



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 776 A1**4(51) C 09 J 3/16
C 08 G 18/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J / 276 504 3

(22) 20.05.85

(44) 25.11.87

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD

(72) Dinsch, Stefan, Dipl.-Chem.; Klein, Bernhard, Dipl.-Chem.; Melzer, Kristina, Dipl.-Chem.; Grieger, Helmut, Dipl.-Chem., DD

(54) Vernetzungsmittel für Klebstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Vernetzungsmittel für zweikomponentig verarbeitbare Klebstoffe, auf Basis von vorzugsweise modifizierten Polyurethanen, um im Verbund hohe Festigkeiten und eine verbesserte Wärmestabilität zu erreichen. Die Anwendung ist unter anderem bei der Herstellung von Verbunden verschiedener Einsatzzwecke und unterschiedlicher, besonders schwer verklebbarer Materialien, beispielsweise polymeren elastischen Werkstoffen, wie Polyurethan oder PVC, aber auch Holz, Leder, Gummi und dgl. sowie bei Klebetechniken in der Schuhindustrie gegeben. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Vernetzungsmittels für aciden Wasserstoff enthaltende Polymere zum Einsatz als Zweikomponentenklebstoff, wobei Verklebungen zu erreichen sind, die chemisch und mechanisch widerstandsfähig, wärmebeständig und in hohem Maße elastisch sind und die Klebefugen hell bzw. farblos sind. Erfindungsgemäß ist das Vernetzungsmittel ein Umsetzungsprodukt hergestellt bei Temperaturen um 210 °C aus 0,1 bis 5,5 % 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit 94,5 bis 99,9 % 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit sich selbst in Gegenwart von Triethylphosphat mit einem Isocyanatgehalt von 28 bis 31 %.

Erfindungsanspruch:

1. Vernetzungsmittel für Klebstoffe auf Basis von ggf. modifizierten Polyurethanen, aber auch Kautschuk zur Herstellung von Klebeverbunden hoher mechanischer und thermischer Beständigkeit zum Verbinden von bevorzugt polymeren elastischen Werkstoffen, wie Polyurethanen und Polyvinylchlorid oder auch Holz, Leder, Gummi usw. nach bekannten Verfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vernetzungsmittel ein Umsetzungsprodukt, hergestellt bei Temperaturen von 210°C aus 0,1 bis 5,5% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 94,5 bis 99,9% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit sich selbst in Gegenwart von Triethylphosphat mit einem Isocyanatgehalt von 28 bis 31 % darstellt und ein räumlich verbundenes Netzwerk definierter Struktur während und nach dem physikalischen Trocknungsprozeß des Klebeverbundes ausbildet.
2. Vernetzungsmittel nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vernetzungsmittel ggf. in Kombination mit Stabilisatoren und/oder Beschleunigern, mit bis zu 30 Ma.-% nicht wasserstoffaciden Lösungsmitteln oder gebräuchlichen Weichmachern versetzt ist.
3. Vernetzungsmittel nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Vernetzungsmittel ggf. saure Inhibitoren zugegeben sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Vernetzungsmittel für zweikomponentig verarbeitbare Klebstoffe auf Basis von ggf. modifizierten Polyurethanen aber auch Kautschuk. Dabei werden im Verbund hohe Festigkeiten und eine verbesserte Wärmestabilität erreicht. Die Anwendung ist unter anderem bei der Herstellung von Verbundfolien verschiedener Einsatzzwecke und unterschiedlicher, besonders schwer verklebbarer Materialien, beispielsweise polymeren elastischen Werkstoffen, wie Polyurethan oder Polyvinylchlorid, aber auch Holz, Leder, Gummi und dgl. sowie bei Klebetechniken in der Schuhindustrie gegeben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zweikomponentenklebstoffe werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften vielseitig eingesetzt. Zahlreiche Klebstoffformulierungen, die wasserstoffacide Endgruppen aufweisen, werden mit Polyisocyanaten umgesetzt und bilden hochbeanspruchbare vernetzte Strukturen aus.

In der Regel handelt es sich bei diesen Polyisocyanaten um Lösungen von Addukten in organischen Lösungsmitteln, die aus Trimethylolpropan, Toluylendiisocyanaten und ggf. einem Diol bestehen. Weiterhin sind Dimerisations- und Trimerisationsprodukte von Isocyanaten bekannt, die als Vernetzungsmittel für Klebstoffe geeignet sind.

In der Regel werden dabei aromatische Isocyanate eingesetzt, seltener ist der Einsatz von aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten. Alle diese Produkte sind definierte Produkte, die über komplizierte Technologien, wie z. B. Entmonomerisierung u. a. m., hergestellt werden.

In Fällen hoher Beanspruchung, besonders Wärmeeinwirkung sind oftmals unzureichende Parameter festzustellen. Teilweise werden sehr hohe Aktivierungsenergien, z. B. durch thermische Spaltung bei Dimeren benötigt, andererseits werden nur ungenügende Wärmestabilitäten erhalten. Beim Einsatz von Mehrkernprodukten des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats werden zwar gute mechanische und thermische Stabilitäten erhalten, jedoch sind die dunkel gefärbten Klebefugen in vielen Fällen hinderlich und müssen nachbehandelt werden. Spezielle Anwendungsgebiete, wie Verpackungsfolien, Verbundfolien und dgl. erfordern ausschließlich helle bzw. farblose Klebefugen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Vernetzungsmittel für reaktiven Wasserstoff enthaltende Polymere, insbesondere Polyurethane zum Einsatz als Zweikomponentenklebstoff zu entwickeln, wobei unter Beibehaltung der allgemein geforderten Eigenschaften und Parameter der Klebeverbunde vor allem chemisch und mechanisch widerstandsfähige, wärmebeständige und noch in hohem Maße elastische Verklebungen zu erreichen sind und außerdem die Klebefugen hell bzw. farblos sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Vernetzungsmittel für Klebstoffe zu finden, das im wesentlichen difunktionell ist und mit aciden Wasserstoff enthaltenden Gruppen der Polymeren vorrangig wenig verzweigte Strukturen ausbildet, die mit unterschiedlichen Werkstoffen mechanisch und thermisch stabile Verbunde ergeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Vernetzungsmittel ein Umsetzungsprodukt eines Isomerengemisches von Diphenylmethandiisocyanaten mit sich selbst ist. Dieses Produkt wird in Gegenwart von Triethylphosphat bei Temperaturen von ca. 210°C nach einem bekannten Verfahren hergestellt. Das erfindungsgemäße Vernetzungsmittel besitzt einen Isocyanatgehalt von ca. 28 bis 31 Ma.-%. Es wurde gefunden, daß das Umsetzungsprodukt des Isomerengemisches, bestehend aus 94,5 bis 99,9% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 0,1 bis 5,5%

2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, vermischt mit sich selbst in Gegenwart von Triethylphosphat als Vernetzungsmittel für in organischen Lösungsmitteln gelöste noch reaktionsfähige Polyurethane geeignet ist.

Da in dem erfindungsgemäßen Gemisch keine höherkondensierten Produkte vorhanden sind, ist eine farbliche Beeinflussung der Klebfuge ausgeschlossen.

Das Vernetzungsmittel ist bei Raumtemperatur flüssig. Zur Herstellung von mechanisch und thermisch stabilen, noch hochelastischen, hellen oder farblosen Verklebungen wird dem noch reaktiven Polyurethan das erfindungsgemäße Vernetzungsmittel zugesetzt.

Die Einsatzmenge, bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanlösung beträgt 2 bis 18%, bevorzugt jedoch 3 bis 14% in Abhängigkeit von den geforderten Parametern der Verklebung.

Zur Steuerung der Vernetzungsreaktion können dem erfindungsgemäßen Vernetzungsmittel sowohl metallorganische und/oder aminische Beschleuniger als auch saure Inhibitoren zugegeben werden, um auf der Basis technologisch bedingter Zeiten bestmögliche Klebefestigkeiten zu gewährleisten.

Zusätze zur Erhöhung der Anfangshaftfestigkeit sind ggf. einsetzbar.

Es ist vorteilhaft, dem Vernetzungsmittel ca. 5 bis 30% nichtwasserstoffacide Lösungsmittel zuzugeben.

Besonders geeignete Lösungsmittel sind Ester, wie Ethylacetat, Aromaten, wie Toluol, N-substituierte Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid, Ketone wie Butanon-2 oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid.

In besonderen Fällen werden spezielle Lösungsmittelgemische eingesetzt, um Lagerstabilitäten und das Substratanlösevermögen zu verbessern und den Anwendungsbereich zu erweitern.

Mit dem erfindungsgemäßen Vernetzungsmittel in Kombination mit Polyurethanlösungen, die nach bekannten Verfahren hergestellt sind und ggf. die Anfangshaftfestigkeit verbessernde Zusätze enthalten, werden Verklebungen erzielt, die hohe mechanische Kennwerte besitzen, wärmostabil, in hohem Maße elastisch sind sowie helle bzw. farblose Klebfugen ausbilden.

Die so hergestellten Verklebungen können beispielsweise in der Schuhindustrie, Verpackungsmittelindustrie, im Maschinenbau und der Elektrotechnik verwendet werden.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

4 Teile eines Vernetzungsmittels, bestehend aus einem mit Triethylphosphat nach bekanntem Verfahren thermisch behandelten Isomeren-Gemisch von 2,5 Ma.-% 2,4-Diphenylmethandiisocyanat und 97,5 Ma.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden mit 100 Teilen einer 20%igen Polyurethanklebstofflösung vermischt, die eine Viskosität von 1500 mPas aufweist. Die nach bekanntem Verfahren hergestellte Polyurethanlösung besteht aus Oligohexamethylenglycoladipat, 2,4/2,6-Toluylendiisocyanat und Hexandiol-1,6 und ist in einem Gemisch aus Toluol und Butanon-2 gelöst. Die Klebstofflösung wird nach den bekannten Technologien eingesetzt. Aufgrund der hohen Festigkeiten werden Gummierzeugnisse, textile Flächegebilde oder elektronische Bauteile verklebt, wobei keine Eigenfärbung der Klebfuge auftritt.

Die Klebfuge ist farblos und widersteht einer Dauertemperaturbelastung von >60°C.

Beispiel 2

6 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen Vernetzers werden mit 100 Teilen einer Polyurethanklebstofflösung vermischt. Die Klebstofflösung, bestehend aus Oligohexamethylenadipat, Diphenylmethandiisocyanat und einem Gemisch aus Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 gelöst in Aceton, besitzt eine Viskosität von 2000 mPas bei 20% Feststoff. Das zusammengesetzte Klebstoffsystem wird zur Schuhsohlenverklebung eingesetzt.

So hergestellte Verklebungen besitzen hohe mechanische und thermische Beständigkeiten.