXDI.
Als geeignete Isocyanate seien beispielsweise genannt: 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat bzw. Isomerengemische des MDI, hydriertes MDI (H_{12}MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI)m, 4,4' Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyldiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomerenn des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisoccyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat.

Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecanmethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat. Auch Mischungen sind brauchbar.

Die Wasserlöslichkeit des Polyurethans ergibt sich im wesentlichen aus den Gruppen des Polyethylenethers - $[CH_2CH_2-O-]_n$ -. Dabei ist n eine Zahl, die einem Molekulargewicht M_z bis zu 2000, vorzugsweise von 150 bis 1 500, insbesondere von 200 bis 900 und ganz besonders von 300 bis 600 g/mol entspricht. Diese Struktureinheiten leiten sich von den als Diolen eingesetzten Polyethylenglykolen ab. Unter Polyethylenglykol sind aber nicht nur Polyaddiitonsprodukte von Ethylenoxid an Wasser oder Ethylenglykol als Startmolekül zu verstehen, sondern auch Polyadditionen an andere zweiwertige Alkohole, z.B. Butandiol, Hexandiol, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol. Auch mehrere Polyethylenglykole mit unterschiedlichen durchschnittlichen Molekulargewichten sind möglich.

Vorzugsweise wird das Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von bis zu 2000 teilweise ersetzt durch mindestens ein Polyol aus der folgenden Gruppe:

a) in einem Ausmaß bis zu 50 % durch ein Block- oder statistisches Copolymeres von Ethylenoxid,
b) in einem Ausmaß von vorzugsweise bis zu 20 % durch ein hydrophobes Diol allein mit einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Struktur,
c) durch hydrophobe homopolymere Polyalkylenglykole, wobei die Alkylen-Gruppe mehr als 2 C-Atome hat, und zwar in einem Ausmaß von bis zu 10 % für C_3-Alkylen-Gruppen und von bis zu 20 % für C_4-Alkylen-Gruppen,
d) in einem Ausmaß bis zu 40 % durch Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von mehr als 2 000 bis 40 000,
e) in einem Ausmaß von bis zu 5 % durch höherfunktionelle Alkohole und
f) in einem Ausmaß von bis zu 5 % durch ionenbildende Diole.

Der Anteil in % bedeutet Gew.-%, bezogen auf die Diole insgesamt.

Bevorzugt wird der Zusatz von hydrophoben Diolen allein mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Struktur.

Neben dem Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_z bis 2000 können auch Block- oder statistische Copolymere von Ethylenoxid z.B. mit Propylenoxid verwendet werden. Ihr Anteil an den Diolen insgesamt sollte im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt von 0,5 bis 30, besonders bevorzugt von 0,7 bis 20 und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-% liegen. Konkret seien genannt: Blockcopolymere aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) gemäß der folgenden allgemeinen Konstitutionsformel:

$$HO(CH_2CH_2O)_x(CHCH_3\text{-}CH_2\text{-}O)_y(CH_2CH_2O)_zH.$$

Dabei sind x und z in der Regel etwa gleich. X, z und y werden so gewählt, daß die molare Masse des Polypropylenoxidblocks und der prozentuale Anteil an Polyethylenoxid im Gesamtmolekül zum Beispiel folgende Kombinationen ergibt: 950/10, 1100/30, 1750/10, 1750/20, 1750/40, 1750/80, 2300/10, 2750/20, 2750/40, 3250/10 und 3250/50. Auch Blockcopolymere mit einem zentralen Molekülteil aus Ethylenoxid und Seitenteilen aus Propylenoxid sind möglich. So kann beispielsweise die molare Masse des Polyproyplenoxidanteils 2500 g/mol und der Anteil an Polyethylenoxid im Molekül 20 %; in einem anderen Beispiel sind die entsprechenden Zahlen: 3100 g/mol und 10 %. Derartige Stoffe sind im Handel unter der Bezeichnung Pluronic PE und RPE erhältlich. Ähnliche Produkte sind unter der Bezeichnung DOWFAX erhältlich. Das Molekulargewicht des hydrophoben Polypropylenoxid-Blockes dieser Blockcopolymeren ist größer als 900, das Molekulargewicht insgesamt liegt im Bereich von 2 000 bis 5 000. Der Gewichtsanteil des Polyethylenoxids liegt im Bereich von 10 bis 40 %.

Das Polyethylenglykol kann vorzugsweise bis zu 20, besonders bevorzugt bis zu 10 %, insbesondere bis zu 5 % durch Diole ersetzt werden, die einen hydrophoben Rest enthalten und deren Wasserlöslichkeit höchstens 2 g/100 g Wasser beträgt. Bei dem hydrophoben Rest Y der Struktureinheit -O-Y-O- handelt es sich um aliphatische oder alicyclische Strukturen vorzugsweise mit 2 bis 44, insbesondere 6 bis 36 C-Atomen. Die Reste können auch aromatische Strukturen enthalten. Die Stellung der beiden OH-Gruppen kann eine gewisse Bedeutung haben, z.B. für die verdickenden bzw. klebtechnischen Eigenschaften. Bevorzugt werden Diole mit mindestens einer primären OH-Gruppe, insbesondere

alpha,omega-Diole. Der Kohlenwasserstoff-Rest kann verzweigt oder unverzweigt sein.

Ferner können bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 % des Polyethylenglykols durch hydrophobe homopolymere Polyalkylenglykole ersetzt werden, wobei die Alkylen-Gruppe mehr als 2, vorzugsweise 3 und 4 C-Atome hat. Ihre Molekulargewichte betragen insbesondere 150 bis 10 000 g/mol.

Konkrete Beispiele für die hydrophoben Diole mit reinen CH-Resten und mit Ethergruppierungen sind: Polypropylenglykol (PPG), Polybutylenglykol, Polytetrahydrofuran, Polybutadiendiol, hydroxylterminierte Ethylen-Butylen-Copolymere (z.B. KRATON LIQUID Polymer L-2203), hydriertes Polybutadiendiol und Alkandiole mit 4 bis 44 C-Atomen. Bevorzugte hydrophobe Diole sind Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 150 bis 10 000, insbesondere 200 bis 4 500, besonders bevorzugt 250 bis 1 000, sowie 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, Dimerfettsäurediol, 1,2-Octandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 4,4'-Isopropylidendicyclohexanol und Isomerengemische, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5,2,1,$0^{2,6}$]decane und Isomerengemische, 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannitol, 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol, 1,16-Hexadecandiol, Bisphenol A sowie deren Prop- und/oder Ethoxylierungsprodukte, insbesondere mit bis zu 30 Molen EO und schließlich Monofettsäureester des Glycerins mit Fettsäuren, welche bis zu 22 C-Atomen enthalten, z.B. Glycerinmonoester der Behensäure, Ölsäure, Stearinsäure, Myristinsäure. Natürlich können auch Mischungen der hydrophoben Diole eingesetzt werden.

Das Polyethylenglykol kann auch bis zu 40 % durch Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_z von mehr als 2 000 bis 40 000, insbesondere von 2 500 bis 12 000 und vor allem 3 000 bis 6 000, ersetzt werden.

Das Polyethylenglykol kann ferner in einem Ausmaß von 0 bis 5, insbesondere 0,2 bis 2 % durch höherfunktionelle Alkohole, insbesondere durch Triole ersetzt

werden, z.B. durch Glyzerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin oder deren ethoxylierte oder propoxylierte Varianten. Auch Pentaerthrit ist brauchbar. Möglich sind auch ethoxylierte oder propoxylierte Varianten von Aminen oder Aminoalkoholen, z.B. ausgehend von Ethylendiamin, Diethylentriamin, und deren höhere Homologe, Aminophenol, N-2-Aminoethylpiperazin.

Das Polyethylenglykol kann weiterhin in einem Ausmaß bis zu 5 Gew.-% durch ionenbildende Diole ersetzt werden, z.B. durch Dimethylolpropionsäure, N-Alkyl-diethanolamin bzw. deren quaternisierte Form.

Die genannten Diole sind alle bekannt und zum größten Teil auch käuflich im normalen Chemikalienhandel zu erwerben.

Um ein hochmolekulares Polyurethan zu erhalten, ist selbstverständlich auf die Reinheit der Diole zu achten. So sollte der Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen unter 500 ppm, insbesondere unter 150 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegen .Außerdem sollte der Wassergehalt unter 0,5, insbesondere unter 0,1, bevorzugt unter 0,05 Gew.-% nach K. Fischer liegen. In besonderen Fällen kann der Wassergehalt sogar unter 0,03 Gew.-% liegen.

Das Molverhältnis von Diol zu Diisocyanat sollte möglichst in der Nähe von 1 : 1 liegen, um ein hohes Molekulargewicht zu erzielen. Das Molverhältnis liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 0,5, bevorzugt von 1,5 bis 0,7 besonders bevorzugt von 1,2 bis 0,9 und insbesondere von 1,15 bis 1,0.

Im allgemeinen sind NCO-Gruppen im Endprodukt unerwünscht. NCO-Gruppen können jedoch verwendet werden, um z.B. hydrophobe oder ionische Strukturelemente einzuführen.

Hydrophobe Strukturelemente können auch durch Reaktion von NCO-terminierten Oligomeren mit Monoolen oder monofunktionellen Aminen mit $\geq$ 2 C-Atomen, insbesondere $\geq$ 6, $\geq$ 10 oder $\geq$ 16 C-Atomen erhalten werden. Konkret seinen

genannt: Poly-Ethylen/Butylen mit 1 OH-Gruppe, z.B. mit einem OH-Äquivalent-Gewicht von 3600 (Kraton L 1203) sowie 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, 9-trans-Octadecen-1-ol, 9-cis-Octadecen-1,12-diol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol, 9-cis-Eicosen-1-ol, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol, 13-cis-Docosen-1-ol, 13-trans-Docosen-1-ol.
Auch die entsprechenden Fettamine sind als hydrophobierende Strukturelemente möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung von ionenbildenden Strukturelementen ist die Reaktion von OH-terminierten Oligomeren mit Dicarbonsäureanhydriden. Diese können insgesamt 2 bis 44, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome zwischen den Bisacylgruppen als Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Gruppierung enthalten. Namentlich genannt seien: Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Isomere, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, 7-Oxabicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Isomere, cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid und Isomere, Diglykolsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid; Alkenylbernsteinsäureanhydride, vorzugsweise solche deren Alkenylgruppen mehr als 2 C-Atome, insbesondere mehr als 5, besonders bevorzugt mehr als 7 C-Atome besitzen. Konkret genannt seien: n-Octenyl-bernsteinsäureanhydrid, n-Dodecenyl-bernsteinsäureanhydrid, Tetrapropenyl-bernsteinsäureanhydrid, n-Hexadecenyl-bernsteinsäureanhydrid und n-Octadecenyl-bernsteinsäureanhydrid. Der Alkenylrest kann linear oder verzweigt aufgebaut sein. Darüber hinaus können auch Mischungen von Alkenylgruppen mit verschiedener Anzahl von C-Atomen vorkommen. Auch Gemische mehrerer Anhydride sind möglich, bevorzugt sind jedoch cyclische Anhydride.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung ionenbildender Strukturen ist schließlich die Reaktion NCO-terminierter Oligomerer mit Hydroxycarbonsäuren oder

Aminocarbonsäuren mit Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Gruppierungen wie bei den Dicarbonsäureanhydriden. Als Beispiele seien genannt: Glykolsäure, Milchsäure, Capronsäure und Mandelsäure sowie Aminocapronsäure, Aminododecansäure, Glycin, Alanin und Phenylalanin.

Wenn auf ein besonders hohes Molekulargewicht Wert gelegt wird, sollte auf bekannte Weise eine Kettenverlängerung vorgenommen werden, indem zunächst Prepolymere mit überschüssigem Diisocyanat hergestellt werden, die dann anschließend mit kurzkettigen Diolen oder Diaminen oder mit Wasser verlängert werden. Als Kettenverlängerer seien konkret genannt:

- die üblichen gesättigten und ungesättigten Glykole, wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Butendiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthalsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxy-ethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxy-methyl-mercapto)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylen-propandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3); 3-Pyrrolidino-1,2-propandiol, 2-Methylenpentandiol-2,4, 3-Alloxy-1,2-propandiol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,5-Pentandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 3-Phenoxy-1,2-propandiol, 3-Benzyloxy-1,2-propandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 3-(4-Methoxyphenoxy)-1,2-propandiol und Hydroxymethylbenzylalkohol.
- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Piperazin, N-Methyl-propylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimerfettsäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins. Weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren.
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin; Diethanolamin, Triethanolamin sowie Di- oder Tri(Alkanolamine).

- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoesäuren, die isomeren Mono- und Diaminonaphthoesäuren.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können sowohl in einem einstufigen als auch in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. In dem zweistufigen Verfahren wird zunächst ein Prepolymeres hergestellt, indem ein Teil der Polyole, z.B. die hydrophilen, mit dem Diisocyanat vorreagieren. Dann wird das nächste Polyol zugesetzt. Es ist auch möglich, das Polyurethan so aufzubauen, daß die Polyole oder ein Teil der Polyole zunächst mit einem Diisocyanat vorreagieren. Der weitere Molekularaufbau findet dann mit einem oder mehreren anderen Diisocyanaten statt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise jedoch ohne organisches Lösungsmittel bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird auf 70 bis 200 °C, insbesondere auf 75 bis 150 °C, vorzugsweise auf 80 bis 110 °C und besonders bevorzugt auf 85 bis 100 °C ca. 1 bis 30 Stunden erhitzt.

Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden. Insbesondere sind tertiäre Amine brauchbar, z.B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (= DABCO) Dimethylbenzylamin, Bis-Dimethylaminoethylether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin. Es können auch zinnorganische Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden. Darunter werden Verbindungen verstanden, die sowohl Zinn als auch einen organischen Rest enthalten, insbesondere Verbindungen, die eine oder mehrere Sn-C-Verbindungen enthalten. Zu den zinnorganischen Verbindungen im

weiteren Sinne zählen z.B. Salze wie Zinnoctoat und Zinnstearat. Zu den Zinnverbindungen im engeren Sinne gehören vor allem Verbindungen des vierwertigen Zinns der allgemeinen Formel $R_{n+1}SnX_{3-n}$, wobei n eine Zahl von 0 bis 2 ist, R eine Alkylgruppe und/oder eine Arylgruppe darstellt und X schließlich eine Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Verbindung bedeutet. Zweckmäßigerweise enthält R mindestens 4 C-Atome, insbesondere mindestens 8. Die Obergrenze liegt in der Regel bei 12 C-Atomen. Vorzugsweise ist n = 0 oder 1 sowie eine Mischung von 1 und 0. Vorzugsweise ist X eine Sauerstoff-Verbindung, also ein zinnorganisches Oxid, Hydroxyid, Carboxylat oder Ester einer anorganischen Säure. X kann aber auch eine Schwefel-Verbindung sein, also ein zinnorganisches Sulfid, Thiolat oder Thiosäureester. Bei den Sn-S-Verbindungen sind vor allem Thioglykolsäureester interessant, z.B. Verbindungen mit folgenden Resten:

$- S - CH_2 - CH_2 - CO - O -(CH_2)_{10} CH_3$ oder

$- S - CH_2 - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH(C_2H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Derartige Verbindungen erfüllen eine weitere Auswahlregel: Das Molekulargewicht der zinnorganischen Verbindung soll vorzugsweise über 250, insbesondere über 600 liegen.

Eine bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-ZinnIV-Carboxylate dar (X = O - CO - R^1). Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie insbesondere Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearin-Säure. Konkrete Verbindungen sind Dibutylzinn-diacetat und -dilaurat sowie Dioctylzinn-diacetat und -dilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind bevorzugt brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Dibutylzinndidodecylthiolat-, Dioctylzinn-dioctylthiolat, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Octylzinn-tris-(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethyl-hexoat), Dibutylzinn-bis(thioethylenglykollaurat), Dibutylzinnsulfid, Dioctylzinnsulfid, Bis(tributylzinn)sulfid, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexylester), Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexylester), Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-

ethylhexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Dibutylzinn-bis(thioethylenglykollaurat), Dioctylzinndidodecylthiolat, Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Trioctylzinnthioethylenglykol-2-ethylhexoat) sowie Dioctylzinn-bis(thiolatoessigsure-2-ethylhexylester), Bis(ss-methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester), Bis(ss-acetyl-ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethyl-hexylester), Zinn(II)octylthiolat und Zinn(II)-thioethylenglykol2-ethylhexoat.

Außerdem seien noch genannt: Dibutylzinndiethylat, Dihexylzinndihexylat, , Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiethyl-acetylacetat, Bis(butyldichlorzinn)oxid, Bis(dibutylchlorzinn)sulfid, Zinn(II)phenolat, Zinn(II)-acetylacetonat, wobei als weitere ß-Dicarbonylverbindungen genannt seien: Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Benzoylaceton, Acetessigsäureethylester, Acetessigsäure-n-propylester, alpha,gamma-Diphenyl-acetessigsureethylester und Dehydraacetsäure.

Der Katalysator wird vorzugsweise dem Polyol zugesetzt. Seine Menge richtet sich nach seiner Aktivität und den Reaktionsbedingungen. Sie liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol.

Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösungsmittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Darunter werden inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt unter 200 °C bei Normaldruck verstanden.

Aufgrund der Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Polyurethane lassen sich sehr leicht wäßrige Lösungen bzw. Dispersionen herstellen, indem man z.B. bei Temperaturen unter 100 °C Wasser zusetzt, bis zur Homogenität der Mischung rührt und unter Rühren auf 20 °C abkühlt. Dabei kann es unter Umständen sinnvoll sein, den Lösungen zur Stabilisierung noch lösungsvermittelnde Agenzien zuzusetzen, z.B. hochsiedende Lösungsmittel oder Tenside wie Aniontenside, Kationtenside, Niotenside oder Amphotenside. Die Menge dieser Lösungsvermittler liegt im Bereich von 0,01 bis 100, insbesondere von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Lösung. Konkrete Beispiele sind: Quartäre Ammonium-Verbindungen der allgemeinen Formel: $(R_4N^+)X^-$, z.B. Dimethyldistearylammoniumchlorid und Imidazolinium-Verbindungen oder Alkylarensulfonate (z.B. Dodecylbenzolsulfonat), Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Ampholyte, Betaine, Fettalkoholethersulfate, α-Estersulfonate,

Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Aminoxide, Zuckertenside, Kondensationsprodukte aus Eiweißhydrolysaten und Fettsäuren, Sulfosuccinate, Seifen, z.B. Harzseifen, Glykole, Polyethylenglykol, Zucker, Glycerin und Glykolether, Alkylpolyglykolside, Tributylphosphat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Maltodextrine, wobei das Dextroseäquivalent größer als 2, insbesondere größer als 5 und vor allem größer als 10 ist, Sorbit, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und dessen Ethoxylierungsprodukte, Glycerinmonoester von Fettsäuren mit bis zu 22 C-Atomen, z.B. mit Behensäure, Ölsäure, Stearinsäure und Myristinsäure, EO-/PO-Addukte des Bisphenol A, Triacetin und Saccharin.

Besonders wichtig sind Niotenside. Als Niotenside im Sinne der Erfindung sind Verbindungen zu verstehen, die aus einer oder mehreren hydrophoben und einer oder mehrerer nichtionischer hydrophiler Gruppen bestehen. Bei den hydrophoben Gruppen handelt es sich vorzugsweise um ggf. substituierte Kohlenwasserstoff-Reste. Beispielhaft für nichtionische hydrophile Gruppen seien Polyethylenoxid- oder Polyglycerin-Reste genannt. Als Niotenside eignen sich z.B. Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Fettsäureamidethoxylate, Fettsäureaminethoxylate, alkoxylierte Triglyceride mit OH-Gruppen, Alk(en)yloligoglykolside, Fettsäureglucamide oder Partial-Ester von polymerisiertem Glycerin, ethoxyliertes Ricinusöl mit 20 bis 400 Gew.-%, bevorzugt 40 bis zu 200 Gew.-% EO-Gehalt, bezogen auf nicht ethoxyliertes Ricinusöl oder mit Alkoholen bzw. Carbonsäuren ringgeöffnetes, epoxidiertes Sojaöl, das im Anschluß an die Ringöffnung mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von 20 bis 400 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 200 Gew.-% Alkylenoxid, bezogen auf das nicht alkoxylierte Ausgangsprodukt, umgesetzt wurde. Die Hydroxyl-Zahlen der erfindungsgemäßen Tenside liegen im Bereich von 10 bis 200, bevorzugt im Bereich von 30 bis 100.

Besonders sei auf folgende Niotenside hingewiesen. EO-Addukte an lineare oder verzweigte Monoole mit 6 bis 44, insbesondere 6 bis 22 C-Atomen sowie mit bis zu 50 EO-Einheiten, insbesondere mit bis zu 30 EO-Einheiten. Konkrete Beispiele sind: Oleyl-Cetylalkohol-2EO, Oleyl-Cetylalkohol-5EO, Oleyl-Cetylalkohol-10EO,

Oleyl-Cetylalkohol-7EO, Tallölfettsäure-3EO, Tallölfettsäure-5,5EO, Rizinusöl-5EO, Rizinusöl-11EO, Rizinusöl-20EO, Rizinusöl-40EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-2EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-3EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-5EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-6,5EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-7EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-5EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-10EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-12EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-14EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-20EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-29EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-30EO, Decylalkohol-3EO, Octylalkohol-4EO, Fettalkohol C_8-C_{14}-4EO, Fettalkohol C_{12}-C_{18}-9EO, Guerbetalkohol C_{20}- 2EO, Guerbetalkohol C_{20}- 5EO, Decylalkohol-3EO, Fettalkohol C_{10}-C_{14}-6EO, Fettalkohol C_{12}-C_{14}-2EO, Fettalkohol C_{12}-C_{14}-3EO, Fettalkohol C_{12}-C_{14}-4EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-8EO, Fettalkohol C_{16}-C_{18}-11EO.

Außerdem seien genannt: EO-PO-Addukte an lineare oder verzweigte Monoole, Fettsäureethanolamide und deren ethoxylierte oder propoxylierte Varianten, die bereits genannten EO/PO-Copolymere wie z.B. „Pluronic" und DOWFAX sowie Propylenglykolether, z.B. Mono-, Di- und Tripropylenglykol-Monoether von Methanol, Ethanol, Propanol und n-Butanol sowie von Phenol. Auch Ethylenglykol-Phenylether ist brauchbar. Natürlich können auch Mischungen dieser Agenzien eingesetzt werden.

Zum Schutze vor oxidativen Veränderungen können den Polymeren oder deren Lösungen noch Antioxidantien zugesetzt werden. Zum Schutz der wäßrigen Lösung vor Verkeimung können zusätzlich noch Konservierungsmittel zugesetzt werden. Als weitere Zusätze seien genannt: Weichmacher, Harze, Entschäumer, UV-Stabilisatoren, Viskositätsregler, Duftstoffe, Farbstoffe, Füllstoffe, Dispersionen und Polymerlösungen von Polyacrylaten, Polyacrylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetaten, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polybutadienen, Polyisoprenen und Copolymeren mit Styrol, insbesondere Copolymeren aus Butadien, Ethylen und Styrol, Polychloroprenen, modifizierten Polysacchariden wie z.B. Carboxymethylcellulosen, Methylcellulosen, Hydroxyethylcellulosen und Carboxymethylstärke. Die Menge derartiger Zusätze schwankt in weiten Bereichen, nämlich von 0,01 bis 100, insbesondere von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Lösung.

Der wichtigste Zusatzstoff ist jedoch Wasser. Er ermöglicht eine leichte Applikation. Der Wassergehalt des wäßrigen Systems, also der Lösung bzw. Dispersion kann bis zu 98 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er im Bereich von 20 bis 80, insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Haftklebstoff insgesamt.

Der erfindungsgemäße Klebstoff wird vorzugsweise aus einem wäßrigen System appliziert. Er kann jedoch auch aus der Schmelze oder aus einer organischen Lösung aufgetragen werden.

Eine Rahmen-Rezeptur für ein wäßriges Klebstoff-System umfaßt folgende Komponenten in den angegebenen Mengenbereichen: 30 bis 90 % erfindungsgemäßes Polyurethan, 0 bis 35 % Dispersions-Klebstoffe, 0 bis 10 % lösungsvermittelnde Agenzien, 0 bis 10 % Viskositätsregler, 0 bis 5 % Füllstoff, 0 bis 2 % Entschäumungsmittel und bis 0,5 % Konservierungsmittel sowie restliche Mengen an Wasser.

Als Rahmen-Rezeptur für die Verwendung als Schmelzhaftklebstoff kann angegeben werden:

- 50 bis 100 Gew.-% an erfindungsgemäßen Polyurethanen,
- 0 bis 30 Gew.-% an Klebrigmachern,
- 0 bis 30 Gew.-% an Wachsen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe eignen sich insbesondere zum Verkleben von Kunststoff-Oberflächen mit Papier, insbesondere mit Papier-Etiketten. Als Kunststoffe kommen insbesondere solche in Frage, die eine Oberflächenenergie von weniger als 35 mJm^{-2} haben. Konkret seien genannt: Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyethylterephthalat und Polyolefine, also Homo- und/oder Copolymere von Ethylen, Propylen, 1-Buten und Styrol, insbesondere Polyethylen und Polypropylen sowie deren Gemische. Es war besonders überraschend, daß ein hydrophiler Haftklebstoff auch auf Polyethylen und Polypropylen eine ausreichende Haftung erzeugt, und zwar sowohl sofort am Anfang als auch am Ende der Verklebung. Die zu beklebenden Formteile können durchgehend aus

Kunststoff sein, z.B. Kunststoffbehälter wie Flaschen, Dosen, Eimer, Becher usw.. Sie können aber auch nur eine Kunststoff-Oberfläche haben und im übrigen aus Metall, Glas oder Holz sein, z.B. Weißblech-Dosen, beschichtete Glasflaschen, lackiertes Holz usw..

Unter Papier wird ein flächiger Werkstoff verstanden, der im wesentlichen aus Fasern, vorwiegend pflanzlicher Herkunft besteht. Das Flächengewicht beträgt im allgemeinen bis zu 225 g/m^2. Es kann aber auch darüber hinausgehen (Karton oder Pappe). Das Papier kann auch beschichtet sein, z.B. mit Aluminium oder einer Kunststoffschicht. Welche besonderen Anforderungen an Papiere für Papier-Etiketten zu stellen sind, geht aus der Veröffentlichung von K. Dullinger hervor „Etikettiertechnik von A bis Z" Zeitschrift für Lebensmitteltechnik, 1987, Seiten 503 bis 507.

Unter einem Etikett ist ein Schildchen mit einer Information zu verstehen, das auf einem Gegenstand aufgeklebt wird. Es ist in den überwiegenden Fällen aus Papier, kann aber auch aus Kunststoff oder beidem sein.

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist also sehr gut zum Etikettieren insbesondere von Kunststoffoberflächen zu verwenden. Aber auch Gegenstände aus Metall, Glas, Holz und Pappe sind leicht zu etikettieren.

Zur Etikettierung von Flaschen aus Polyolefinen mit Papieretiketten ist es zweckmäßig, daß man

a) ein 50%iges wäßriges System aus dem erfindungsgemäßen Klebstoff herstellt,
b) das wäßrige System in einer Menge von 100 g/mm^2 auf die Papier-Etiketten aufträgt,
c) das beleimte Papier-Etikett im feuchten Zustand (innerhalb von 10 Sek.) bei Temperaturen von 10 bis 40 °C auf die Flasche drückt und
d) das anhaftende Etikett bei Raumtemperatur trocknet.

Im allgemeinen wird jedoch der erfindungsgemäße Klebstoff verwendet, indem man

a) ein wäßriges System, eine organische Lösung oder eine Schmelze aus dem erfindungsgemäßen Klebstoff auf mindestens eines der beiden zu verklebenden Substrate aufträgt,
b) das beschichtete Substrat trocknet oder abkühlt und
c) das getrocknete oder abgekühlte Substrat mit dem zweiten zu verklebenden Substrat zusammendrückt.

Der erfindungsgemäße Haftklebstoff zeichnet sich durch folgende bemerkenswerte Eigenschaften aus:

- Temperaturstabilität der wäßrigen Formulierung oberhalb 30 °C,
- hohe Klebkraft von Papieretiketten auf Polyolefinoberflächen wie PE oder PP,
- Möglichkeit des Einsatzes auf schnellaufenden Maschinen,
- weitgehende Vermeidung von Flecken, wie sie von Fetten bekannt sind,
- vielseitige Auftragungsmöglichkeiten, nämlich aus der Schmelze, als wäßriges System und als Lösung in einem organischen Lösungsmittel,
- Wasserlöslichkeit: bis zu 980 g Klebstoff/l Wasser bei 20 °C.
- hohe Anfangshaftung auch bei einem wäßrigen System ohne Trocknung (hohe Naßklebkraft).

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen beschrieben:

Beispiele:

1. Herstellung des Polyurethans

Beispiel 1

94 Gew.-Teile Polyethylenglykol (PU-Qualität) mit einem Molgewicht von 600 (PEG 600) und 3,9 Gew.-Teile 1,12-Octadecandol werden zwei Stunden bei 80 °C und 1 mbar entwässert. Nach Zugabe von 38,5 Gew.-Teilen Desmodur V44M (4,4'-MDI) wird unter Stickstoffzuleitung die Reaktionstemperatur auf 90 °C erhöht. Nach ca. 3 Stunden Reaktionszeit hat der NCO-Wert 0 % erreicht. Die Substanz besitzt nun eine Schmelzviskosität von ca. 97000 mPas bei 100 °C. Eine 50 %ige wäßrige Formulierung besitzt eine Lösungsviskosität von 82000 mPas bei 22 °C.

Beispiel 2 bis 6

Analog dem in Beispiel 1 geschilderten Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Polyurethane hergestellt.

Dabei bedeuten:

- TMP = Trimethylolpropan
- PEG 3000 = Polyethylenglykol mit einem Molekulargewichzt von 3000
- PEG 6000 = Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000
- Drivanil 25 - 250 = hochmolekulare EO/PO-Addukt
- Lupranat MIS = MDI-Isomeren-Gemisch

Beispiel 7:

Analog zu Beispiel 1 werden 63,7 Gew.-Teile PEG 600 entwässert und mit 21,8 Gew.-Teile 4,4'-MDI zur Reaktion gebracht. Nachdem der NCO-Wert 0 % erreicht hat, werden 10,6 Gew.-Teile TMXDI, 3,9 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure und 0,05 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat hinzugefügt und bei 120 °C bis zum Maximum der Schmelzviskosität (NCO-Wert 0 %) reagieren gelassen. Die Substanz besitzt nun eine Säurezahl von 18 und eine Schmelzviskosität von 144000 mPas bei 130 °C. 100 Gew.-Teile einer 50 %igen wäßrige Formulierung werden mit 2,5 Gew.-Teilen einer 50 Gew-%igen Natronlauge versetzt. Die Klebkraft PE/Papier wird mit - bewertet.

Beispiel 8:

Analog zu Beispiel 1 werden 59,9 Gew.-Teile PEG 600 und 5,8 Gew.-Teile PEG 6000 entwässert und mit 20,6 Gew.-Teile 4,4'-MDI zur Reaktion gebracht. Nachdem der NCO-Wert 0 % erreicht hat, werden 10 Gew.-Teile TMXDI und 3,7 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure und 0,05 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat hinzugefügt und bei und bei 140 °C bis zum Maximum der Schmelzviskosität (NCO-Wertes 0 %) reagieren gelassen. Die Substanz besitzt nun eine Säurezahl von 17,5 und eine Schmelzviskosität von 128000 mPas bei 140 °C. 100 Gew.-Teile einer 50 %igen wäßrigen Formulierung werden mit 1,1 Gew.-Teilen einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt und besitzt eine Lösungsviskosität von 160000 mPas bei 22 °C. Die Klebkraft PE/Papier wird mit + bewertet.

Beispiel 9:

Analog zu Beispiel 1 werden 56,5 Gew.-Teile PEG 600 und 5,6 Gew.-Teile PEG 6000 entwässert und mit 20,2 Gew.-Teile 4,4'-MDI zur Reaktion gebracht. Nachdem der NCO-Wert 0 % erreicht hat, werden 9,9 Gew.-Teile TMXDI und 3,6 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure hinzugefügt und bei 125 °C bis zum erneuten Erreichen des NCO-Wertes von 0 % reagieren gelassen. Die Substanz besitzt nun eine Schmelzviskosität von 118000 mPas bei 150 °C. 100 Gew.-Teile einer 50 %igen wäßrigen Formulierung werden mit 1,3 Gew.-Teilen einer 50 Gew-%igen Natronlauge versetzt und besitzt eine Lösungsviskosität von 366000 mPas bei 22 °C. Die Klebkraft PE/Papier wird mit + bewertet.

Beispiel 10:

Analog zu Beispiel 1 werden 61,3 Gew.-Teile PEG 600, 5,5 Gew.-Teile PEG 6000 entwässert und mit 20,2 Gew.-Teile 4,4'-MDI zur Reaktion gebracht. Nachdem der NCO-Wert 0 % erreicht hat, werden 9,8 Gew.-Teile TMXDI und 3,2 Gew.-Teile N-Methyl-diethanolamin hinzugefügt und bei 110 °C bis zum erneuten Erreichen des NCO-Wertes von 0 % reagieren gelassen. Die Substanz besitzt nun eine Schmelzviskosität von 26000 mPas bei 150 °C. Eine 53 %ige wäßrige Formulierung besitzt eine Lösungsviskosität von 60000 mPas bei 23 °C. Die Klebkraft PE/Papier wird mit + bewertet.

Beispiel 11:

Analog zu Beispiel 1 werden 61,4 Gew.-Teile PEG 600, 6,9 Gew.-Teile PEG 6000, 3,9 Gew.-Teile Dianol 340 entwässert und mit 25,6 Gew.-Teile 4,4'-MDI zur Reaktion gebracht. Nachdem der NCO-Wert 0 % erreicht hat, werden 2,3 Gew.-Teile Bernsteinsäureanhydrid hinzugefügt und bei 110 °C bis zum Erreichen einer Säurezahl von 12 reagieren gelassen. Die Substanz besitzt nun eine Schmelzviskosität von 87000 mPas bei 110 °C. Eine 54 %ige wäßrige Formulierung besitzt eine Lösungsviskosität von 160000 mPas bei 23 °C. Die Klebkraft PE/Papier wird mit ++ bewertet.

Beispiel 12 bis 38

Analog zu dem in Beispiel 1 geschilderten Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Polyurethane hergestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polyurethane sowie deren Eigenschaften

Beispiel Nr.	Zusammensetzung	Gewichtsteile	Schmelzviskosität [mPas]	Lösungsviskosität [mPas]	Kleb-Kraft PE/Papier
1	PEG 600/1,12-Octadecandiol/Desmodur V44M	69:3:28	32000 (125 °C)	82000	++
2	PEG 600/1,12-Octadecandiol/TMP/Desmodur V44M	66:4:1:29	19000 (125 °C)	60000	+
3	PEG 600/1,12-Octadecandiol/PEG 3000 Desmodur V44M	66,3:3,5:3,2:27	40000 (90 °C)	188000	+
4	PEG 600/1,12-Octadecandiol/PEG 6000/ Desmodur V44M	64,8:2,7:6,6:25,9	69000 (90 °C)	158000	++
5	PEG 600/1,12-Octadecandiol/Drivanil 25-250/Desmodur V44M	65,3:3,5:3,3:27,9	150000 (90 °C)	960000	++
6	PEG 600/1,12-Octadecandiol/Lupranat MIS	67,2:2,9:29,9	134000 (90 °C)	140000	+

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polyurethane sowie deren Eigenschaften

Beispiel Nr.	Zusammensetzung	Gewichtsteile	Schmelzviskosität [mPas]	Lösungsviskosität [mPas]	Klebkraft PE/ Papier
12	PEG 600/Pluronic PE 6400/Dianol 340/Desmodur V44M	66,3:3:4:26,7	83000 (90 °C)	66000	+
13	PEG 600/Pluronic PE 6800/Dianol 340/Desmodur V44M	63,6:6,9:3,9:25,6	90000 (90 °C)	66000	+
14	PEG 600/Pluronic PE 6400/Dianol 340/Desmodur V44M	66,3:3:4:26,7	83000 (90 °C)	66000	+
15	PEG 600/Pluronic PE 9400/Dianol 340/Desmodur V44M	65,7:3,8:5,1:25,5	28000 (110 °C)	20000	+
16	PEG 600/Pluronic PE 10500/Dianol 340/Desmodur V44M	63,6:6,9:3,9:25,6	119000 (90 °C)	152000	+
17	PEG 600/PEG 6000/Dianol 240/Desmodur V44M	63,9:6,9:3,5:25,7	124000 (90 °C)	27000	++
18	PEG 600/PEG 6000/Dianol 320/Desmodur V44M	64,2:7:3:25,8	71000 (110 °C)	46000	++
19	PEG 600/PEG 6000/Dianol 340/Desmodur V44M	63,6:6,9:3,9:25,6	74000 (110 °C)	96000	++
20	PEG 600/PEG 6000/PTHF 250/Desmodur V44M	65:7:2:26	100000 (90 °C)	35000	+
21	PEG 600/PEG 6000/PTHF 650/Desmodur V44M	63:6,7:5:25,3	70000 (110 °C)	100000	++
22	PEG 600/TMXDI	72,5:27,5	7500 (110 °C)	800	--
23	PEG 600/PEG 6000/Dianol 340/Lupranat MIS	61,6:6,5:7,6:26,8	16000 (110 °C)	58000	++

Fortsetzung Tabelle 2

24	PEG 600/Pluronic PE 9400/Dianol 340/1,12-Octadecandiol/Desmodur V44M	64,2:5:3,7:1:25,5	74000 (110 °C)	24000	+
25	PEG 600/PEG 12000/PTHF 650/Desmodur V44M	63,1:6,7:5:25,2	106000 (90 °C)	79000	++
26	PEG 600/PEG 6000/PTHF 250/Desmodur V44M	61,2:6,5:4,9:27,4	139000 (90 °C)	108000	++
27	PEG 600/PEG 6000/PPG 2000/Desmodur V44M	60,2:6:10,1:23,7	79800 (110 °C)	124000	-
28	PEG 600/Desmodur V44M	73:27	102000 (110 °C)	28000	++
29	PEG 600/PEG 6000/Desmodur V44M	68:6,7:25,3	140000 (110 °C)	150000	++
30	PEG 600/PEG 6000/1,12-Octadecandiol/Desmodur V44M	64:6,7:2,7:26,6	89000 (110 °C)	380000	++
31	PEG 600/PEG 6000/ 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan/Desmodur V44M	61,9:6,6:4:27,5	96600 (110 °C)	448000	++
32	PEG 600/Pluronic PE 6800/ Dianol 340/Desmodur V44M	55,7:17,2:4,1:23	26000 (110 °C)	31000	+
33	PEG 600/PEG 6000/4,4'-UsIsopropylidendicyclohexanol/Desmodur V44M	62,4:6,6:4:27	101000 (110 °C)	>1000000	++

Fortsetzung Tabelle 2

34	PEG 600/PEG 6000/PTHF 1000/Desmodur V44M	55,6:10,5:10,5:23,4	74000 (100 °C)	156000	+
35	PEG 600/PEG 6000/1,2-Dodecandiol/Desmodur V44M	60,3:10,1:3,4:26,2	91000 (110 °C)	216000	++
36	PEG 600/PEG 6000/Dianol 340/1,2-Dodecandiol/ Desmodur V44M	53,7:10,8:5,4:3: 27,1	119000 (110 °C)	>1000000	+
37	PEG 200/PEG 600/PEG 6000/Dianol 340/Desmodur V44M	5:52,4:9,8:5:27,8	83000 (110 °C)	290000	++
38	PEG 600/PEG 6000/PTHF 250/Dianol 340/Desmodur V44M	51,6:10,3:5,1:5,1: 27,9	143000 (120 °C)	>1000000	++

Dabei bedeuten:

- Dianol 240 = Addukt von 4 Mol Ethylenoxid an Bisphenol A
- Dianol 320 = Addukt von 2 Mol Propylenoxid an Bisphenol A
- Dianol 340 = Addukt von 4 Mol Propylenoxid an Bisphenol A
- PTHF 250 = Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 250
- PTHF 650 = Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 650
- PTHF 1000 = Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000
- PEG 200 = Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200
- Pluronic PE 6400 = EOx-POy-EOz-Blockcopolymer mit einer mittleren molaren Masse des Polypropylenoxidblocks von 1750 und einem prozentualen Anteil an Polyethylenoxid im Gesamtmolekül von 40
- Pluronic PE 6800 = EOx-POy-EOz-Blockcopolymer mit einer mittleren molaren Masse des Polypropylenoxidblocks von 1750 und einem prozentualen Anteil an Polyethylenoxid im Gesamtmolekül von 80
- Pluronic PE 9400 = EOx-POy-EOz-Blockcopolymer mit einer mittleren molaren Masse des Polypropylenoxidblocks von 2750 und einem prozentualen Anteil an Polyethylenoxid im Gesamtmolekül von 40
- Pluronic PE 10500 = EOx-POy-EOz-Blockcopolymer mit einer mittleren molaren Masse des Polypropylenoxidblocks von 3250 und einem prozentualen Anteil an Polyethylenoxid im Gesamtmolekül von 50
- TMXDI = Tetramethylxylylendiisocyanat

2. Eigenschaften und Anwendungen

Alle Klebstoffe waren haftklebrig über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten. Alle Klebstoffe waren in Wasser von 20 °C innerhalb von 24 Std. löslich, d.h., es lösten sich mehr als 30 g, vorzugsweise mehr als 40 g in 100 g Wasser.
Die beschichtete Glasplatte war mehrfach zu verkleben. Der Kristallisationsgrad lag unter 20 %.
Die klebetechnische Anwendung umfaßte folgende Varianten:

a) Mit der wäßrigen Lösung von 500 g Klebstoff/l wurde Papier beschichtet (100 g Klebstoff/m^2 Papier). Nach der Trocknung (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchtigkeit, 48 Std.) wurden die Papierstücke mit leichtem Druck auf die Glasplatten geklebt. Nach 2 Tagen wurde die Klebkraft bestimmt.
b) Mit der gleichen wäßrigen Lösung wie in a) wurde das gleiche Papier beschichtet. Es wurde jedoch sofort – also ohne Trocknung – ein zweites Papier mit leichtem Druck darauf geklebt.
c) Mit dem wasserfreien Klebstoffsystem von 100 °C bis 160 °C wurde eine Glasplatte beschichtet.

3. Meßmethoden

a) Lösungsviskosität (50 %ig in voll entsalztem Wasser): Brookfield (Spindel 7; 20 U/min) bei 22 °C.
b) Schmelzviskosität: ICI cone and plate, CAP 2000 VISCOSIMETER der Fa. Brookfield.
c) Verklebung von Papieretiketten auf Polyethylenflaschen aus wäßriger Lösung analog zur klebetechnischen Anwendung 2b). Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die Klebkraft durch manuelles Abziehen der Etiketten bestimmt. Je nach der dabei aufzuwendenden Kraft wurden die Proben folgendermaßen eingestuft: ++ = Klebkraft hoch, + = Klebkraft mittel. – Klebkraft gering, -- = keine Klebkraft.
d) Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades nach der DSC-Methode wird bei einem NCO-Gehalt von 0 % bei ca. 80 bis 100 °C dem Reaktionsprodukt eine Probe von 2 ml entnommen, bei 20 °C abgekühlt und

24 Stunden gelagert. Dann wird wie üblich die Messung durchgeführt: Zunächst wird eine Meßprobe in einem Aluminium-Tiegel verkapselt (N_2-Strom durch die Probenkammer). Dann wird der Temperaturbereich von -50 bis 150 °C mit einer Heizrate von 10,0 °C pro Minute durchfahren und jede Sekunde eine Messung vorgenommen. Es werden zwei Läufe durchgeführt. Als Vergleich wird PEG 6000 genommen. Der Kristallisationsgrad in % ergibt sich dadurch, daß man die Schmelzenthalpie des PEG 6000, gemessen in mJ/mg, als 100 % setzt und die Schmelzenthalpie des Polyurethans damit vergleicht.

Patentansprüche

1. Klebstoff auf der Basis eines Polyurethans aus
   A) mindestens einem Diisocyanat und
   B) mindestens einem niedermolekularen Polyethylenglykol, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht von bis zu 2 000 und das Polyurethan einen Kristallisationsgrad von weniger als 20 % nach der DSC-Methode hat, bezogen auf den Kristallisationsgrad von Polyethylenglykol 6 000 als Standard.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet, durch eine
   Schmelzviskosität des Polyurethans von mehr als 5 Pas bei 110 °C nach Epprecht..

3. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat aromatisch ist, und zwar insbesondere MDI, und zweckmäßigerweise bis zu 50 Gew.-% durch aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate ersetzt werden kann.

4. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß das Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von bis zu 2 000 teilweise ersetzt werden kann durch mindestens ein Polyol aus der folgenden Gruppe:
   a) in einem Ausmaß bis zu 50 % durch ein Block- oder statistisches Copolymeres von Ethylenoxid,
   b) in einem Ausmaß von vorzugsweise bis zu 20 % durch ein hydrophobes Diol allein mit einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Struktur,
   c) durch hydrophobe homopolymere Polyalkylenglykole, wobei die Alkylen-Gruppe mehr als 2 C-Atome hat, und zwar in einem Ausmaß von bis zu 10 % für C_3-Alkylen-Gruppen und von bis zu 20 % für C_4-Alkylen-Gruppen,
   d) in einem Ausmaß bis zu 40 % durch Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von mehr als 2 000 bis 40 000,

e) in einem Ausmaß von bis zu 5 % durch höherfunktionelle Alkohole und
f) in einem Ausmaß von bis zu 5 % durch ionenbildende Diole,
wobei der Anteil in % Gew.-% bedeutet, bezogen auf die Diole insgesamt.

5. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form einer bis zu 98%igen wäßrigen Lösung oder Dispersion vorliegt.

6. Klebstoff mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Zusätze wie Lösungsvermittler, Antioxidantien und Konservierungsmittel.

7. Herstellung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Addition des Polyisocyanats an das Polyol in der Schmelze bei 70 bis 200 °C stattfindet.

8. Verwendung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Etikettieren insbesondere von Kunststoff-Oberflächen.

9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Etikettierung von Flaschen aus Polyolefinen mit Papieretiketten, dadurch gekennzeichnet, daß man
   a) ein 50%iges wäßriges System aus dem Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 herstellt,
   b) das wäßrige System in einer Menge von 100 g/m^2 auf die Papier-Etiketten aufträgt,
   c) das angefeuchtete Papier-Etikett im feuchten Zustand (innerhalb von 10 Sek.) bei Temperaturen von 10 bis 40 °C auf die Flasche drückt und
   d) das anhaftende Etikett bei Raumtemperatur trocknet.

10. Verwendung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verkleben von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man
    a) ein wäßriges System, die organische Lösung oder eine Schmelze aus dem Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 auf eines der beiden zu verklebenden Substrate aufträgt,
    b) das beschichtete Substrat trocknet oder abkühlt und
    c) das getrocknete oder abgekühlte Substrat mit dem zweiten zu verklebenden Substrat zusammendrückt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir ational Application No
PCT/EP 98/05841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/48 C09J7/02 C08G18/66 C09J7/04 C09J175/08

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 C09J

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	DE 42 42 687 A (HENKEL KGAA) 23 June 1994 cited in the application see column 1, line 1 - column 5, line 26 see example 5 see claims 1,5,9,12	1,5,8
A	US 4 442 259 A (ISGUR IRVING E ET AL) 10 April 1984 see column 1, line 49 - column 7, line 47 see example 2	1,3-5
A	US 4 925 732 A (DRISKILL KATHLEEN R ET AL) 15 May 1990 see column 3, line 50 - column 7, line 45 see example 1	1,4

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
25 January 1999	05/02/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Neugebauer, U

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/05841

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 4 740 534 A (MATSUDA TAKEHISA ET AL) 26 April 1988 see column 1, line 40 - column 4, line 63 see example 3 -----	1,3

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir ational Application No
PCT/EP 98/05841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4242687 A	23-06-1994	AT 169040 T	15-08-1998
		CA 2152164 A	23-06-1994
		DE 59308830 D	03-09-1998
		WO 9413726 A	23-06-1994
		EP 0674675 A	04-10-1995
		EP 0838511 A	29-04-1998
		EP 0839832 A	06-05-1998
		ES 2119158 T	01-10-1998
		JP 8504459 T	14-05-1996
US 4442259 A	10-04-1984	CA 1208826 A	29-07-1986
		DE 3314921 A	10-11-1983
		FR 2525613 A	28-10-1983
		GB 2119807 A,B	23-11-1983
US 4925732 A	15-05-1990	AU 4048489 A	19-02-1990
		EP 0427769 A	22-05-1991
		JP 4501239 T	05-03-1992
		WO 9000969 A	08-02-1990
US 4740534 A	26-04-1988	JP 1894869 C	26-12-1994
		JP 6022561 B	30-03-1994
		JP 62290465 A	17-12-1987
		US 4806614 A	21-02-1989
		JP 1611028 C	15-07-1991
		JP 2037785 B	27-08-1990
		JP 62148666 A	02-07-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/48 C09J7/02 C08G18/66 C09J7/04 C09J175/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09J

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	DE 42 42 687 A (HENKEL KGAA) 23. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 26 siehe Beispiel 5 siehe Ansprüche 1,5,9,12	1,5,8
A	US 4 442 259 A (ISGUR IRVING E ET AL) 10. April 1984 siehe Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 7, Zeile 47 siehe Beispiel 2	1,3-5
A	US 4 925 732 A (DRISKILL KATHLEEN R ET AL) 15. Mai 1990 siehe Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 45 siehe Beispiel 1	1,4

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Januar 1999	05/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Neugebauer, U

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05841

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 740 534 A (MATSUDA TAKEHISA ET AL) 26. April 1988 siehe Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 4, Zeile 63 siehe Beispiel 3 -----	1,3

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4242687 A	23-06-1994	AT 169040 T	15-08-1998
		CA 2152164 A	23-06-1994
		DE 59308830 D	03-09-1998
		WO 9413726 A	23-06-1994
		EP 0674675 A	04-10-1995
		EP 0838511 A	29-04-1998
		EP 0839832 A	06-05-1998
		ES 2119158 T	01-10-1998
		JP 8504459 T	14-05-1996
US 4442259 A	10-04-1984	CA 1208826 A	29-07-1986
		DE 3314921 A	10-11-1983
		FR 2525613 A	28-10-1983
		GB 2119807 A,B	23-11-1983
US 4925732 A	15-05-1990	AU 4048489 A	19-02-1990
		EP 0427769 A	22-05-1991
		JP 4501239 T	05-03-1992
		WO 9000969 A	08-02-1990
US 4740534 A	26-04-1988	JP 1894869 C	26-12-1994
		JP 6022561 B	30-03-1994
		JP 62290465 A	17-12-1987
		US 4806614 A	21-02-1989
		JP 1611028 C	15-07-1991
		JP 2037785 B	27-08-1990
		JP 62148666 A	02-07-1987