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 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/05227
C09J 175/04, C09K 3/10	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1992 (02.04.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01710

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1991 (09.09.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 29 504.4 18. September 1990 (18.09.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : PODOLA, Tore [AT/DE]; Deussenstr. 31, D-4019 Monheim (DE). MAJOLO, Martin [DE/DE]; St. Martinusstr. 33, D-5140 Erkelenz (DE). EMMERLING, Winfried [DE/DE]; Am Backes 1, D-4040 Neuss (DE). UNGER, Lothar [DE/DE]; Kiefernstraße 2, D-4006 Erkrath 2 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SEALING AND ADHESIVE COMPOUNDS WITH SPECIAL PLASTICIZERS

(54) Bezeichnung: DICHTUNGS- UND KLEBEMASSE AUF BASIS VON POLYURETHANEN MIT SPEZIELLEN WEICHMACHERN

(57) Abstract

Described are moisture-setting sealing and/or adhesive compounds based on alkoxysilane-terminated polyurethanes and containing diurethanes as plasticizers. The diurethanes are prepared either from diol mixtures and mono-functional isocyanates, reacting with essentially all the free hydroxyl groups, or from diisocyanates and mono-functional alcohols, reacting with essentially all the free isocyanate groups. Also described is a method of preparing the moisture-setting sealing and/or adhesive compounds and their use as joint sealants.

(57) Zusammenfassung

Es werden feuchtigkeitshärtende Dichtungs- und/oder Klebemassen auf Basis von alkoxysilanterminierten Polyurethanen beschrieben, die als Weichmacher Diurethane enthalten. Die Diurethane sind entweder aus Diolmischungen und monofunktionellen Isocyanaten unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier Hydroxylgruppen oder aus Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier Isocyanatgruppen hergestellt worden. Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung der feuchtigkeitshärtenden Dichtungs- und/oder Klebemassen beschrieben und ihre Verwendung als Fugendichtungsmasse.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**ES**	Spanien	**ML**	Mali
AU	Australien	**FI**	Finnland	**MN**	Mongolei
BB	Barbados	**FR**	Frankreich	**MR**	Mauritanien
BE	Belgien	**GA**	Gabon	**MW**	Malawi
BF	Burkina Faso	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BG	Bulgarien	**GN**	Guinea	**NO**	Norwegen
BJ	Benin	**GR**	Griechenland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**HU**	Ungarn	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**IT**	Italien	**SD**	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**JP**	Japan	**SE**	Schweden
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SN**	Senegal
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SU+**	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tschad
CM	Kamerun	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	**MC**	Monaco		
DK	Dänemark	**MG**	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

DICHTUNGS- UND KLEBEMASSE AUF BASIS VON POLYURETHANEN MIT SPEZIELLEN WEICHMACHERN

Die Erfindung betrifft Dichtungs- und/oder Klebemassen auf Basis von alkoxysilanterminierten Polyurethanen, die Diurethane als Weichmacherkomponente enthalten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung von alkoxysilanterminierten Polyurethanen in Abmischung mit Diurethanen als Dichtungs- und/oder Klebemassen.

Alkoxysilanterminierte, feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Polyurethane werden in zunehmendem Maße als Beschichtungs-, Dichtungs- und Klebemasse im Bauwesen und in der Automobilindustrie verwendet. Bei diesen Anwendungen werden hohe Anforderungen an das Dehn-, Adhäsionsvermögen und an die Aushärtegeschwindigkeit gestellt. Zur Verbesserung des Dehnvermögens, aber auch der Weichheit, Biegsamkeit und Bearbeitbarkeit können diesem System Weichmacher zugesetzt werden. Bislang wurden zu alkoxysilanterminierten Polyurethanen stets die klassischen Weichmacher als einer der üblichen Zusätze beigemengt. So werden in der US 4 555 561 beispielsweise als Weichmacher Phthalate, Benzoate, chlorierte Paraffine oder aromatische Kohlen-

wasserstoffe bis 20 Gew.-% als Weichmachungsmittel zugesetzt. Als nachteilig an diesen klassischen Weichmachern erweist sich jedoch deren Fähigkeit zur Wanderung (Migration), die durch Diffusion, Dampfdruck und Konvektionsvorgänge zustande kommt und die sich vor allem bei Berührung des alkoxysilanterminierten Polyurethans mit anderen flüssigen oder festen Stoffen bemerkbar machen. So verändern beispielsweise ausgehärtete alkoxysilanterminierte Polyurethane, die mit Lacken oder ähnlichen angestrichen wurden, aufgrund der Auswanderungserscheinungen der klassischen Weichmacher ihr Erscheinungsbild ungünstig.

Aus der DE-OS 37 14 768 sind über NCO-Gruppen aushärtende Polyurethandichtungsmassen mit einem Gehalt an quellbarem PVC-Pulver bekannt, die als zusätzliche Weichmacher (Extender) Diurethane enthalten. Die dort als zusätzliche Weichmacher eingesetzten Diurethane verhindern einerseits die Vernetzungsreaktion der Isocyanatgruppenterminierten Polyurethane während der Lagerung und begrenzen andererseits das Quellverhalten des PVC. Dementsprechend kann der Fachmann aus der o.g. deutschen Offenlegungsschrift lediglich entnehmen, daß NCO-terminierte Polyurethane, die PVC als Weichmacher enthalten, durch Zusätze an Diurethanen lagerstabiler werden und gleichzeitig das PVC-Quellvermögen limitieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Dichtungs- und/oder Klebemassen auf Basis von alkoxysilanterminierten Polyurethanen bereitzustellen, die einen mit alkoxysilanterminierten Polyurethan verträglichen Weichmacher enthalten und wobei dieser die Nachteile der klassischen Weichmacher überwindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß bei Raumtemperatur applizierbare, feuchtigkeitshärtende Dichtungs- und/oder Klebemassen enthaltend

- alkoxysilanterminierte Polyurethane, hergestellt durch im wesentlichen vollständige Umsetzung der freien NCO-Gruppen, isocyanatterminierter Polyurethan-Prepolymere mit NCO-reaktiven Gruppen enthaltenen Alkoxysilanen und

- Diurethanen als Weichmacher, hergestellt aus Diolmischungen und monofunktionellen Isocyanaten unter im wesentlichen vollständiger Abreaktion der freien OH-Gruppen oder aus Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter im wesentlichen vollständiger Abreaktion der freien NCO-Gruppen.

Die erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Dichtungs- und/oder Klebemassen enthalten alkoxysilanterminierte Polyurethane und Diurethane als Weichmacher, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren üblichen Zusatzstoffen. Alkoxysilanterminierte Polyurethane werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen von NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit Alkoxysilanen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Reste tragen, erhalten. Die NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren werden unter Einsatz von OH-terminierten Polyolmischungen und Diisocyanaten gewonnen. Im Rahmen der Erfindung können eine oder mehrere Polyole aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyalkylendiole und/oder Polyacetale mit zwei oder mehreren freien OH-Gruppen eingesetzt werden.

Die genannten Polyole und ihre Herstellung sind aus dem Stand der Technik bekannt. So können beispielsweise Polyesterpolyole durch Reaktion von Dicarbonsäuren mit Triolen oder einem Überschuß an Diolen und/ oder Triolen sowie durch Ringöffnung von epoxydierten (Fett-)-Estern mit Alkoholen hergestellt werden. Auch Polycaprolactondiole, herstellbar aus ε-Caprolacton und Diolen, sind als Polyesterpolyole geeignet. Im Rahmen der Erfindung werden Polyesterpolyole bevorzugt aus niedermolekularen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Isophthalsäu-

re, Terephthalsäure und Phthalsäure mit einem Überschuß an Diolen mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen, Trimethylolpropan und/oder Glycerin. Als Polyacetale seien beispielsweise die Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Diolen und/oder Polyolen in Gegenwart saurer Katalysatoren genannt. Polyalkylendiole wie beispielsweise Polybutadiendiol sind käufliche Produkte, die in verschiedenen Molekulargewichten erhältlich sind. Polyetherpolyole können beispielsweise durch Co- oder Blockpolymerisation von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid oder durch Umsetzung von Polyalkylenglykolen mit 2 oder 3 funktionellen Alkoholen erhalten werden. Aber auch die polymerisierten Ringöffnungsprodukte von Tetrahydrofuran mit Alkoholen sind als Polyetherpolyole geeignet. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform in der vorliegenden Erfindung werden Alkoxylierungs-, insbesondere Ethoxylierungs- und/-oder Propoxylierungsprodukte di- oder trifunktioneller Alkohole aus der von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, den Butandiolen, Hexandiolen, Octandiolen, technische Gemische von Hydroxyfettalkoholen mit 14 - 22 C-Atomen, insbesondere Hydroxystearylalkohol, Trimethylolpropan und Glycerin gebildeten Gruppe eingesetzt. Bevorzugt im Rahmen der Erfindung werden Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 6000 und insbesondere von 500 bis 4000. Ganz besonders bevorzugt werden Mischungen von OH-terminierten, linearen Polyolen und insbesondere solche Polyolmischungen, die wenigstens anteilsweise Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 6000 enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mischungen der OH-terminierten Polyole Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 in Mengen über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-% bis 100 Gew.-% - bezogen auf Polyolmischung. Selbstverständlich können auch Mischungen von Polypropylenglykol mit verschiedenen Molekulargewichten eingesetzt werden. Um nach der Aushärtung der alkoxysilanterminierten Polyurethane für die Praxis genügend hohe Festigkeitswerte zu erhalten, sollte der Anteil an Polypropylenglykol mit

hohen Molekulargewichten beschränkt sein. Vorzugsweise enthalten die Mischungen von Polypropylenglykol mit verschiedenen Molekulargewichten, Polypropylenglykol mit Molekulargewichten über 4000 unter 75 Gew.-% - bezogen auf Polyolmischung.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend werden die OH-terminierten Polyole mit Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionaltät von mindestens 2 umgesetzt. Als Diisocyanate kommen aromatische Diisocyanate wie 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3-Dimethoxy-4,4-Diphenylisocyanat und/oder Xylylendiisocyanate in Betracht. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Decan 1,10-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylenxylylendiisocyanate, Isophorondiisocyanat und/oder die technischen Isocyanate, welche bei der Phosgenierung aus den Aminen erhältlich sind, die durch Hydrieren von Dimerfettsäurenitrilen anfallen. Für die Anwendungsbereiche, in denen die alkoxysilanterminierten Polyurethane Silicone ersetzen sollen, empfehlen sich aliphatische Diisocyanate und insbesondere Trimethylhexamethylendiisocyanat.

Entsprechend einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 mit Alkoxysilanen umgesetzt. Die entsprechenden NCO-terminierten Polyurethane mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 können auf zwei verschiedene Weisen erhalten werden:

a) Polyurethan-Prepolyere mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2 werden anschließend mit linearen oder verzweigten aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 18

C-Atomen und/oder Monoalkylpolyetheralkoholen zu einem Polyurethan-Prepolymer mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2, oder

a') OH-terminierte Polyole werden mit einem Gemisch von Mono- und Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 umgesetzt.

Die in der Verfahrensvariante a) mitverwendeten linearen oder verzweigten aliphatischen, monofunktionellen Alkohole sind insbesondere Methanol, Ethanol, Isomere des Propanols, Butanols und/oder Hexanols sowie Fettalkohole mit 8 bis 18 C-Atomen wie Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und/oder Octadecanol. Die Fettalkohole sind beispielsweise durch Reduktion von natürlichen Fettsäuren erhältlich und können sowohl als Reinsubstanzen als auch in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden. Bevorzugt werden lineare Monoalkohole und insbesondere solche mit 4 - 18 C-Atomen, da die niederen Alkohole sich nur schwer wasserfrei herstellen lassen. Anstelle der linearen oder verzweigten aliphatischen Alkohole oder in Abmischung mit diesen sind auch Monoalkylpolyetheralkohole unterschiedlichen Molekulargewichts, vorzugsweise in den Molekulargewichtsbereichen von 1000 - 2000, einsetzbar. Ganz besonders bevorzugt wird Monobutylpropylenglykol alleine oder in Abmischung mit aliphatischen linearen Alkoholen mit 4 - 18 C-Atomen.

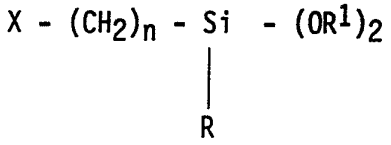
Die nach Verfahrensvariante a') in Abmischung mit den oben bereits beschriebenen Diisocyanate eingesetzten Monoisocyanate sind vorzugsweise aromatische Monoisocyanate wie Phenylisocyanat, Toluylenisocyanat und/oder Naphthylenisocyanat.

Die nach der ersten Ausführungsform erhaltenen Polyurethan-Prepolymere mit einer NCO-Funktionalität von mindestens 2 ergeben nach

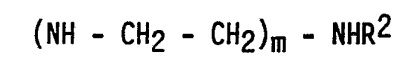
ihrer Umsetzung mit Alkoxysilanen relativ harte Dichtungs- und Klebemassen. Vorzugsweise weisen diese Polyurethan-Prepolymere eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 2,5 auf. Höhere NCO-Funktionalitäten der Polyurethan-Prepolymere ergeben stark vernetzte und so hoch viskose Produkte, die in der Praxis kaum noch handhabbar sind.

Die nach der zweiten Ausführungsform erhaltenen Polyurethan-Prepolymere mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 ergeben weich-elastische Dichtungs- und/oder Klebemassen. Je kleiner die NCO-Funktionalität der NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren ist, desto weicher lassen sich die ausgehärteten silanisierten Endprodukte einstellen. Zweckmäßigerweise liegt daher das Zahlenmittel der NCO-Funktionalität der NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren bei diesen zwischen 1,2 und 1,8.

Die nach beiden Ausführungsformen und nach beiden Verfahrensvarianten erhaltenen NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren werden mit Alkoxysilanen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Reste aufweisen, umgesetzt, wobei im wesentlichen sämtliche freie NCO-Gruppen der Polyurethan-Prepolymeren abreagieren. Als Alkoxysilane eignen sich prinzipiell solche, die in der reaktiven Gruppe einen reaktiven Wasserstoff oder eine Epoxygruppe aufweisen. Vorzugsweise werden Alkoxysilane der allgemeinen Formel



in der $X = SH, NHR^2, R^2 - CH - CH - CH_2 - O$ und/oder



R = - CH_3, - CH_2H_5 und/oder OR^1

R^1 = ein ggf. substituierter aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen

R^2 = H und/oder ein ggf. substituierter aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen

n = 2 bis 6

m = 1 oder 2

eingesetzt.

Die Alkoxysilane der vorstehenden Formel sind an sich bekannte Produkte. Die Herstellung der Aminoalkylalkoxysilane und der N-(aminoalkyl)aminoalkylalkoxysilane wird in den französischen Patenten 11 40 301, 11 89 988, 12 17 009 und 12 54 063 sowie in der Monographie "Silan Cuppling Agents" von Plueddemann, Plenum Press, New York (1982), S. 29 - 45, beschrieben. In der Regel werden aminoorganofunktionelle Alkoxysilane durch Umsetzung von Haloalkylalkoxysilanen mit Ammoniak bzw. Aminen oder durch Hydrierung von Cyanoalkylalkoxysilanen gewonnen. Mercaptoalkylalkoxysilane werden beispielsweise durch Umsetzung von Chloroalkylalkoxysilane und Ammoniumsalzen von Schwefelstoff erhalten. Epoxyalkylalkoxysilane werden ebenfalls in der Monographie von Plueddemann beschrieben und sind beispielsweise erhältlich durch Addition von Alkoxysilanen an ungesättigte Epoxide oder durch Epoxidierung von Alkylenalkoxysilanen.

Im Rahmen der Erfindung können gleiche oder verschiedene Alkoxysilane der o.g. Formel eingesetzt werden. Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit werden vorzugsweise Mercaptoalkylalkoxysilane und/oder Aminoalkylalkoxysilane eingesetzt. Von den Aminoalkylalkoxysilanen eignen sich insbesondere: (ß-aminoethyl)trimethoxysilan, (γ-aminopropyl)trimethoxysilan, (ß-aminoethyl)methyldimethoxysilan,

(γ-aminopropyl)methyldimethoxysilan, (ß-aminomethyl)trimethoxysilan, (γ-aminopropyl)triethoxysilan, (ß-aminoethyl)methyldiethoxysilan und/oder (γ-aminopropyl)methyldiethoxysilan. Aus der Gruppe der Mercaptoalkylalkoxysilane werden bevorzugt Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptoethylmethyldimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, Mercaptoethylmethyldiethoxysilan und/oder Mercaptopropylmethyldiethoxysilan.

Über die Reste R und R^1 der Alkylalkoxysilane lassen sich die Reaktivitäten der alkoxysilanterminierten Polyurethane steuern. Besonders gute Reaktivitäten werden erhalten, wenn der Rest R Bedeutung OR^1 inne hat, d.h. wenn es sich um Trialkoxysilane handelt, die zudem über eine gegenüber den Isocyanatgruppen reaktiven Rest verfügen. Zudem kann die Reaktivität über die Alkoxygruppe OR^1 weiter gesteuert werden. So lassen sich die bevorzugten Amino- und/oder Mercaptoalkylalkoxysilane bedeutend schneller aushärten, wenn der Rest R^1 ein aliphatischer, kurzkettiger Kohlenwasserstoffrest ist. Ganz besonders bevorzugt werden daher Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, (ß-aminoethyl)trimethoxysilan und/-oder (γ-aminopropyl)trimethoxysilan.

Entsprechend einer weniger bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Abmischung mit den Alkoxysilanen der allgemeinen Formel auch weitere Alkoxysilane mit gegenüber den Isocyanatgruppen reaktive Reste mit den Polyurethan-Prepolymeren umgesetzt werden. So können die in der Monographie Plueddemanns aufgeführten Aminophenylalkoxysilane, Carboxy- und/oder Hydroxy-modifizierte Alkoxysilane in geringen Mengen, vorzugsweise unter 20 Gew.-% - bezogen auf Alkoxysilane - eingesetzt werden.

Die Umsetzung der NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit den Alkoxysilanen erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit von Katalysatoren, wie sie z. B. aus der US 36 27 722 bekannt sind. Bevorzugt

werden als Katalysatoren Zinn und/oder Titanverbindungen, insbesondere Dibutylzinndilaurat.

Erfindungsgemäß enthalten die feuchtigkeitshärtenden Dichtungs- und/oder Klebemassen außer alkoxysilanterminierten Polyurethane Diurethane als Weichmacher. Diurethane sind an für sich bekannte Verbindungen, die entweder durch Umsetzung von OH-terminierten Diolen und monofunktionellen Isocyanaten unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier Hydroxylgruppen oder durch Umsetzung von Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen hergestellt werden. Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diolen können Diole mit 2 bis 22 C-Atomen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Propandiol, Dibutandiol, Hexandiol, Octandiol, technische Gemische von Hydroxyfettalkoholen mit 14 C-Atomen, insbesondere Hydroxystearylalkohol, eingesetzt werden. Bevorzugt werden lineare Diolmischungen und insbesondere solche, die Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 in Mengen über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-% enthalten. Ganz besonders bevorzugt werden Diurethane ausschließlich auf Basis von Polypropylenglykol mit gleichen oder verschiedenen mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 4000. Die freien Hydroxylgruppen der Diolmischungen werden im wesentlichen sämtlich mit aromatischen und/oder aliphatischen Monoisocyanaten abreagiert. Bevorzugt werden aromatische Monoisocyanate wie Phenylisocyanat und/oder Toluylenisocyanat.

Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diisocyanaten werden aromatische und/oder aliphatische Diisocyanate eingesetzt. Als aromatische und/oder aliphatische Diisocyanate sind beispielsweise solche geeignet, die bereits bei der Herstellung der Polyurethan-Prepolymeren beschrieben worden sind, vorzugsweise Toluyldiisocyanat. Die freien NCO-Gruppen der Diisocyanate werden im wesentlichen vollkommen mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise linearen

monofunktionellen Alkoholmischungen umgesetzt. Besonders geeignet sind lineare monofunktionelle Alkoholmischungen. Geeignete Monoalkohole sind beispielsweise solche mit 1 bis 24 C-Atomen wie Propanol, Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol. Geeignet sind desweiteren technische Gemische von mit Alkoholen sowie Polyalkylenglykolmonoalkylether. Insbesondere geeignet sind solche Alkoholmischungen, die Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 in Mengen über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-% - bezogen auf Alkoholmischung - enthalten. Insbesonders bevorzugt werden Diurethane auf Basis von Diisocyanaten, deren freien NCO-Gruppen vollständig mittels Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 umgesetzt worden sind.

Die erfindungsgemäßen Dichtungs- und Klebemassen enthalten

- in Mengen von 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 45 Gew.-% alkoxysilanterminierte Polyurethane
- in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% Diurethane
- in Mengen von 0 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.-% übliche Zusatzstoffe - jeweils bezogen auf Anwendungsmasse -.

Je nach Anwendungszweck schwanken die Zusatzmengen der üblichen Zusatzstoffe sowie ihre Zusammensetzung. In der Regel werden als übliche Zusatzstoffe Pigmente, Füllstoffe, Härtungskatalysatoren, Farbstoffe, Verdickungsmittel, Haftvermittler, Streckmittel und UV-Stabilisatoren beigemengt. Selbstverständlich können neben den beschriebenen Diurethanen handelsübliche Weichmacher wie Phthale als Zusatzstoffe beigemengt werden, wobei jedoch dadurch die verbesserte Anstrichverträglichkeit je nach Zugabemenge an handelsüblichen Weichmachern sinkt. Dementsprechend sind Zugaben an handelsüblichen Weichmachern wenig bevorzugt. Als Füllstoffe eignen sich gegebenüber Isocyanate inerte anorganische Verbindungen, wie z. B. Kreide, Kalk-

mehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Aluminiumsilikate, gemahlene Mineralstoffe sowie andere dem Fachmann geläufige anorganische Füllstoffe. Zudem können auch organische Füllstoffe eingesetzt werden, insbesondere Faserkurzschnitte und dergleichen. Für einige Anwendungsgebiete werden Füllstoffe bevorzugt, die den Zubereitungen Thixotropie verleihen, wie z. B. quellbare Kunststoffe. Die Einsatzmengen der üblichen Zusatzstoffe bewegen sich in Mengenbereichen, die für den Fachmann geläufig sind.

Zur Beschleunigung der Härtung können organische oder anorganische Verbindungen, wie z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und/oder Tetrabutyldioleatodistannoxan in geringen Mengen als Katalysatoren zugegeben werden. Zur Beschleunigung der Aushärtung können neben den Aushärtungskatalysatoren noch geringe Anteile an Aminen wie (ß-aminoethylaminopropyl)trimethoxysilan und/oder Laurylamin zugegeben werden. Über die Zusatzmenge an Härtungskatalysatoren und ggf. Aminen läßt sich die Aushärtungsgeschwindigkeit in weiten Bereichen entsprechend den Anwendungsgebieten einstellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von alkoxysilanterminierten Polyurethanen und Weichmacher enthaltenden, feuchtigkeitshärtenden Dichtungs- und/oder Klebemassen. Gemäß vorliegender Erfindung werden zu den vorgelegten Diurethanen, die aus Diolmischungen und monofunktionellen Isocyanaten unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier OH-Gruppen oder aus Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen hergestellt worden sind, alkoxysilanterminierte Polyurethane, die durch Umsetzung von im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen von NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren und Alkoxysilanen hergestellt worden sind, unter Rühren zugesetzt, vorzugsweise bei Temperaturen von 15 bis 80°C.

Gegebenenfalls kann anschließend die Zugabe der üblichen Zusatzstoffe erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von alkoxysilanterminierten Polyurethanen und Diurethanen enthaltenden Mischungen als feuchtigkeitshärtende Dichtungsmasse

und/oder Klebemasse, ggf. unter Mitverwendung von üblichen Zusatzstoffen. Vorzugsweise werden die alkoxysilanterminierten Polyurethane und Diurethane enthaltenden Mischungen als Fugendichtungsmassen verwendet. Die weichelastischen Fugendichtungsmassen, deren alkoxysilanterminierte Polyurethane aus NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2 aufgebaut worden sind, werden bevorzugt im Bau für Anschlußfugen verwendet. Die harten Fugendichtungsmassen, deren alkoxysilanterminierte Polyurethane aus NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von wenigstens 2 aufgebaut worden sind, werden bevorzugt bei der Konstruktionsklebung und in der Spiegelverklebung verwendet.

Beispiele

A) Herstellung der alkoxysilanterminierten Polyurethane

Beispiel 1

Es wurden 1000 Teile (= 1 Äquivalent) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und 113,1 Teile (= 1,3 Äquivalente) Toluylendiisocyanat (TDI) zusammen mit 0,6 Teilen Dibutylzinndilaurat bei 90°C unter Rühren zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Nach 2 Stunden war der theoretische Wert von 1,13 % NCO-Gruppen erreicht. Es wurde auf 60°C abgekühlt und 53,7 Teile (= 0,3 Äquivalente) Aminopropyltrimethoxysilan so zugegeben, das 80°C nicht überschritten wurde und 30 min weitergerührt. Der NCO-Gehalt des alkoxysilanterminierten Polyurethans war kleiner 0,03 %. Die Viskosität des Produkts betrug bei 25°C 210.000 mPas nach Brookfield.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 500 Teile (= 0,5 Äquivalente) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und 1000 Teile (= 0,5 Äquivalente) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 sowie 136,5 Teile (= 1,3 Äquivalente) Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI) zusammen mit 0,83 Teilen Dibutylzinndilaurat bei 100°C unter Rühren umgesetzt. Nach 5 Stunden wurde auf 60°C abgekühlt und 53,7 Teile (= 0,3 Äquivalente) Aminopropyltrimethoxysilan so langsam zugegeben, daß 80°C nicht überschritten wurde. Es wurde noch ca. 30 Minuten weiter gerührt. Der danach gemessene NCO-Wert des alkoxysilanterminierten Polyurethans war kleiner 0,03 %. Die Viskosität des Produkts betrug bei 25°C 80.000 mPas nach Brookfield.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 1000 g (= 1 Äquivalent) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und 136,5 Teile (= 1,3 Äquivalente) Trimethylhexamethylendiisocyanat zusammen mit 0,5 Teilen Dibutylzinndilaurat bei 90°C unter Rühren umgesetzt. Nach 4 Stunden war der theoretische NCO-Wert von 1,11 % erreicht. Anschließend wurde auf 65°C abgekühlt und 53,7 Teile Aminopropyltrimethoxysilan (= 0,3 Äquivalente) so langsam zugegeben, daß 80°C nicht überschritten wurde. Anschließend wurden 30 Minuten weiter gerührt. Der NCO-Gehalt des alkoxysilanterminierten Polyurethans war kleiner als 0,03 %. Die Viskosität des Produkts betrug bei 25°C 115.000 mPas nach Brookfield.

B) Herstellung der Diurethane

Beispiel 4

In einem heizbaren Rührwerk wurden 450 Gew.-Teile Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000, 53,6 Teile Phenylisocyanat und 0,05 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat bei 100°C unter N_2-Atmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Bestimmung des NCO-Gehalts gefolgt. Sobald kein freies NCO mehr nachgewiesen werden konnte (ca. 6 Stunden), wurde die Reaktion abgebrochen. Die Viskosität der Diurethane betrug 3000 mPa.s nach Brookfield bei 25°C.

Beispiel 5

Analog Beispiel 4 wurden 552 Gew.-Teile Polypropylenglykolmonobutylether mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000, 62,5 Gew.-Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 0,06 Gew.-Teile Butylzinndilaurat umgesetzt. Die Viskosität des Diurethans betrug bei 25°C 4000 mPa.s nach Brookfield.

C) Formulierung der Dichtungsmassen

Die im folgenden angegebenen Teile sind jeweils Gewichtsteile.

Beispiel 6

In einem Vakuum-Planetendissolver wurden 29 Teile des alkoxysilanterminierten Polyurethans nach Beispiel 1 mit 16 Teilen des Diurethans nach Beispiel 5, 3 Teilen Vinyltrimethoxysilan und 2,1 Teilen Xylol bei Zimmertemperatur verrührt. Die Masse wurde mit 42 Teilen Kreide, 6 Teilen Titandioxid, 0,3 Teilen Benztriazol (UV-Absorber), 0,3 Teilen Tinuvin-765 (sterisch gehinderte Amin als Antioxidans) versetzt und unter Vakuum (25 mbar) bei 2000 bis 3000 UpM solange gerührt, bis eine homogenen glatte Masse entstand. Die Paste wurde abschließend mit 0,2 Teilen 1-Dodecylamin, 1 Teil Aminotrimethoxysilan (= Trocknungsmittel) und 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Vakuum verrührt und in eine Kartusche abgefüllt. Die Eigenschaften der Dichtungsmasse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 7

Analog Beispiel 6 wurden 35 Teile des alkoxysilanterminierten Polyurethans nach Beispiel 2 mit 10 Teilen des Diurethans nach Beispiel 4, 3,7 Teilen Vinyltrimethoxysilan und 3,4 Teile Xylol verrührt. Zu

der Masse wurde im Vakuumplanetendissolver 39 Teile Kreide, 2,8 Teile Titandioxid, 0,3 Teile Benztriazol, 0,3 Teile Tinuvin-765, 0,05 Teile Ruß und 1,15 Teile Eisenoxid versetzt und unter Vakuum (25 mbar) gerührt. Abschließend wurde die Masse mit 0,2 Teilen 1-Dodecylamin, 1 Teil Aminotrimethoxysilan und 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Vakuum verrührt und in eine Kartusche abgefüllt. Die Eigenschaften der Masse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 8

Analog Beispiel 6 wurden im Vakuumplanetendissolver 28 Teile des alkoxysilanterminierten Polyurethans nach Beispiel 3 mit 16 Teilen des Diurethans nach Beispiel 4, 3,7 Teilen Vinyltrimethoxysilan und 1,31 Teile Xylol bei Zimmertemperatur verrührt. Die Masse wurde dann mit 43 Teile Kreide, 6 Teile Titandioxid, 0,3 Teile Benztriazol und 0,3 Teile Tinuvin-765 unter Vakuum (25 mbar) verrührt. Abschließend wurden zu der Masse 0,2 Teile 1-Dodecylamin, 1 Teil Aminotrimethoxysilan und 0,1 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben, unter Vakuum verrührt und die Masse in eine Kartusche abgefüllt. Die Eigenschaften der Masse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Hautbildung (min)	20	50	30
E-50 Modul (N/mm^2)	1,8	0,4	1,5
Bruchdehnung (%)	60	60	60
Lagerstabilität (Monate)	6	9	6

Die Meßmethoden sind der DIN 18540 entnommen. Bestimmung des E-Moduls nach DIN 52455. Die Hautbildungszeit wurde durch sensitive Prü-

fung bestimmt, wobei die Masse in Raupenform (ø 1 cm, Länge 15 cm) aufgespritzt war und unter klimatisierten Bedingungen (23°C, 50 % Luftfeuchte) aushärten konnte.

Vergleichsbeispiel 1

Einfluß der Diurethane auf die Anstrichverträglichkeit

Analog dem Beispiel 6 wurde eine Fugendichtungsmasse auf Basis von alkoxysilanterminierten Polyurethanen nach Beispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 6 wurden anstelle des Diurethans 16 Teile eines gewöhnlichen Weichmachers d.h. Phthalsäureoctylbenzylester (Santicizer-261^{R}) der Firma Monsanto in die Masse eingearbeitet. Der Unterschied in der Anstrichverträglichkeit ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

Synergistischer Effekt von alkoxysilanterminierten Polyurethanen und Diurethanen

Das Diurethan aus Beispiel 5 wurde anstelle mit einem alkoxysilanterminierten Polyurethan mit einem NCO-terminierten Polyurethan, welches quellfähiges PVC enthält, gemäß der DE 37 14 678 (Beispiel 2) hergestellt. Der Unterschied in der Anstrichverträglichkeit ist ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Fugendicht-massen	Bondex-BBZ^{R} Acryllack weiß	Adler, wasser-verd. Acryllack rot	Gori Fenster-lasur^{R} teak	Büchner Flüssig-kunststoff^{R} betongrau
Beispiel 6	1	2	1-2	3
Vergleichs-beispiel 1	4-5	4-5	4	5-6
Vergleichs-beispiel 2	3	5	3	5-6

Bestimmung nach Methode Arge

Die Prüfung der Anstrichverträglichkeit erfolgte analog der von der Arbeitsgemeinschaft der Fachgemeinschaft Dichtstoffmassenhersteller des Maler- und Lackierhandwerks und der Lackindustrie empfohlenen Methode (siehe "Das Maler- und Lackierhandwerk" Nr. 7, 1983 Sonderdruck S. 6-8). Bewertet mit Noten wurden Verlaufstörung, klebrige Oberfläche, Haftung des ausgehärteten Films am Untergrund, Runzelbildung im ausgehärteten Film und Verfärbung. Die Durchschnittsnoten der einzelnen Bewertungsnoten sind in Tabelle 2 aufgenommen. Die mit 1 bewerteten Massen sind geeignet, die mit 5-6 bewerteten dagegen eher schlecht geeignet.

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur applizierbare, feuchtigkeitshärtende Dichtungs- und/oder Klebemassen enthaltend

   - alkoxysilanterminierte Polyurethane, hergestellt durch im wesentlichen vollständige Umsetzung der freien NCO-Gruppen isocyanatterminierter Polyurethan-Prepolymere mit NCO-reaktiven Gruppen enthaltenen Alkoxysilanen und

   - Diurethane als Weichmacher, hergestellt aus

     a) Diolmischungen und monofunktionellen Isocyanaten unter im wesentlichen vollständiger Abreaktion der freien OH-Gruppen oder

     b) Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter im wesentlichen vollständiger Abreaktion der freien NCO-Gruppen.

2. Dichtungs- und Klebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie alkoxysilanterminierte Polyurethane in Mengen von 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 45 Gew.-%, und Diurethane in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-%, und weitere übliche Zusatzstoffe in Mengen von 0 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 80 Gew.-% - jeweils bezogen auf Anwendungsmasse - enthalten.

3. Dichtungs- und Klebemassen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weichmacher Diurethane enthalten, die hergestellt worden sind aus

a) linearen Diolmischungen, die Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 in Mengen über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-%, enthalten und aromatischen und/oder aliphatischen Monoisocyanaten oder

b) linearen Monoalkoholmischungen, die Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2000 in Mengen über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-% enthalten und aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten.

4. Dichtungs- und Klebemassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die enthaltenen alkoxysilanterminierten Polyurethane hergestellt worden sind durch Umsetzung von Alkoxysilanen mit NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2, erhalten aus OH-terminierten Polyolmischungen und Diisocyanaten.

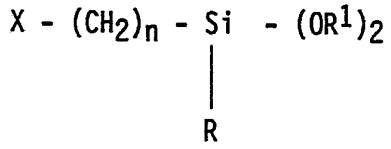
5. Dichtungs- und Klebemassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die enthaltenen alkoxysilanterminierten Polyurethane hergestellt worden sind durch Umsetzung von Alkoxysilanen und NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2, erhalten aus

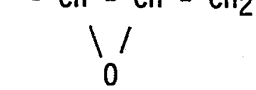
a) Umsetzung von OH-terminierten Polyolmischungen mit Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2 und Umsetzung eines Teils der NCO-Gruppen mit linearen oder verzweigten aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Monoalkylpolyetheralkoholen zu einem Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2, oder

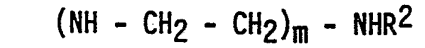
a') Umsetzung von OH-terminierten Polyolmischungen mit einem Gemisch von Mono- und Diisocyanaten zu NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 1 und weniger als 2.

6. Dichtungs- und Klebemassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren hergestellt worden sind aus linearen OH-terminierten Polyolmischungen, die wenigstens anteilsweise Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000, vorzugsweise in Mengen über 50 Gew.-%, enthalten.

7. Dichtungs- und Klebemassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie alkoxysilanterminierte Polyurethane enthalten, hergestellt durch Umsetzung von im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen der NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymere mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel



in der X = SH, NHR^2,  und/oder



- R = $-CH_3$, $-CH_2H_5$ und/oder OR^1
- R^1 = ein ggf. substituierter aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen

R^2 = H und/oder ein ggf. substituierter aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen

n = 2 bis 6

m = 1 oder 2

bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von alkoxysilanterminierten Polyurethanen und Weichmacher enthaltende, feuchtigkeitshärtende Dichtungs- und Klebemassen, dadurch gekennzeichnet, daß zu den vorgelegten Diurethanen, die aus Diolmischungen und monofunktionellen Isocyanaten unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier OH-Gruppen oder aus Diisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen unter Abreaktion im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen hergestellt worden sind, alkoxysilanterminierte Polyurethane, die durch Umsetzung von im wesentlichen sämtlicher freier NCO-Gruppen von NCO-terminierten Polyurethan-Prepolymeren und Alkoxysilanen hergestellt worden sind, unter Rühren zugesetzt werden, vorzugsweise bei Temperaturen von 15 bis 80°C.

9. Verwendung von alkoxysilanterminierten Polyurethane und Diurethane enthaltende Mischungen als feuchtigkeitshärtende Dichtungsmasse und/oder Klebemasse, vorzugsweise als Fugendichtungsmasse, ggf. unter Mitverwendung von üblichen Zusatzstoffen wie Pigmenten, Füllstoffen und/oder Härtungskatalysatoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/01710

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl[5]: C09J 175/04, C09K 3/10

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl[5]	C09J; C09K

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	EP, A1, 0170865 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 12 February 1986, see page 2, line 25 - line 35; page 8, line 18, claim 1	1
A	EP, A1, 0261409 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30 March 1988, see page 2, line 29 - line 50	1

* Special categories of cited documents: [10]

"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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
26 November 1991 (26.11.91)	19 December 1991 (19.12.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/01710

SA 50770

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/91
The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A1- 0170865	12/02/86	AU-B-	586979	03/08/89
		AU-D-	4522285	23/01/86
		CA-A-	1254340	16/05/89
		DE-A-	3426987	30/01/86
		JP-A-	61057616	24/03/86
		US-A-	4798878	17/01/89
EP-A1- 0261409	30/03/88	DE-A-	3629237	03/03/88
		JP-A-	63068625	28/03/88
		US-A-	4857623	15/08/89
		ZA-A-	8706410	29/02/88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01710

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

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

Int.Cl.[5] C 09 J 175/04, C 09 K 3/10

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 09 J; C 09 K

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
A	EP, A1, 0170865 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 12 Februar 1986, siehe Seite 2, Zeile 25 - Zeile 35; Seite 8, Zeile 18, Anspruch 1 --	1
A	EP, A1, 0261409 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30 März 1988, siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 50 --	1

---

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 1991	19. 12. 91
Internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: Dagmar Frank

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

Mme Dagmar FRANK

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 91/01710

SA 50770

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0170865	12/02/86	AU-B-	586979	03/08/89
		AU-D-	4522285	23/01/86
		CA-A-	1254340	16/05/89
		DE-A-	3426987	30/01/86
		JP-A-	61057616	24/03/86
		US-A-	4798878	17/01/89
EP-A1- 0261409	30/03/88	DE-A-	3629237	03/03/88
		JP-A-	63068625	28/03/88
		US-A-	4857623	15/08/89
		ZA-A-	8706410	29/02/88