

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/08, 18/12, 18/32, 18/76, 18/72, C09J 175/04, C08J 5/12 // (C09J 175/04, 133:06)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/25138 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 1995 (21.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00816 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1995 (06.03.95)		(81) Bestimmungsstaaten: BY, CZ, JP, PL, RU, SI, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 08 487.0 14. März 1994 (14.03.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HOFFMANN, Horst [DE/DE]; Friedrich-Engels-Strasse 35, D-01827 Graupa (DE). KINZELMANN, Hans-Georg [DE/DE]; Dhünstrasse 10, D-50259 Pulheim (DE). KOHLSTADT, Hans-Peter [DE/DE]; Virchowstrasse 16a, D-42549 Velbert (DE).			

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE PRIMER

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGER POLYURETHAN-PRIMER

(57) Abstract

The primer of the invention consists of at least 20 wt. % OH functional polyurethane prepolymers obtained by the reaction of polyester polyols (I), compounds reactive at least twice in relation to isocyanates with groups capable of forming salts (II), tetramethyl xylylene diisocyanate (III), amino alcohols (IV) and possibly a chain extender. The primer is particularly suitable for laminating plastics, especially PVC, with PVC, PES, polyolefine and polymethacrylate foils. As adhesive, a reactive hot-melt polyurethane adhesive is appropriately used. High initial and terminal strength are obtained.

(57) Zusammenfassung

Der erfindungsgemäße Primer besteht zumindest zu 20 Gew.-% aus OH-funktionellen Polyurethanprepolymeren, die durch Umsetzung von Polyesterpolyolen (I) gegenüber Isocyanaten mindestens zweifach reaktive Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen (II), Tetramethylxylylen-diisocyanat (III), Aminoalkoholen (IV) und ggf. einem Kettenverlängerer erhalten werden. Der Primer eignet sich besonders zum Kaschieren von Kunststoffen, insbesondere PVC, mit Folien aus PVC, PES, Polyolefinen und Polymethacrylaten. Als Klebstoff wird zweckmässigerweise ein reaktiver Polyurethanschmelzklebstoff verwendet. Es werden sowohl hohe Anfangs- als auch Endfestigkeiten erzielt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Wässriger Polyurethan-Primer"

Die Erfindung betrifft einen wässrigen Polyurethan-Primer zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere von PVC.

Es ist aus der EP 307 546 bekannt, lösungsmittelfreie wässrige Polyurethan-Dispersionen als Haftvermittlerbeschichtung für Kunststoff-Folien auf der Basis von Hart- oder Halbhart-PVC zum Kapschieren von porösen Werkstoffen zu verwenden. Außerdem werden auch Dispersionshaftvermittler auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk oder Acrylaten beschrieben. Als Klebstoff wird ein Dispersionsklebstoff genannt. Damit werden Spanplatten und Hart-PVC-Folien miteinander verklebt.

Außerdem ist es allgemein bekannt, daß PVC-Fügeteile miteinander leicht mit einem Diffusions-Klebstoff auf der Basis von Tetrahydrofuran und 10 bis 20 % PVC oder auf der Basis eines Reaktionsklebstoffes wie z.B. Epoxid, Polyurethan, Polymethylmethacrylat oder ungesättigtem Polyester zu verkleben sind (siehe G. Habenicht "Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen" (1990), S. 447). Diese Klebstoffe haben jedoch den Nachteil, daß sie Lösungsmittel freisetzen und so die Umwelt gefährden

- 2 -

oder daß sie zum Abbinden länger benötigen, als die Maschinentaktzeiten es erlauben. Es ist auch ganz allgemein bekannt, z.B. PVC-Fügeteile oder andere Fügeteile miteinander mit einem Polyurethan-Schmelzklebstoff zu verbinden (siehe Michaeli/Netze/Freitag "Marktspiegel Kunststoffkleben" Verlag TÜV Rheinland (1991), S. 323 und 324). Es ist auch bekannt, PVC-Profile und PVC-Folien mit Hilfe eines Polyurethan-Schmelzklebstoffes zu verkleben. Zur Vorbehandlung wird das Profil mit Chlorkohlenwasserstoffen - z.B. mit Methylenchlorid - behandelt. Auch dieses Klebeverfahren erfordert also Abzüge und gefährdet die Umwelt. Das gilt um so mehr als PVC-Profile wegen ihrer leichten Herstellung nach dem Extrusions-Verfahren, ihren niedrigen Kosten und ihren guten Gebrauchseigenschaften weit verbreitet sind, sei es als Voll-, Hohl- oder Kernprofile. Das dazu zu verwendende PVC kann sowohl Weich- als auch Halbfest- oder Hart-PVC sein. Zur Verbesserung und vor allem zur Verschönerung der Profile wird ihre Oberfläche behandelt. Dies geschieht in der Regel durch Kaschieren mit einer Folie. Diese bestehen vorzugsweise aus PVC und haben in der Regel eine Dicke von 0,1 bis 1,0 mm. Wie bei vielen Verklebungen im industriellen Bereich muß auch die Kaschierung von PVC-Profilen sich nach dem Fabrikationsprozeß richten. Das heißt in der Regel ist eine hohe Anfangsfestigkeit innerhalb kurzer Zeit bei einer noch größeren Endfestigkeit erforderlich.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergab sich als Aufgabe, ein Klebstoffsystrem zu finden, das frei von Lösungsmitteln ist und angemessen schnell Kunststoffe, insbesondere PVC-Profile mit PVC-Folien und anderen Kunststoff- sowie Papier-Folien verklebt, so daß die Verarbeitung dadurch nicht verlangsamt wird. Natürlich dürfen auch die Gebrauchseigenschaften darunter nicht leiden.

- 3 -

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Auswahl eines speziellen PU-Primers und in der Auswahl eines reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoffes.

Gegenstand des Patents ist also ein wäßriger Polyurethan-Primer zum Verkleben von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zumindestens 20 Gew.-% des Polymergehaltes aus einer wäßrigen Dispersion OH-funktioneller Polyurethanprepolymerer stammt, die herstellbar ist durch Umsetzung

- einer Polyesterpolyole enthaltenden Polyolkomponente (I) und
- gegenüber Isocyanaten mindestens zweifach reaktive Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen (II) mit
- einer zumindest aus 20 Gew.-% Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) bestehenden Isocyanatkomponente (III) im stöchiometrischen Überschuß,
- anschließendes Dispergieren in Wasser und
- zumindest anteilsweise Umsetzung der verbliebenen NCO-Gruppen mit Aminoalkoholen (IV) sowie
- gewünschtenfalls anschließender Kettenverlängerung.

Der Primer kann bis zu 80 %, bezogen auf den Festkörperanteil Polymere enthalten, die nicht den nachfolgend beschriebenen OH-funktionellen Polyurethanprepolymeren entsprechen,. Besonders geeignet sind hier Polymere auf Basis von Acrylverbindungen, also Acrylate und Methacrylate. Neben den Homopolymeren sind auch Copolymeren und Terpolymere geeignet. Auch Polymere anderer Acrylverbindungen wie z.B. Acrylnitril können geeignet sein. Als weitere geeignete Polymere seien insbesondere Vinylacetat, SBR-latices sowie Vinylalkohol genannt. Wenn auch mit einem Polymergehalt von 20 Gew.-% an Polyurethanprepolymeren in der Dispersion gute Ergebnisse erzielt werden können, so ist doch bevorzugt, daß der Gehalt dieser Prepolymeren 50 oder gar 70 Gew.-% übersteigt. In

- 4 -

einer besonderen Ausführungsform sind außer den Polyurethanprepolymeren keine anderen Polymeren in der Dispersion vorhanden.

Die in der Polyolkomponente (I) enthaltenen Polyesterpolyole beruhen vorzugsweise zumindest überwiegend auf Adipinsäure und/oder Phthalsäure als Ausgangssubstanz. Auch Mischester der beiden genannten Säuren sind gut geeignet. Besonders geeignet sind reine Polyadipate oder Polypythalate sowie deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn darüber hinaus die genannten Polyesterpolyole auf ethersauerstoffhaltigen Glykolhomologen als Alkoholkomponente basieren.

Die genannten Polyesterpolyole sind vorzugsweise in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, in (I) enthalten. Besonders vorteilhaft ist deren Verwendung ohne nennenswerte weitere Zumischungen. Geeignete Polyesterpolyole sind auch in der DE 37 35 587 beschrieben. Insbesondere sind hier die Homologen gemeint, die sich formal durch Anlagerung von Alkylenoxiden erhalten lassen. Besonders erwähnt seien Addukte des Ethylenoxids, aber auch solchesdes Propylenoxids und/oder Butylenoxids. Besonders geeignet ist Diethylenglykol.

Die den erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethandispersionen zugrundeliegenden Polyesterpolyole können also bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise jedoch weniger, durch andere in derartigen Zubereitungen übliche Polyole ersetzt sein. Ganz allgemein gilt auch hier - genau wie für die Polyesterpolyole - daß diese anderen Polyole über zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome verfügen müssen und im wesentlichen linear sein sollten. Geeignet sind hier beispielsweise Polyether, Polyacetale, Polycarbonate, Polythioether, Polyamide, Polyesteramide und/oder

- 5 -

andere Polyester, die jeweils im Mittel zwei bis höchstens vier reaktive Wasserstoffatome aufweisen. In besonderen Fällen kann es bevorzugt sein, zu den überwiegend difunktionellen Polyolen einen Teil höherfunktioneller Polyole insbesondere trifunktioneller Produkte zuzusetzen. Abhängig von deren Menge lässt sich der Grad der Vorvernetzung variieren.

Unter Polycarbonate werden hier Polyester verstanden, die theoretisch durch Veresterung der Kohlensäure mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen dargestellt werden können, und an beiden Kettenenden jeweils eine Hydroxylgruppe aufweisen. Vorzugsweise besitzen die Alkohole und letztlich damit auch die Polycarbonatdiole einen aliphatischen Aufbau. Geeignete mehrwertige Alkohole können z.B. dreiwertig sein wie etwa das Glycerin. Bevorzugt werden jedoch zweiwertige Alkohole, insbesondere wenn diese nicht weniger als vier und nicht mehr als zehn C-Atome aufweisen. Cyclische und verzweigtkettige Alkohole sind zwar geeignet, jedoch werden lineare bevorzugt. Die Hydroxylgruppen können benachbart, z.B. in 1,2-Stellung, oder auch isoliert angeordnet sein. Bevorzugt werden Diole mit terminalen OH-Gruppen.

Als Polyether seien z.B. die Polymerisationsprodukte des Ethylenoxids, Propylenoxids, Butylenoxids sowie ihre Misch- oder Ppropfpolymerisationsprodukte sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen, Aminen, Polyaminen und Aminoalkoholen gewonnenen Polyether genannt. Als Polyether sind auch die in der genannten EP 354 471 beschriebenen Polytetrahydrofurane als auch Ethylenglykolendständige Polypropylenglykole geeignet.

- 6 -

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythioether, Polythiomischether, Polythioetherester, Polythioetheresteramide. Derartige Polyhydroxylverbindungen können auch in alkylierter Form bzw. in Mischung mit Alkylierungsmitteln angewandt werden.

Zu den Polyester, Polyesteramiden und Polyamiden zählen die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Alkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, überwiegend linearen Kondensate, z.B. Polytetraphthalate. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. Caprolacton oder aus Hydroxycarbonsäuren sind verwendbar. Die Polyester können Hydroxyl- oder Carboxylendgruppen aufweisen. Zu ihrem Aufbau können als Alkoholkomponente auch höhermolekulare Polymerisate oder Kondensate, wie z.B. Polyether, Polyacetale, Polyoxyethylene (mit) verwendet werden.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole wie Rizinusöl sind verwendbar. Grundsätzlich kommen auch Polyhydroxylverbindungen, welche basische Stickstoffatome aufweisen, in Frage, z.B. polyalkoxylierte primäre Amine oder Polyester bzw. Polythioether, welche Alkyl-diethanolamin

- 7 -

einkondensiert enthalten. Weiterhin eingesetzt werden können Polyole, die durch vollständige oder teilweise Ringöffnung epoxidierter Triglyceride mit primären oder sekundären Hydroxylverbindungen erzeugt werden können, beispielsweise das Umsetzungsprodukt von epoxidiertem Sojaöl mit Methanol. Auch Mischpolymerisate der genannten Polyhydroxyverbindungen können geeignet sein, ebenso wie deren Analoge mit vorzugsweise endständigen Amino- oder Sulfidgruppen.

Die vorstehend genannten Polyole, insbesondere die Polyesterpolyole, besitzen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 5000. Als besonders geeignet gilt ein Bereich von 500 bis 3000. Diese Angabe sind zahlenmäßig mittlere Molekulargewichtsbereiche, die sich über die OH-Zahl berechnen.

Die mit der Polyolkomponente (I) und der Isocyanatkomponente (III) umgesetzte Komponente (II), auch innerer Emulgator genannt, ist eine Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthält und darüber hinaus mindestens eine weitere zur Salzbildung befähigte Gruppe. Die zur Salzbildung befähigte Gruppe ist vorzugsweise eine Carbonsäure, eine Sulfonsäure oder eine Ammoniumverbindung. Als solche können eingesetzt werden Dihydroxy- oder auch Diaminoverbindungen, die eine ionisierbare Carbonsäure, Sulfonsäure oder Ammoniumgruppe enthalten. Diese Verbindungen können entweder als solche eingesetzt oder in situ hergestellt werden. Bevorzugt sind Carbonsäuredervative, Sulfonsäurediamine und/oder Aminodiole. Um ionisierbare Carbonsäuregruppen tragende Verbindungen in das Polyurethan einzubringen, kann der Fachmann den Polyolen spezielle Dihydroxycarbonsäuren zugeben, die nicht oder nur im untergeordneten Maß zu Nebenreaktionen der Carboxylgruppen mit den Isocyanatgruppen befähigt sind. Dies sind insbesondere Carbonsäurediole, die eine C-Zahl zwischen 4 und 10 aufweisen. Eine

- 8 -

bevorzugte Dihydroxycarbonsäure bzw. Carbonsäurediol ist die Dimethyloolpropionsäure (DMPA).

Um zur Salzbildung befähigte Sulfonsäuregruppen einzuführen, kann den Polyolen eine Diaminosulfonsäure zugesetzt werden. Beispiele sind 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure aber auch die N-(omega-Amino-alkan)-omega'-aminoalkansulfonsäuren, wie sie in der DE 20 35 732 beschrieben sind.

Um zur Salzbildung befähigte Ammoniumgruppen in das Polymere einzufügen, kann auch gemäß der DE 15 95 602 das Polyurethan-Polymer mit Hilfe eines aliphatischen und aromatischen Diamins so modifiziert werden, daß an den Kettenenden primäre Aminogruppen vorliegen, die dann mit üblichen Alkylierungsmitteln in quartäre Ammoniumverbindungen oder in Aminsalze überführt werden können.

In den erfindungsgemäße eingesetzten Polyurethanprepolymer-Dispersionen liegen die Polymeren vorzugsweise in Salzform vor. Bei den bevorzugten mit Carbonsäuren oder Sulfonsäuren modifizierten Polymeren liegen als Gegenionen vorzugsweise Alkalimetallsalze, Ammoniak oder Amine, d.h. primäre, sekundäre oder tertiäre Amine vor. Bei den kationisch modifizierten Produkten liegen als Gegenionen Säureanionen, z.B. Chlorid, Sulfat oder die Anionen organischer Carbonsäuren vor. Die zur Salzbildung befähigten Gruppen können daher durch die Gegenionen teil- oder vollständig neutralisiert werden. Auch ein Überschuß an Neutralisationsmittel ist möglich.

Als Verbindungen der Komponente (II), die eine ionisierbare Ammoniumgruppe enthalten, können auch Aminodiole, vorzugsweise Diethanolamin, eingesetzt werden. Die als Komponente (II) genannten geeigneten Verbindungen können selbstverständlich auch in Mischung

- 9 -

miteinander eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind auch in der GB 2 104 085 und in der DE 36 43 791 beschrieben.

Es wurde gefunden, daß es - neben Faktoren wie Schaumfreiheit, gute Folienbenetzung und gute Trockeneigenschaften - in einer bevorzugten Ausführungsform von Vorteil sein kann, wenn die eingesetzten Polyurethandispersionen so feinteilig sind, optisch opakes System darstellen. Mit zunehmendem Anteil Emulgatoren wie Carbonsäurediolen, insbesondere DMPA ist die Dispersionsfähigkeit steigerbar.

In einer besonderen Ausführungsform beträgt der Gehalt an (II) im Polyurethanprepolymeren 1 bis 13 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt. Eine relativ geringe Menge an Dihydroxycarbonsäuren, insbesondere DMPA, hat den Vorteil, daß bei deren Neutralisation z.B. mit Natronlauge entsprechend geringe Mengen an basischen Salzen entstehen, was sich positiv auf die Lagerstabilität derartiger Systeme auswirken kann. Des weiteren kann u.a. durch den vergleichsweise geringen Anteil an (II) eine relativ gute Wasserfestigkeit des gehärteten Klebstoffs erreicht werden. Gute bis sehr gut Eigenschaften des Systems können insbesondere dann sichergestellt werden, wenn neben den genannten relativ geringen Mengen (II) Polyesterpolyole in (I) enthalten sind, die im wesentlichen auf ethersauerstoffhaltigen Glykolen als Alkoholkomponente basieren. Besonders geeignet sind solche Polyesterpolyole, die zumindest überwiegend auf Diethylenglykol als Diolkomponente basieren.

Die den Polyurethan-Dispersionen zugrunde liegende mehrfunktionelle Isocyanatkomponente besteht ganz oder teilweise aus alpha-alpha'-alpha'-alpha'-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI). Die meta-

- 10 -

isomere Form ist besonders geeignet. Nur mit einem Mindestanteil von etwa 20 Gew.-% an TMXDI in der Isocyanatmischung erhält man einer auf Polyesterpolyolen basierenden Polyolkomponente eine Polyurethandispersion, die erfindungsgemäß als wässriger Primer verwendet werden kann. Bevorzugt besteht die Isocyanatmischung zu mindestens 30 Gew.-%, besser noch zu mindestens 50 Gew.-%, aus TMXDI. Als Faustregel kann gelten, daß die viskositätsbedingte Handhabbarkeit der Produkte bzw. Zwischenprodukte bei der Herstellung der Polyurethanprepolymeren desto besser ist, je höher der Anteil an TMXDI in der Isocyanatmischung ist. Es werden daher Isocyanatkomponenten (III) bevorzugt, die zur Hälfte oder mehr, etwa zu zwei Dritteln oder drei Vierteln, vorzugsweise ausschließlich, TMXDI enthalten. Für TMXDI findet sich gelegentlich auch die Schreibweise Tetramethylxyloldiisocyanat oder Tetramethylxylendiisocyanat.

Als zusätzlich, also als Rest zu 100 Gew.-%, Polyisocyanate sind alle mehrfunktionellen, aromatischen und aliphatischen Isocyanate geeignet, wie z.B. 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), hydriertes MDI ($H_{12}MDI$), Trimethylhexadi-isocyanat (TMDI), Xylylendiisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyldimethyl-methandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendi-isocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), gegebenenfalls in Mischung 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-iso-cyanato-1,5,5-tri-methyl-cyclohexan, chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat,

- 11 -

Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethyl ester, ferner Polyisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-di phenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thioglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,2-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Interesse verdienen teilweise verkappte Polyisocyanate, welche die Bildung selbstvernetzender Polyurethane ermöglichen, z.B. dimeres Toluylendiisocyanat, oder mit beispielsweise Phenolen, tertiärem Butanol, Phthalimid, Caprolactam partiell umgesetzte Polyisocyanate.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Isocyanatkomponente anteilsweise Dimerfettsäureisocyanat. Als Dimerfettsäure bezeichnet man ein Gemisch von überwiegend C₃₆-Dicarbonsäuren, das durch thermische oder katalytische Dimerisierung ungesättigter C₁₈-Monocarbonsäuren, wie Ölsäure, Tallölfettsäure oder Linolsäure, hergestellt wird. Derartige Dimerfettsäuren sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell erhältlich. Die Dimerfettsäure lässt sich zu Dimerfettsäureisocyanaten umsetzen. Technisches Dimerfettsäurediisocyanat besitzt im Mittel mindestens zwei und weniger als drei Isocyanatgruppen pro Molekül Dimerfettsäure.

Die vorgenannten Isocyanate können sowohl jeweils allein als auch in Mischung als Zusatz zu TMXDI eingesetzt werden. Bevorzugt sind - insbesondere cyclische oder verzweigte - aliphatische Diisocyanate, insbesondere Isophorondiisocyanat (IPDI). In Mischung

- 12 -

mit TMXDI geeignet sind insbesondere HDI, IPDI, XDI, TMDI, TDI, MDI und/oder H₁₂-MDI. Weitere geeignete Polyisocyanate sind aus der Patentliteratur bekannt, z.B. aus der DE 37 35 587.

Mit den obengenannten Gehalten an TMXDI können die Polyurethanprepolymeren mit einer gegenüber üblichen Verfahren wie z.B. dem Aceton-Verfahren geringeren Menge an Lösungsmitteln hergestellt werden.

In einer besonderen Ausführungsform wird auf Lösemittel bei der Herstellung gänzlich verzichtet. So kann sichergestellt werden, daß die erfindungsgemäße Polymerdispersion lösungsmittelarm, vorzugsweise lösungsmittelfrei, sind.

Vorzugsweise enthalten die geeigneten mehrfunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 4 NCO-Gruppen. Die Mengen an der Polyolmischung (I) und an der Mischung mehrfunktioneller Isocyanate (III) werden so gewählt, daß ein bestimmtes Verhältnis von NCO-reaktiven Gruppen zu NCO-Gruppen - NCO/OH-Additionsverhältnis genannt - vorliegt. Bevorzugterweise liegt die Isocyanatkomponente stöchiometrisch im Überschuß vor, übersteigt andererseits aber auch nicht das 2,0-fache an NCO-reaktiven Gruppen. Besonders günstig ist ein Verhältnis gleich oder kleiner als 1,7. Der bevorzugte, hinsichtlich der späteren anwendungstechnischen Ergebnisse optimale Bereich liegt auf jeden Fall oberhalb 1.

Erfindungsgemäß wird das aus der Umsetzung der Komponenten (I), (II) und (III) gebildete Prepolymere mit Aminoalkoholen (IV) zur Reaktion gebracht, so daß zumindest anteilsweise die Umsetzung der im Prepolymeren verbliebenen NCO-Gruppen mit (IV) erfolgt. Zu dieser - auch Rückaddition genannten - Umsetzung der NCO-terminierten Prepolymeren eignen sich insbesondere Aminoalkohole mit primärer

- 13 -

oder sekundärer Aminogruppe. Auch Verbindungen mit tertiärer Aminogruppe können geeignet sein. Bevorzugt werden niedermolekulare Aminoalkohole. Besonders geeignet sind solche mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 2 und 40, vorzugsweise zwischen 2 und 12. Als geeignete Vertreter seien beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, N-Butylethanolamin, Neopentanolamin und Diglycolamin sowie Aminozucker genannt. Die Isocyanatgruppen können teilweise oder vollständig mit den genannten Aminoalkoholen umgesetzt werden. Ein bevorzugtes Additionsverhältnis von NCO- zu NHR-Gruppen liegt hier im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 0,1, insbesondere 1 : 0,8 bis 1 : 0,2. R steht für Wasserstoff (bevorzugt) oder Alkyl bzw. Aralkyl. Eine besondere Ausführungsform verwendet als (IV) ausschließlich Monoaminoalkohole. Durch die vorgenannte Umsetzung mit (IV) erhält man zumindest anteilsweise anstatt der NCO-Gruppen im Prepolymeren nunmehr unter Ausbildung von Harnstoffgruppierungen polymergebundene Hydroxylgruppen. Dadurch wird eine anschließende Kettenverlängerung ganz oder teilweise unterbunden, ohne Funktionalität einzubüßen. Nach der Einwirkung von (IV) auf die frisch entstandene Dispersion liegt also ein Reaktionsprodukt vor, welches entsprechend der Zusatzmenge (IV), bezogen auf ein Material mit gleichem NCO-Gehalt im ursprünglichen Prepolymeren, welches jedoch kettenverlängert wurde, wesentlich niedriger molecular geblieben ist und eine deutlicher ausgeprägte Klebrigkeits des getrockneten Rückstandes aufweist. Dies gilt insbesondere, wenn Monoaminoalkohole als (IV) eingesetzt wurden. Auf die genannte Art sind vorzugsweise Polyurethanprepolymere herstellbar, die keine reaktiven stickstoffhaltigen Gruppen, insbesondere keine reaktiven Amino- oder Semicarbizid-Gruppen enthalten. Gewünschtenfalls kann sich der Umsetzung mit den Aminoalkoholen eine Kettenverlängerung anschließen.

- 14 -

Zu den Kettenverlängerungsmitteln mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen zählen:

- die üblichen gesättigten und ungesättigten Glykole, wie Ethyenglykol oder Kondensate des Ethyenglykols, Butanediol-1,3, Butandiol-1,4, Butendiol, Propandio-1,2, Propanediol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethylcyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthalsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxyethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxy-methyl-mercaptop)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylen-propandiol-(1,3), 2-Methyl-propandiol-(1,3);
- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Piperazin, N-Methyl-propyldiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimerfettsäurediamin;
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin;
- 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 Diaminonaphthoësäuren;
- Wasser.

Spezielle Kettenverlängerungsmittel mit mindestens einem basischen Stickstoffatom sind z.B. mono-, bis- oder polioxalkylierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische primäre Amine, wie N-Methyldiethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N-Propyl-diethanolamin, N-Isopropyl-diethanolamin, N-Butyl-diethanolamin, N-Isobutyl-diethanolamin, N-Oleyl-diethanolamin,

- 15 -

N-Stearyldiethanolamin, oxethyliertes Kokosfettamin, N-Allyl-diethanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, N-Ethyl-diisopropanolamin, N-Propyldiisopropanolamin, N-Butyl-diisopropanolamin, C-Cyclohexyl-diisopropanolamin, N,N-Dioxethylanilin, N,N-Dioxethyltoluidin, N,N-Dioxethyl-1-aminopyridin, N,N'-Dioxethyl-piperazin, Dimethyl-bis-oxethylhydrazin, N,N'-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-N,N'-diethyl-hexahydro-p-phenylenediamin, N-12-Hydroxyethyl-piperazin, polyalkoxylierte Amine wie oxypropyliertes Methyl-diethanolamin, ferner Verbindungen wie N-Methyl-N,N-bis-3-aminopropylamin, N-(3-Aminonpropyl)-N,N'-dimethylethylenediamin, N-(3-Aminopropyl)-N-methyl-ethanolamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-N,N'-dimethylethylenediamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bisoxyethylpropylenediamin, 2,6-Diaminopyridin, Diethanolamino-acetamid, Diethanolamido-propionamid, N,N-Bis-oxyethyl-phenyl-thiosemicarbazid, N,N-Bis-oxethyl-methyl-semicarbazid, p,p'-Bis-aminomethyl-dibenzyl-methylamin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Dimethylaminomethyl-2-methyl-propandiol-1,3.

Kettenverlängerungsmittel mit zur Quaternierung befähigten Halogenatomen bzw. R-SO₂O-Gruppen sind beispielsweise Glycerin-1-chlorhydrin, Glycerinmonotosylat, Pentaerythrit-bis-benzolsulfonat, Glycerin-monomethansulfonat, Addukte aus Diethanolamin und chlor-methylierten aromatischen Isocyanaten oder aliphatischen Halogen-isocyanaten wie N,N-Bis-hydroxyethyl-N'-m-chlormethylphenyl-harnstoff, N-Hydroxyethyl-N'-chlorhexylharnstoff, Glycerin-mono-chlorethylurethan, Bromacetyl-dipropylentriamin, Chloressigsäure-diethanolamid. Als Kettenverlängerungsmittel bevorzugt werden

- 16 -

kurzkettige gegenüber Isocyanaten reaktive Diamine und/oder Di-hydroxy-Verbindungen.

Bei der bevorzugten Kettenverlängerung mit Wasser reagieren die Isocyanatgruppen zunächst mit Wasser und bilden Aminogruppen, die dann ihrerseits mit weiteren Isocyanatgruppen abreagieren. Weitere bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind Polyamine.

Geeignete Herstellverfahren für Polyurethan-Dispersionen sind z.B. in D. Dieterich, Angew. Makromol. Chem. 98, S. 133 (1981), Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974, S. 311-313, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 20/Teil 1-3, S. 1659-1663 und S. 1671-1681 sowie in Journal of Waterborne Coating, August 1984, S. 2 ff. beschrieben. Aus den in diesen Artikeln genannten Sekundärliteraturstellen kann sich der geneigte Fachmann auch die entsprechende Patentliteratur erschließen. Geeignete Polyurethandispersionen können, wie aus der bereits genannten EP 354 471 bekannt, nach dem sogenannten Aceton-Verfahren hergestellt werden. Lösemittelzusätze von Niedrigsiedern wie z.B. Aceton sind hier u.a. nötig, um die Viskosität des Prepolymeren zu senken und dieses damit handhabbar zu machen, wodurch die Dispergierung erst möglich wird. Der Nachteil solcher Herstellverfahren ist unter der Berücksichtigung der Forderung nach lösemittelfreien Produkten, dass ein technisch aufwendiger Destillationsschritt an das Dispergierverfahren angeschlossen werden muß, um den Niedrigsieder zumindestens überwiegend zu entfernen. Dieses bedeutet einen zusätzlichen Verfahrensschritt, der das Verfahren nicht nur verkompliziert, sondern auch zu einer Verteuerung des Produkts führt. Dies nicht zuletzt deshalb, weil das vorzugsweise eingesetzte Aceton nicht wieder ohne weiteres in den Prozeß rückgeführt werden kann, da vorzugsweise wasserfreies Aceton eingesetzt wird.

- 17 -

Damit ist für den Fachmann u.a. auch die Frage verknüpft, ob und gegebenenfalls bis zu welcher Menge, ein Restlösemittelgehalt akzeptabel ist, da davon der Verfahrensaufwand abhängt. Dem steht allerdings die Forderung nach einem lösungsmittelfreien Produkt entgegen.

Die Polyurethanprepolymeren der vorliegenden Erfindung können lösungsmittelfrei hergestellt werden. Mit anderen Worten, die Umsetzung der genannten Reaktanten (I) bis (IV) zu den Reaktionsprodukten sowie das Dispergieren der Prepolymerphase kann in Abwesenheit inerter Lösungsmittel durchgeführt werden. Dabei wird üblicherweise so verfahren, daß die vorstehend beschriebenen Reaktanten (I) bis (III) bei Raumtemperatur gemischt werden. Im allgemeinen kann die Reaktion in üblichen Kesselanlagen durchgeführt werden. Die Temperatur bei Reaktionsdurchführung liegt etwa zwischen 90 °C und 120 °C. Die Reaktionsmischung kann die für Polyurethanreaktionen wirksame Katalysatorzusätze enthalten. Es wird üblicherweise so lange gerührt, bis sich der gewünschte NCO-Wert einstellt. Nach der Dispergierung in Wasser erfolgt die Umsetzung mit Aminoalkoholen (IV), die zumindest anteilsweise mit den NCO-Gruppen der Prepolymeren abreagieren. Die Reaktion kann nach dem sogenannten 1- aber auch nach dem sogenannten 2-Reaktor-Verfahren durchgeführt werden. Im ersten erfindungsgemäß bevorzugten Fall wird unter Einleitung von Wasser mit der zur Neutralisation gewünschten Basenmenge z.B. Natronlauge unter kräftigem Rühren die Polyurethanprepolymeren dispergiert. Andererseits kann aber auch die Prepolymerphase in die wäßrige Basenlösung eingeleitet und dort unter kräftigem Rühren dispergiert werden. In beiden Fällen kann die Dispergierung bei erhöhten Temperaturen stattfinden. Die Aminoalkohole (IV) können auch mit dem Wasser bzw. mit dem wäßrigen Neutralisationsmittel vermischt mit den NCO-funktionellen Prepolymeren zusammengebracht werden. Gegebenenfalls schließt sich

noch eine ein- bis dreistündige Nachrührphase eventuell mit Kettenverlängerung durch Wasser über verbliebene NCO-Gruppen an. Der Festkörpergehalt der Dispersionen kann über einen weiten Bereich, beispielsweise zwischen 25 bis 50 Gew.-% Festkörpergehalt eingestellt werden. Üblicherweise enthalten die als Reaktionskomponente (A) eingesetzten Polyurethandispersionen einen Festkörpergehalt von etwa 40 Gew.-%.

Die vorstehend beschriebenen Polymerdispersionen können zur Bildung eines 2-Komponenten-Reaktivsystems als Reaktivkomponente (B) mehrfunktionelle Verbindungen enthalten, die mit den funktionellen Gruppen der Polyurethanprepolymeren der Reaktivkomponente (A) abreagieren können. Die erfindungsgemäße Harzkomponente (A) kann mit einer relativ breiten Palette von Härtern umgesetzt werden. Beispielsweise seien genannt Isocyanate, Epoxide, Polyethylenimine bzw. Triaceridine und Melamin/Formaldehyd-Systeme. Auch können die gegebenenfalls im Prepolymer enthaltenden Säuregruppen über mehrwertige Ionen, insbesondere mehrwertige Schwermetallionen wie z.B. Zink- oder Zirkonium verbrückt werden. Insofern sind diese mehrwertigen Kationen als mehrfunktionelle Verbindungen zu betrachten. Vorzugsweise enthält die Reaktivkomponente (B) jedoch reaktive mehrfunktionelle organische Verbindungen. Bevorzugt sind mehrfunktionelle Isocyanate oder Epoxide. Von den als Härter geeigneten Substanzen sind solche bevorzugt, die sich in der Harzkomponente (A) feinverteilen, bevorzugt stabil einarbeiten lassen. Im Idealfall können diese Substanzen ebenfalls eine stabile wässrige Dispersion bilden.

Die reaktiven OH-Endgruppen der Polyurethanprepolymeren sind insbesondere einer Härtung durch Zusatz von Polyisocyanat-Verbindungen zugänglich. Vorzugsweise enthalten die in wässriger Dispersion der Reaktionskomponente (A) eingesetzten Prepolymeren einen Gehalt an

- 19 -

gegen Isocyanaten reaktiven Gruppen - berechnet als OH-Funktionen - von etwa 0,2 bis 1,0 Gew.-%. Besonders geeignet ist ein Bereich von 0,4 bis 0,6 Gew.-%.

Die Reaktivkomponente (B), auch Härter genannt, besteht vorzugsweise zumindest überwiegend aus in Wasser dispergierbaren Polyisocyanaten (V). Derartige Isocyanate sind dem Fachmann bereits bekannt, z.B. aus D. Dieterich, Chemie in unserer Zeit 24, (1990), 135 bis 141. Als besonders geeignete Substanzen seien hier insbesondere wasserdispergierbare aliphatische HDI-Triisocyanurate und HDI-Biurete genannt. Des weiteren kann Triglycidylisocyanurat bevorzugt sein. Geeignet sind auch solche Verbindungen, bei denen festes kristallines Diisocyanat in eine dünne Diffusionssperrschicht eingehüllt ist, die bei Raumtemperatur jede weitere Polyaddition unterbindet. Ein für dieses Verfahren besonders geeignetes Diisocyanat ist das N,N'-bis(2-isocyanatotoluyl)Harnstoff (TDIH), das nach einem Verfahren aus einer Emulsion von Toluylendiisocyanat (TDI) in Wasser hergestellt werden kann. Durch eine besondere Reaktionsführung wird dabei erreicht, daß die endständigen Isocyanatgruppen im inneren der Teilchen intakt bleiben. Erst wenn die Diffusionssperrschicht thermisch oder mechanisch zerstört wird, können diese Isocyanatgruppen abreagieren, z.B. mit der Reaktivkomponente (A). Im Sinne der Erfindung wird bevorzugt, daß (V) zumindest überwiegend aus HDI-Polyisocyanuraten und/oder HDI-Biuret-Isocyanaten besteht. Das Verhältnis von (A) zu (B) kann über einen weiten Bereich variiert werden. Üblicherweise liegt jedoch (B) im stöchiometrischen Überschuß vor. Ein besonders günstiges filmbildendes Additionsverhältnis erhält man bei einem 1,2- bis 2,5-fachen stöchiometrischen Überschuß an (B).

Das Verfahren zur Herstellung eines 2-Komponenten-Reaktivsystems aus den Komponenten (A) und (B) kennzeichnet sich dadurch, daß die

- 20 -

als Härter geeigneten reaktiven mehrfunktionellen Verbindungen in der Harzkomponente (A) feinverteilt, vorzugsweise stabil, dispergiert werden. In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden die als Härter geeigneten mehrfunktionellen reaktiven Verbindungen zunächst in einem wäßrigen Medium dispergiert und diese Dispersion anschließend mit der Harzkomponente (A) innig vermengt. Bevorzugt werden bei den vorstehend beschriebenen Verfahren mehrfunktionelle Isocyanate eingesetzt, insbesondere solche, die in Wasser stabil dispergierbar sind.

Da auch die Reaktivkomponente (B) vorzugsweise ohne Lösungsmittel in wäßrigem Medium dispergiert werden kann, ist es möglich ein gänzlich lösungsmittelfreies 2-Komponenten-Reaktivsystem zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können außer den bereits genannten Bestandteilen übliche, dem Fachmann für Polymerdispersionen bekannte Additive als Katalysatoren, Netzmittel, Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verdickungsmittel und dergleichen enthalten.

Die beschriebenen Polyurethan-Dispersionen sind Gegenstand der DE 41 09 477. Dort wird auch ihre Verwendung als 2-Komponenten-Reaktivsystem zum Kleben und Beschichten beschrieben. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, die Harzkomponente oder das 2-Komponenten-Reaktivsystem als Primer für Kunststoffe zu verwenden. Vorzugsweise sind sie als Primer für PVC-Profile im Durchlaufverfahren geeignet. Die so vorbehandelten Kunststoffoberflächen können dann nach der Trocknung und gegebenenfalls Lagerung mit anderen Kunststoffen, insbesondere Kunststoff-Folien verklebt werden, indem ein Polyurethan-Schmelzklebstoff auf die Folie aufgetragen wird und beides dann auf die geprimierte Oberfläche aufgedrückt wird. Die Polyurethan-Dispersion kann mit Wasser beliebig verdünnt werden, z.B. um eine gute Verarbeitung durch niedrige Viskosität zu

- 21 -

ermöglichen. Man kann den Primer auf die Kunststoffoberflächen aufsprühen, aufpinseln, aufwalzen, aufrakeln oder mit Hilfe von Filzen auftragen. Die Auftragsmenge des Primers sollte zwischen 3 und 50 g/m² liegen (Naßauftrag). Nach dem Auftrag des Primers wird die Kunststoffoberfläche getrocknet. Dies geschieht entweder durch Lagerung bei Raumtemperatur oder durch Einsatz von Heißluft-Gebläsen, Trockenschränken oder Infrarot-Geräten. Vorzugsweise wird die geprimerte Oberfläche direkt nach der Trocknung verklebt. Es ist aber auch möglich, mehrere Tage später zu verkleben.

Prinzipiell sind alle PVC-Profile dieser Behandlung zugänglich sowohl was ihre Kontur betrifft als auch der Grad ihrer Härte. Bevorzugt werden jedoch halbharte und harte PVC-Profile, wie sie zum Bau von Fenstern und Türen verwendet werden.

Zweckmäßigerweise wird ein reaktiver Polyurethan-Schmelzklebstoff verwendet. Bei dem reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoff handelt es sich vorzugsweise um einen feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Schmelzklebstoff der im wesentlichen durch die Umsetzung einer NCO-Gruppen enthaltenden Komponente mit einer Hydroxyl-Gruppen enthaltenden Komponente aus einem Polyether, Polyester und/oder Polyetherester sowie einem niedermolekularen Polyol erhalten wird.

Es genügt, nur ein Fügeteil, insbesondere das PVC-Profil einer Behandlung mit dem Primer zu unterziehen. Ebenso genügt es, den Schmelzklebstoff auf nur ein Fügeteil aufzubringen, sei es auf das Profil oder auf die Folie. Der Klebstoff kann natürlich auch auf beide Fügeteile aufgetragen werden, sowie natürlich auch "in-line".

Um einen möglichst guten Effekt zu erzielen, ist es zweckmäßig, das Profil mit dem Primer zu behandeln und auf die Folie den Klebstoff aufzutragen, so daß unmittelbar nach der Behandlung durch

- 22 -

Zusammenpressen der Folie und des Profils die Verklebung in einer einzigen Maschine erfolgen kann, z.B. in Kaschieranlagen und Ummantelungsanlagen. Es ist aber auch möglich, die Verklebung deutlich nach der Primer- Behandlung des Profils vorzunehmen. Die dazwischen liegende Zeit kann eine Woche und mehr sein. Die Verarbeitungstemperatur des Klebstoffes liegt vorzugsweise bei 100 bis 130 °C.

An die Folie werden keine besonderen Anforderungen gestellt, weder was die Dicke noch was das Material betrifft. Neben PVC kommen noch u.a. folgende Polymere in Frage: Polyester, Polyolefine und Polymethylmethacrylate.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines PVC-Profiles, das mit einer PVC-Folie beschichtet ist, besteht in

- a) einer Primer-Behandlung des PVC-Profiles,
- b) dem Auftrag eines reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoffes auf das PVC-Profil, die PVC-Folie oder auf beides und
- c) Aufkalandrieren der PVC-Folie.

Nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren können Kunststoff-Profile erhalten werden, bei denen sich die PVC-Folie nach 7 Tagen Härtung nicht mehr ohne Zerstörung entfernen läßt. Darüber hinaus ist die Härtung der Folie direkt nach der Verklebung gleichmäßig und so stark, daß sie sich nur schwer abziehen läßt.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen beschrieben:

- 23 -

Beispiele

Beispiele 1 bis 3

Primer A = erfindungsgemäßer Primer

Primer B = Vergleichsprimer auf Basis einer Polyurethandispersion

Primer C = Vergleichsprimer auf Basis eines

Vinylacetat-Vinylether-Acrylat-Terpolymerisates und
eines Vinylacetat-Ethylen-Acrylicsäure-Ester-Terpolymeri-
sates.

Der Primer A wurde folgendermaßen hergestellt:

13,88 Gew.-Teile eines linearen Polyesters (bestehend aus den Kom-
ponenten Adipinsäure, Isophthalsäure und Diethylenglykol) mit der
OH-Zahl 57,5 mg KOH/g werden mit 5,94 Gew.-Teilen eines linearen
Polyesters (Adipinsäure, Neopentylglykol, Diethylenglykol,
Hexandiol-1,6 mit OHZ = 61,5), 1,18 Gew.-Teile
Dimethylolpropionsäure (DMPA) und 5,84 Gew.-Teilen m-Tetramethyl-
xylylendiisocyanat (m-TMXDI) bei max. 110 °C zur Reaktion gebracht.
Sobald ein NCO-Gehalt von 1,5 % erreicht ist, wird das Prepolymer
in 42,00 Gew.-Teilen Wasser mit 0,84 Gew.-Teilen Triethylamin bei
70 bis 80 °C dispergiert und anschließend sofort 0,30 Gew.-Teile
Monoethanolamin zugegeben. Eine weitere Kettenverlängerung erfolgt
unter Rühren in 2 Stunden bei 80 °C. Die Dispersion wird auf RT
abgekühlt.

Festkörper: 40 %,

pH: ca. 7,

Viskosität: 16 sec., DIN-Becher 4 mm, 20 °C.

Zu 100 Gew.-Teilen dieser Polyurethan-Dispersion werden 6
Gew.-Teile eines in Wasser emulgierbaren HDI-Biurets homogen zuge-
mischt.

Dieser Primer wurde mit einem Filz auf ein 250 x 50 mm großes
PVC-Fensterprofil aufgetragen. Die Auftragsmenge des Primers

- 24 -

beträgt 5 bis 20 g/m² (naß). Mittels eines Heißluft-Aggregates werden die Primerschichten getrocknet. Anschließend wird mit einem Beschichtungsgerät ein feuchtigkeitshärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff auf eine PVC-Folie aufgetragen. Die Beschichtungsmenge betrug 40 bis 50 g/m², die Temperatur des Klebstoffs 110 bis 120 °C. Die klebstoffbeschichtete Folie wird sofort auf das geprimerte Profil gedrückt und so verklebt.

Zur Beurteilung der Verklebung wird an einem 20 mm breiten Streifen die Schälfestigkeit nach DIN 53530 nach einer Härtungszeit von 1, 3 und 7 Tagen bestimmt, und zwar bei einem Schälwinkel von 90 ° und einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min.

Schälfestigkeit [N/mm]

Beispiel	Primer	1 Tag	3 Tage	7 Tage
1	A	2,1	2,4	> 5,0 (MB)
2	B	0,8	0,8	0,9
3	C	0,6	0,9	1,0

MB = Materialbruch der Folie; Verklebung unbeschädigt.

- 25 -

Beispiele 4 und 5

Es wird mit den Primern A und B, wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, gearbeitet. Allerdings wird die Verklebung der Folie mit dem Polyurethan-Schmelzklebstoff nicht sofort vorgenommen, sondern erst 4 Tage nach dem Primer-Auftrag. Die Trocknung des Primers erfolgt während dieser Zeit bei Raumtemperatur. An diesen Verklebungen wurden folgende Schälfestigkeiten gemessen:

Schälfestigkeit [N/mm]				
Beispiel	Primer	1 Tag	3 Tage	7 Tage
4	A	1,05	2,6	3,1
5	B	0,6	keine Haftung	-

In den Beispielen 6 und 7 wurde der Primer A folgendermaßen variiert: In beiden Fällen wurde die OH-terminierte Polyurethan-Dispersion nicht mehr mit dem Polyisocyanat HDI-Biuret umgesetzt (Primer A2). Außerdem wurden im Falle des Primers A1 70 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion der OH-terminierten Polyurethane mit 30 Gew.-Teilen einer 50 %igen Dispersion auf Basis von Acrylsäureestern-Copolymeren unter Zusatz von 0,04 % Entschäumer gemischt.

Die Auftragsmenge der Primer beträgt 10 bis 20 g/cm² (naß). Mittels eines Heißluft-Gebläses wird die Primerschicht getrocknet. Die Klebstoffbeschichtung und Verklebung erfolgten, wie in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben. Folgende Schälfestigkeiten werden in Abhängigkeit von der Aushärtungszeit gemessen:

- 26 -

Schälfestigkeit [N/mm]

<u>Beispiel</u>	<u>Primer</u>	<u>1 Tag</u>	<u>3 Tage</u>	<u>7 Tage</u>
6	A1	1,1	2,1	3,4
7	A2	2,1	2,9	3,7

teilweiser
Materialbruch

Patentansprüche

1. Wässriger Polyurethan-Primer zum Verkleben von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zumindestens 20 Gew.-% des Polymergehaltes aus einer wässrigen Dispersion OH-funktioneller Polyurethanprepolymerer stammt, die herstellbar ist durch Umsetzung
 - einer Polyesterpolyole enthaltenden Polyolkomponente (I) und
 - gegenüber Isocyanaten mindestens zweifach reaktive Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen (II) mit
 - einer zumindest aus 20 Gew.-% Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) bestehenden Isocyanatkomponente (III) im stöchiometrischen Überschuß,
 - anschließendes Dispergieren in Wasser und
 - zumindest anteilsweise Umsetzung der verbliebenen NCO-Gruppen mit Aminoalkoholen (IV) sowie
 - gewünschtenfalls anschließender Kettenverlängerung.
2. Primer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Polyolkomponente (I) enthaltenen Polyesterpolyole auf Adipinsäure und/oder Phthalsäure als Säurekomponente basieren.
3. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Polyurethanprepolymeren eingesetzten Polyesterpolyole ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 300 bis 5000, insbesondere von 500 bis 3000, aufweisen.
4. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß (II) zumindest überwiegend aus Dimethylolpropionsäure (DMPA) besteht.

- 28 -

5. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatkomponente (III) mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% TMXDI enthält.
6. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lösungsmittelarm, vorzugsweise Lösungsmittelfrei ist.
7. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung von (I) und (II) mit (III) das NCO/OH-Additionsverhältnis gleich oder kleiner 2,0, insbesondere 1,7, jedoch größer 1 ist.
8. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß (IV) aus Monoaminoalkoholen besteht.
9. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an (II) in den Polyurethanprepolymeren 1 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Festkörpergehalt ist.
10. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der NCO-Gruppen mit den Aminoalkoholen (IV) das NCO/NHR-Additionsverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 0,1, vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 0,2 liegt.
11. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kettenverlängerung durch Wasser und/oder mittels Polyaminen erfolgt.

- 29 -

12. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung eines 2-Komponenten-Reaktivsystems als Reaktivkomponente (B) mehrfunktionelle Verbindungen enthalten sind, die mit den funktionellen Gruppen der Polyurethanprepolymeren der Reaktivkomponente (A) abreagieren können, insbesondere in Wasser dispergierte mehrfunktionelle Epoxide.
13. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate zumindest überwiegend aus HDI-Polyisocyanuraten und/oder HDI-Biuret-Isocyanaten bestehen.
14. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß (B) im Verhältnis zu (A) im etwa 1,2- bis 2,5-fachen stöchiometrischen Überschuß vorliegt.
15. Primer nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivkomponente (B) in einer Harzkomponente (A), die einem der Ansprüche 1 bis 15 entspricht, feinverteilt - vorzugsweise stabil - dispergiert sind.
16. Primer, dadurch gekennzeichnet, daß er neben 100 Teilen einer 60 %igen PU-Dispersion nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche noch bis zu 60 Teilen einer 50 %igen wäßrigen Dispersion auf der Basis von Acrylsäureestercopolymerisat enthält.
17. Verwendung der Dispersionen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 als Primer für PVC-Gegenstände, insbesondere Profile.

- 30 -

18. Verwendung nach Anspruch 17 zum Kaschieren von Folien aus PVC, PES, Polyolefinen und Polymethacrylaten auf den Kunststoffgegenständen.
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 beim Verkleben von Kunststoffgegenständen mit Folien, wobei der Klebstoff ein Polyurethan-Schmelzklebstoff ist, insbesondere ein reaktiver.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/08	C08G18/12	C08G18/32	C08G18/76	C08G18/72
C09J175/04	C08J5/12	//(C09J175/04, 133:06)		

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 C08J

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	WO,A,92 16576 (HENKEL KGAA) 1 October 1992 see claims 1,2,4-8,11-15,22,23 see page 10, paragraph 3 - page 12, paragraph 3 see page 13, paragraph 3 see page 21, paragraph 1 - page 22, paragraph 2 ---	1-4,7-11
A	US,A,4 523 003 (BEZWADA RAO S) 11 June 1985 see claims 1-3,6-9 ---	1
A	EP,A,0 369 389 (REICHHOLD CHEMICALS INC) 23 May 1990 see claims 1-5,8 ---	1
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

1

Date of the actual completion of the international search

10 May 1995

Date of mailing of the international search report

26.05.95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 95/00816

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 307 546 (BENECKE AG J H) 22 March 1989 cited in the application see claims 1-3 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9216576	01-10-92	DE-A-	4109477	24-09-92
		AU-B-	657950	30-03-95
		AU-A-	1368692	21-10-92
		BR-A-	9205710	28-06-94
		EP-A-	0576485	05-01-94
		JP-T-	6506007	07-07-94
-----	-----	-----	-----	-----
US-A-4523003	11-06-85	CA-A-	1232096	26-01-88
		EP-A-	0150330	07-08-85
		JP-A-	60158271	19-08-85
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0369389	23-05-90	NONE		
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0307546	22-03-89	DE-A-	3727924	02-03-89
		DE-A-	3877668	04-03-93
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00816

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	C08G18/08	C08G18/12	C08G18/32	C08G18/76	C08G18/72
	C09J175/04	C08J5/12	//(C09J175/04, 133:06)		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C08J

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 ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,92 16576 (HENKEL KGAA) 1.Oktober 1992 siehe Ansprüche 1,2,4-8,11-15,22,23 siehe Seite 10, Absatz 3 - Seite 12, Absatz 3 siehe Seite 13, Absatz 3 siehe Seite 21, Absatz 1 - Seite 22, Absatz 2 ---	1-4,7-11
A	US,A,4 523 003 (BEZWADA RAO S) 11.Juni 1985 siehe Ansprüche 1-3,6-9 ---	1
A	EP,A,0 369 389 (REICHHOLD CHEMICALS INC) 23.Mai 1990 siehe Ansprüche 1-5,8 ---	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
10.Mai 1995	26.05.95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00816

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 307 546 (BENECKE AG J H) 22.März 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9216576	01-10-92	DE-A-	4109477	24-09-92
		AU-B-	657950	30-03-95
		AU-A-	1368692	21-10-92
		BR-A-	9205710	28-06-94
		EP-A-	0576485	05-01-94
		JP-T-	6506007	07-07-94
-----	-----	-----	-----	-----
US-A-4523003	11-06-85	CA-A-	1232096	26-01-88
		EP-A-	0150330	07-08-85
		JP-A-	60158271	19-08-85
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0369389	23-05-90	KEINE		
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0307546	22-03-89	DE-A-	3727924	02-03-89
		DE-A-	3877668	04-03-93
-----	-----	-----	-----	-----