

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2017 (02.02.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/017089 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/69 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067766

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2016 (26.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15179142.3 30. Juli 2015 (30.07.2015) EP

(71) Anmelder: SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Zugerstrasse 50, 6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: KELCH, Steffen; Fabrikstrasse 2, 8102
Oberengstringen (CH). SCHLUMPF, Michael;

Zügnisstrasse 4, 8143 Stallikon (CH). VOGL, Tina; Max
Bill Platz 7, 8050 Zürich (CH).

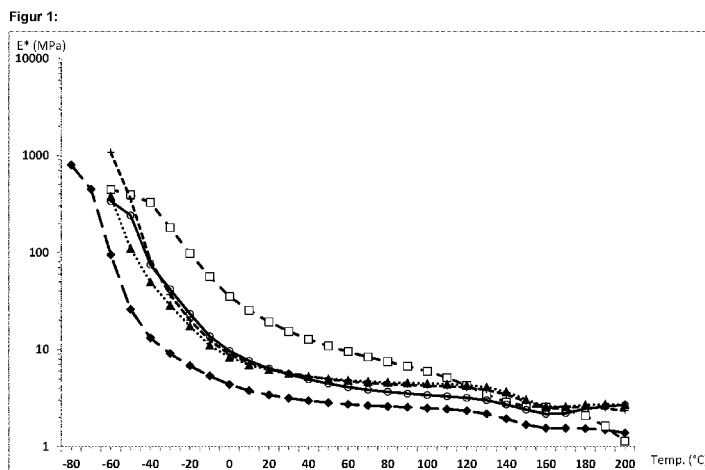
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROPHOBIC AND HIGHLY ELASTIC TWO-COMPONENT POLYURETHANE COMPOSITION HAVING
MECHANICAL PROPERTIES AND ADHESIVE PROPERTIES NOT DEPENDENT ON TEMPERATURE

(54) Bezeichnung : HYDROPHOBE UND HOCHELASTISCHE ZWEIKOMPONENTIGE
POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT VON DER TEMPERATUR UNABHÄNGIGEN MECHANISCHEN
EIGENSCHAFTEN UND KLEBEEIGENSCHAFTEN



(57) Abstract: The invention relates to a two-component polyurethane composition, comprising a first component, which comprises at least one polybutadiene polyol P1 having an average molecular weight in the range of 2,000 to 10,000 g/mol and an average OH functionality in the range of 2.1 to 4, and a second component, which comprises at least one polyisocyanate and optionally at least one isocyanate-terminated polyurethane prepolymer. The composition also contains at least one hydrophobic diol P2 having an average molecular weight in the range of 500 to 5,000 g/mol, which is selected from the group consisting of polybutadiene diols, polyester diols, polycarbonate diols, polyether diols having a repeat unit having at least 4 C atoms, and/or at least one hydrophobic compound P3, which is terminated with amino groups and has an average molecular weight in the range of 200 to 2,000 g/mol. The ratio of the number of hydroxyl groups from the polybutadiene polyol P1 to the number of hydroxyl and primary and secondary amino groups from the

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/017089 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **Veröffentlicht:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

diol P2 and the compound P3 lies in the range of 2:1 to 16:1. The cured composition is characterized by very good adhesion properties on substrates having low surface energy and by high strength only weakly dependent on temperature in the temperature range of -45 °C to approximately +150 °C and is therefore particularly suitable as a structural adhesive.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung mit einer ersten Komponente umfassend mindestens ein Polybutadienpolyol P1 mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 2'000 bis 10'000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 4, und einer zweiten Komponente umfassend mindestens ein Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer. Die Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein hydrophobes Diol P2 mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5'000 g/mol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polybutadiendiolen, Polyesterdiolen, Polycarbonatdiolen, Polyetherdiolen mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit und/oder mindestens eine mit Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung P3 mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2'000 g/mol. Dabei liegt das Verhältnis der Anzahl Hydroxyl-Gruppen aus dem Polybutadienpolyol P1 zur Anzahl Hydroxyl- und primärer und sekundärer Amino-Gruppen aus dem Diol P2 und der Verbindung P3 im Bereich von 2:1 bis 16:1. Die ausgehärtete Zusammensetzung zeichnet sich durch sehr gute Haftungseigenschaften auf Substraten mit geringer Oberflächenenergie und durch eine hohe und nur schwach von der Temperatur abhängige Festigkeit im Temperaturbereich von -45 bis etwa +150°C aus und eignet sich damit besonders als struktureller Klebstoff.

**HYDROPHOBE UND HOCHELASTISCHE ZWEIKOMPONENTIGE
POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT VON DER TEMPERATUR
UNABHÄNGIGEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN UND
KLEBEEIGENSCHAFTEN**

5

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft das Gebiet der zweikomponentigen Polyurethan-
10 zusammensetzungen und ihre Verwendung als Klebstoff oder Dichtstoff.

Stand der Technik

Strukturelle Klebstoffe, inklusive der Konstruktions- und Montageklebstoffe,
werden in der Fertigungsindustrie häufig verwendet, um Bauteile derart mit-
15 einander zu verkleben, dass der Klebeverbund Teil einer dauerhaft belastbaren
Konstruktion ist. Solche Klebstoffe sind typischerweise elastisch und müssen
hohe Ansprüche in Bezug auf ihre Verarbeitbarkeit, Festigkeit und Anhaftungs-
kräfte erfüllen. Für solche Anwendungen ist der Einsatz von zweikomponenti-
gen Polyurethanzusammensetzungen auf der Basis von Polyolen und Polyiso-
20 cyanaten seit Langem bekannt.

Im Vergleich zu einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen bieten
zweikomponentige Polyurethanzusammensetzungen den Vorteil eines be-
schleunigten Festigkeitsaufbaus. Das liegt daran, dass für die Aushärtung von
25 einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen eine Reaktion mit Luft-
feuchtigkeit erforderlich ist, welche in ihrer Geschwindigkeit auch diffusionsge-
steuert und somit nur begrenzt beschleunigbar ist. Bei zweikomponentigen
Polyurethanzusammensetzungen reagieren die Komponenten nach ihrer Ver-
mischung miteinander unter Aushärtung auch dann zuverlässig und schnell,
30 wenn nur wenig Wasser aus der Umgebung verfügbar ist.

Zudem kann bei zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen durch
geeignete Zusammenstellung der Einzelkomponenten ein breiteres Spektrum

an mechanischen Eigenschaften eingestellt werden, das von weichelastischen bis zu hochstrukturellen Eigenschaften reicht. Eine Einschränkung gegenüber einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen, die insbesondere bei viskoelastischen Materialeigenschaften zum Tragen kommt, besteht aber in Bezug auf die Glasübergangstemperatur, die für zweikomponentige Polyurethanzusammensetzungen deutlich höher ist und damit auch in den Gebrauchstemperaturbereich des Klebstoffs fallen kann. Bei einem viskoelastischen Klebstoff führt dies dazu, dass dessen Steifigkeit und Elastizitätsmodul beim Absinken der Temperatur auf oder in die Nähe der Glasübergangstemperatur stark ansteigt, so dass der Klebstoff über den ganzen Gebrauchstemperaturbereich betrachtet stark variable mechanische Eigenschaften aufweist. Dies macht eine geeignete Auslegung der Verklebung, insbesondere bei Klebstoffen, die bei ihrer Anwendung großen Temperaturdifferenzen ausgesetzt sind, relativ schwierig.

15 Andererseits weisen zweikomponentige Polyurethanzusammensetzungen neben dem vorstehend erwähnten raschen Festigkeitsaufbau den weiteren Vorteil auf, dass sie ausschließlich aus hydrophoben Rohstoffen bestehen können. Dadurch weisen die aus solchen Zusammensetzungen nach dem Aushärten erhaltenen Klebstoffe in der Regel nur eine geringe Wasseraufnahme auf und zeigen eine verbesserte Alterungsbeständigkeit. Darüber hinaus ist der Haftungsaufbau auf niederenergetischen Oberflächen wie Polyolefinen oder Polycarbonaten im Vergleich zu Polyurethanen, die auf polaren Bausteinen basieren, wesentlich verbessert.

25 Ein Beispiel eines Polyurethanklebstoffs, der auf hydrophoben Polybutadienen beruht, wird in der US 4,812,524 A beschrieben. Die in der US 4,812,524 offenbarten Klebstoffe beruhen auf Kombinationen von Amin- und Hydroxy-terminierten Polybutadienen, die mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt werden. Die beschriebenen Klebstoffe sollen sich durch ausgezeichnete Klebeeigenschaften und eine starke Bindung auf Stahlsubstraten auszeichnen.

In der FR 2 772 781 A werden Polyurethanklebstoffe mit hohem Scherwiderstand beschrieben, die auf Kombinationen von Hydroxy-terminierten Polybutadienen, mit Polyethylenglycol-Seitenketten modifizierten Polybutadienpolyolen und Polyisocyanaten beruhen. Es wird angegeben, dass
5 sich der Scherwiderstand durch den Zusatz von mit Polyethylenglycol-Seitenketten modifizierten Polybutadienpolyolen verbessern lässt, insbesondere bei Verwendung längerer Polyethylenglycol-Seitenketten.

Ein weiterer Vorteil von zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzungen besteht darin, dass im Vergleich zu entsprechenden einkomponentigen Polyurethanzusammensetzungen der Zusatz von Weichmachern für die Formulierung von weichelastischen Klebstoffen in der Regel nicht erforderlich ist, so dass eine Migration der Weichmacher aus dem Klebstoff beispielsweise in angrenzende Substrate, die zu einer Verschlechterung der Klebeeigenschaften
15 führen kann, vermieden wird. Dieses Problem tritt insbesondere beim Verkleben von glasigen thermoplastischen Kunststoffen wie Polycarbonat, Polymethylmethacrylat oder Polystyrol auf, wo eine Weichmachermigration aus dem Klebstoff in das Substrat zur Bildung von Spannungsrissen führen kann. Für viele geklebte Konstruktionen ist es wichtig, dass der Klebstoff über den
20 gesamten Bereich seiner Gebrauchstemperatur, insbesondere im Temperaturbereich von etwa -35°C bis etwa 80°C, eine möglichst einheitliche Festigkeit aufweist, beispielsweise ein möglichst einheitliches Elastizitätsmodul, so dass das mechanische Verhalten des Klebeverbunds in geeigneter Weise in die Berechnung der Konstruktion einfließen kann. Erwünscht sind insbesondere
25 nicht glasig oder spröde sondern zäh-elastische Klebstoffe. Zu diesem Zweck sollten die Klebstoffe eine tiefe untere Glasübergangstemperatur aufweisen, die deutlich unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen sollte. Als Hintergrund hierzu ist anzumerken, dass bei Polyurethanen, die auf polymeren Polyolen einerseits und z.B. niedermolekularen Kettenverlängerern und Diisocyanaten
30 andererseits aufgebaut sind, häufig zwei oder mehr Glasübergangstemperaturen beobachtet werden. Diese werden verursacht durch die sich bildenden Phasen bestehend aus Kettensegmenten des polymeren Polyols und an Urethanbindungen reichen und damit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken be-

fähigten Kettensegmenten, welche sich durch Polyadditionsreaktion von Diisocyanaten und kurzkettigen Diolen, sogenannten Kettenverlängerern bilden.

5 Zudem sollten die Klebstoffe innerhalb ihres Anwendungstemperaturbereichs
entweder keine oder zumindest nur sehr schwach ausgeprägte weitere Glas-
übergangstemperaturen, die von sich bildenden Mischphasen der oben be-
schriebenen Phasen herrühren, aufweisen, da solche Glasübergangstempera-
turen mit Änderungen z.B. des E-Moduls des Klebstoffs einhergehen. Die
frisch gemischten Klebstoffe sollten zudem gut verarbeitbar und in höheren
10 Schichtdicken bis zu 10 mm und mehr verwendbar sein, und sowohl bei Um-
gebungstemperatur als auch in einem durch Wärme beschleunigten Aushär-
tungsprozess defektfrei zur Endfestigkeit gehärtet werden können. Schließlich
sollten die Klebstoffe eine gute Anbindung an Lack-beschichtete metallische
Substrate und Substrate mit geringer Oberflächenenergie zeigen.

15

In der WO 2010/052671 werden Polyurethanzusammensetzungen für kryo-
gene Applikationen bis zu Temperaturen von -170°C beschrieben, die eine
Scherfestigkeit von mehr als 10 MPa aufweisen sollen. Die beschriebenen Zu-
sammensetzungen bestehen aus einer ersten Komponente, die ein Polyol,
20 ausgewählt aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen und ungesättigten
Polyolen, thermoplastische Polyurethane und Prepolymere mit einem mittleren
Molekulargewicht zwischen 200 und 9'000 g/mol und einer OH-Funktionalität
von 2 bis 4,6, sowie ein Amin enthält. Die zweite Komponente enthält ein Poly-
urethanpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht von 840 bis 2'100 g/mol
25 und einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4. Diese Klebstoffe sollen insbesondere
für die Verklebung und Versiegelung von Vielschichtstrukturen gegenüber
Gasen und Flüssigkeiten geeignet sein, und können aufgrund ihrer Tempera-
turstabilität bis zu Temperaturen von -170°C für die Herstellung von Behältern
für flüssiges Methan (LNG) verwendet werden.

30

In der WO 2014/040992 A1 werden strukturelle Polyurethanklebstoffe mit unteren Glasübergangstemperaturen im Bereich von etwa -40 bis -42°C beschrieben. Diese Klebstoffe bestehen aus einer ersten Komponente aus einem Triol

mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 10'000 g/mol, einem Diol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 60 bis 150 g/mol sowie einem aliphatischen Polyamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 60 bis 500 g/mol, und einer zweiten Komponente, die ein Polyisocyanat und ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanpolymer enthält. Das Triol, das Diol und das Polyamin sollen in solchen Mengen vorhanden sein, dass das Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen und der NH₂-Gruppen aus Diol und Polyamin gegenüber den OH-Gruppen aus dem Triol im Bereich von 3 bis 15 liegt und dass das Verhältnis der OH-Gruppen und NH₂-Gruppen von Diol und Polyamin im Bereich von 2 bis 30 liegt. Zur Härtung dieser Polyurethanklebstoffe werden Katalysatoren in Form von Metall-Chelat-Komplexen auf Basis von Fe(III), Ti(IV), Zr(IV) und Hf(IV) eingesetzt.

Die US 2006/247370 A1 beschreibt Lösungsmittel-resistente Haftklebstoffe auf Basis von silylierten Polymeren, die sich von Butadienen ableiten. Bei der Herstellung der Polymere werden zunächst Polyhydroxybutadiene mit Polyisocyanaten umgesetzt. Anschließend werden die nach der Reaktion im Produkt verbleibenden Isocyanatgruppen mit Silanen modifiziert. Die so erhaltenen Polymere härten bei Kontakt mit Wasser aus und sollen eine verbesserte Lösungsmittelresistenz aufweisen.

Die EP 1 279 687 A2 beschreibt Zusammensetzungen, die eine Mischung von nicht-verzweigten Polybutadienen mit weniger als zwei Hydroxygruppen pro Molekül und verzweigten Polybutadienen mit mehr als zwei Hydroxygruppen pro Molekül aufweisen. Diese Mischungen werden mit Polyisocyanaten zu Prepolymeren umgesetzt, und sollen sich nach Kettenverlängerung durch eine verbesserte Thermoplastizität und einen verbesserten Modul auszeichnen. Dies macht die Prepolymere für verschiedene Applikationen wie Wasser-resistente Membranen, Versiegelungsmittel, Schmelzklebstoffe, Geomembranen oder flüssige Bindemittel für Bremssysteme verwendbar.

Darstellung der Erfindung

Das in der WO 2014/040992 A1 offenbarte Klebstoffsystem weist bereits gute Gebrauchseigenschaften im Temperaturbereich von bis zu etwa -35°C auf. Bei einigen Applikationen, beispielsweise im Flugzeugbau, werden die Bauteile jedoch während ihrer Verwendung auch Temperaturen im Bereich von -40°C ausgesetzt. Bei diesen Temperaturen würden sich die Elastizitätseigenschaften der in der WO 2014/040992 A1 offenbarten Klebstoffsysteme stark ändern.

Es besteht daher ein Bedarf an Klebstoff- und Dichtstoffsystemen, insbesondere an zweikomponentigen Kleb- und Dichtstoffsystemen, die eine untere Glasübergangstemperatur im Bereich von etwa -50°C oder besser noch -55°C aufweisen und über einen weiteren Temperaturbereich, wie beispielsweise bis zu etwa 100°C oder sogar bis zu etwa 150°C, sehr ähnliche elastische Eigenschaften wie Bruchdehnung und E-Modul aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1 diese Aufgabe löst. Diese enthält eine Kombination aus mindestens einem Polybutadienpolyol mit einer OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 4 und mindestens einem hydrophoben Diol und/oder mindestens einer Aminogruppen terminierten hydrophoben Verbindung in einem ausgewählten Verhältnis. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass diese Polyurethanzusammensetzung zu einem Material mit hoher Festigkeit und Elastizität aushärtet und dabei eine nur schwach ausgeprägte Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur zeigt und über sehr gute Haftungseigenschaften auf unterschiedlichen Substraten verfügt, während ähnliche Zusammensetzungen, bei welchen diese Substanzen in andern Verhältnissen vorliegen oder welche andere Polyolen oder Diole enthalten, nicht diese vorteilhaften Eigenschaften zeigen. Zudem ist diese Polyurethanzusammensetzung besonders beständig gegenüber Feuchtigkeit.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung mit

- 5 – einer ersten Komponente, umfassend mindestens ein Polybutadienpolyol **P1** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 2'000 bis 10'000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 4, und
- einer zweiten Komponente, umfassend mindestens ein Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer,
- 10 mer,

wobei die Polyurethanzusammensetzung weiterhin

- mindestens ein hydrophobes Diol **P2** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5'000 g/mol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polybutadiendiolen, Polyesterdiolen, Polycarbonatdiolen und
- 15 Polyetherdiolen mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repeatereinheit
- und/oder
- mindestens eine mit Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung **P3** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2'000 g/mol
- 20 enthält,

wobei das Molverhältnis **V1** der Anzahl Hydroxyl-Gruppen aus dem Polybutadienpolyol **P1** zur Anzahl Hydroxyl- und primärer und sekundärer Amino-Gruppen aus dem Diol **P2** und der Verbindung **P3** im Bereich von 2:1 bis 16:1 liegt.

25

Die Vorsilbe „Poly“ in Substanzbezeichnungen wie „Polyol“, „Polyisocyanat“, „Polyether“ oder „Polyamin“ weist im vorliegenden Dokument darauf hin, dass die jeweilige Substanz formal mehr als eine der in ihrer Bezeichnung vorkommenden funktionellen Gruppe pro Molekül enthält.

- 30 Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument die molare Masse (in Gramm pro Mol) eines Moleküls. Als „mittleres Molekulargewicht“ wird das Zahlenmittel M_n einer oligomeren oder polymeren Mischung von Mo-

lekülen bezeichnet, welches üblicherweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird.

Als „Offenzeit“ wird in diesem Dokument die Zeit bezeichnet, innerhalb welcher die zu verklebenden Teile gefügt sein müssen, nachdem die Komponenten

5 vermischt sind.

Der Begriff „Festigkeit“ bezeichnet im vorliegenden Dokument die Festigkeit der ausgehärteten Zusammensetzung, wobei mit Festigkeit insbesondere die Zugfestigkeit und das Elastizitätsmodul (E-Modul), insbesondere im Dehnungsbereich von 0.5 bis 5%, gemeint ist.

10 Als „Raumtemperatur“ wird im vorliegenden Dokument eine Temperatur von 23 °C bezeichnet.

Die „mittlere OH-Funktionalität“ stellt die Anzahl der OH-Gruppen pro Polymermolekül, gemittelt über alle Polymermoleküle, dar. Enthalten beispielsweise 50% aller Polymermoleküle zwei und die anderen 50% drei

15 Hydroxygruppen, so ergibt sich eine mittlere OH-Funktionalität von 2,5. Die mittlere OH-Funktionalität kann insbesondere durch Berechnung aus der Hydroxyszahl und dem über GPC ermittelten Molekulargewicht M_n ermittelt werden.

20 Die erste Komponente der Zusammensetzung umfasst mindestens ein Polybutadienpolyol **P1** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 2'000 bis 10'000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 4.

Das mittlere Molekulargewicht des Polybutadienpolyols **P1** liegt bevorzugt im Bereich von 2'000 bis 4'000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2'500 bis 3'000 g/mol.

25 Die mittlere OH-Funktionalität des Polybutadienpolyols **P1** liegt bevorzugt im Bereich von 2.1 bis 2.9, insbesondere im Bereich von 2.3 bis 2.7.

Ein solches Polybutadienpolyol ist einfach erhältlich und weist eine vergleichsweise niedrige Viskosität auf, was eine gute Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung ermöglicht.

30

Geeignete Polybutadienpolyole sind insbesondere erhältlich durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol in einem geeigneten Verhältnis oder durch Oxidation von geeigneten Polybutadienen.

- 5 Geeignete Polybutadienpolyole enthalten insbesondere Strukturelemente der Formel (I) und gegebenenfalls Strukturelemente der Formel (II) oder (III).



Ein bevorzugtes Polybutadienpolyol enthält

- 40 bis 80 %, insbesondere 55 bis 65 % des Strukturelements der Formel (I),
 10 0 bis 30 %, insbesondere 15 bis 25 %, des Strukturelements der Formel (II),
 0 bis 30 %, insbesondere 15 bis 25 %, des Strukturelements der Formel (III).

Ein besonders geeignetes Polybutadienpolyol ist Poly bd[®] R-45HTLO oder Poly bd[®] R-45M (beide von Cray Valley)

15

Bevorzugt enthält die zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung insgesamt mindestens 40 Gew.-%, insbesondere 45 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, Polybutadienpolyol **P1**.

- 20 Die zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein hydrophobes Diol **P2** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5'000 g/mol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polybutadiendiolen, Polyesterdiolen, Polycarbonatdiolen und Polyetherdiolen mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden
 25 Repetiereinheit, wobei es sich bei den Polyetherdiolen mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit vorzugsweise um Polytetramethylenoxiddiol handelt,
 und/oder

mindestens eine mit Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung **P3** mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2'000 g/mol.

Der Begriff "hydrophob" ist im Zusammenhang mit dem Diol **P2** so

- 5 aufzufassen, dass das dem Diol zugrundeliegende Polymer nicht mit hydrophilen Funktionalitäten, beispielsweise in Form von polaren funktionellen Gruppen an der Hauptkette oder angehängten Seitenketten aus hydrophilen Polyethern wie Polyethylen- und Polypropylenglycolen, modifiziert ist, da solche Modifikationen die hydrophoben Eigenschaften wesentlich
- 10 beeinträchtigen würden. Im Rahmen der Erfindung ist es demzufolge bevorzugt, wenn das dem Diol zugrundeliegende Polymer aus den genannten Materialien, d.h. aus Polybutadien, Polyestern, Polycarbonaten und Polyethern mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit besteht.
- 15 Das hydrophobe Diol **P2** ist bevorzugt ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol, welches frei ist von aromatischen Bestandteilen.
- Bevorzugt ist das hydrophobe Diol **P2** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polytetramethylenoxiddiol, Polycarbonatdiol und Polyesterdiol.
- Ein besonders geeignetes Polyesterdiol ist ein Kondensationsprodukt von 3-Methyl-1,5-pentandiol und Adipinsäure oder Sebacinsäure. Solche Polyester-
- 20 diole sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Kuraray P2010 von der Firma Kuraray erhältlich.
- Ein besonders geeignetes aliphatisches Polycarbonatdiol basiert auf 3-Methyl-1,5-pentandiol und 1,6-Hexandiol und ist beispielsweise unter dem Handels-
- 25 namen Kuraray C2050 von der Firma Kuraray erhältlich.
- Ein besonders geeignetes aliphatisches Polyestercarbonatdiol basiert auf 1,6-Hexandiol und ϵ -Caprolacton ist unter dem Handelsnamen Desmophen[®] C 1200 von der Firma Bayer Material Science erhältlich.
- 30 Die zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung enthält bevorzugt mindestens ein Diol **P2** in Form eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diols, bevorzugt ein Polytetramethylenoxiddiol oder ein Polycarbonatdiol basierend auf 3-Methyl-1,5-pentandiol und 1,6 Hexandiol, oder ein Polyestercarbonatdiol

basierend auf 1,6-Hexandiol und ϵ -Caprolacton oder ein Polyesterdiol basierend auf 3-Methyl-1,5-pentandiol und Adipinsäure oder Sebacinsäure.

Das hydrophobe Diol **P2** weist bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 3'000 g/mol, insbesondere 500 bis 2'000 g/mol, besonders bevorzugt 750 bis 1'500 g/mol, am meisten bevorzugt 750 bis 1'000 g/mol, auf.

Für den Fall, dass in der zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung ein hydrophobes Diol **P2** und keine Verbindung **P3** vorhanden ist, enthält diese bevorzugt insgesamt mindestens 3 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, hydrophobes Diol **P2**.

Das hydrophobe Diol **P2** kann als Bestandteil der ersten oder als Bestandteil der zweiten Komponente vorhanden sein. Für den Fall, dass es als Bestandteil der zweiten Komponente vorhanden ist, reagieren seine OH-Gruppen mit vorhandenen Isocyanatgruppen unter Ausbildung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers ab.

Es ist auch möglich, das hydrophobe Diol **P2** vorgängig mit einem Diisocyanat zu einem Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umzusetzen und dieses Prepolymer anschliessend mit dem Polyisocyanat der zweiten Komponente zu vermischen, wobei das zur Herstellung des Prepolymers verwendete Diisocyanat und das in der zweiten Komponente vorhandene Polyisocyanat vom gleichen Typ oder unterschiedlich sein können.

Die mit Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung **P3** ist geeigneterweise ein Bestandteil der ersten Komponente. Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn die Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung **P3** auf einem Polymer beruht, das ausgewählt ist aus Polyestern, Polycarbonaten und Polyethern mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit. Von diesen sind Polyether mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit, insbesondere in Form von Polytetramethylenoxid, bevorzugt.

Die Verbindung **P3** ist bevorzugt eine Verbindung mit zwei Aminogruppen, welche primäre oder sekundäre Aminogruppen sind.

Bevorzugt sind es primäre aromatische Aminogruppen, welche gegebenenfalls eine sterische Hinderung oder eine zusätzliche elektronische Hinderung auf-

5 weisen.

Bevorzugt ist die Verbindung **P3** ein p-Aminobenzoesäurediester von einem hydrophoben Diol.

Besonders bevorzugt ist die Verbindung **P3** ein p-Aminobenzoesäurediester von einem Polytetramethylenoxiddiol.

10 Besonders bevorzugt ist die Verbindung **P3** ein p-Aminobenzoesäurediester von einem Polytetramethylenoxiddiol mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 2'000 g/mol, vorzugsweise 600 g bis 1'500 g/mol, insbesondere 600 g/mol bis 1'200 g/mol.

Besonders geeignet sind die Typen Versalink® P-650 und Versalink® P-1000

15 (beide von Air Products).

Die bevorzugten Verbindungen **P3** ermöglichen Zusammensetzungen mit einem besonders hohen E-Modul.

Für den Fall, dass in der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung

20 eine Verbindung **P3** und kein hydrophobes Diol **P2** vorhanden ist, enthält diese bevorzugt insgesamt mindestens 3 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Verbindung **P3**.

Liegt in der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung sowohl ein hy-

25 drophobes Diol **P2** als auch eine Verbindung **P3** vor, enthält die Zusammensetzung bevorzugt insgesamt mindestens 3 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Summe aus hydrophobem Diol **P2** und Verbindung **P3**.

30 In der zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung sind das Polybutadienpolyol **P1** und das hydrophobe Diol **P2** und/oder die Verbindung **P3** in einer solchen Menge vorhanden, dass das Verhältnis **V1** der Anzahl Hydroxyl-Gruppen aus dem Polybutadienpolyol **P1** zur Anzahl Hydroxyl- und primärer

und sekundärer Amino-Gruppen aus Diol **P2** und der Verbindung **P3** im Bereich von 2:1 bis 16:1 liegt.

Für den Fall, dass in der Zusammensetzung sowohl ein Diol **P2** als auch eine Verbindung **P3** vorhanden sind, werden deren NCO-reaktive Gruppen zusammengezählt.

NCO-reaktive Gruppen sind Hydroxylgruppen und primäre oder sekundäre Aminogruppen.

Für den Fall, dass das Diol **P2** in Form eines Prepolymers als Bestandteil der zweiten Komponente vorhanden ist, werden dessen Hydroxylgruppen als NCO-reaktive Gruppen im Molverhältnis **V1** mitgezählt, obwohl sie bereits mit Isocyanatgruppen zu Urethangruppen umgesetzt sind.

Bevorzugt liegt das Molverhältnis **V1** im Bereich von 3:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4.5:1 bis 8:1.

Ein höherer Gehalt an Polybutadienpolyol **P1** ermöglicht Polyurethanzusammensetzungen mit einem etwas tieferen E-Modul und eher weichelastischen Eigenschaften.

Die zweite Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfasst mindestens ein Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer.

Das Polyisocyanat ist insbesondere ein monomeres Diisocyanat, oder ein Oligomer oder ein Polymer oder ein Derivat eines monomeren Diisocyanats, oder eine beliebige Mischung davon. Unter Oligomeren und Polymeren werden hierbei Homopolymere und -oligomere verstanden, die ausschließlich aus Di- oder Triisocyanatbestandteilen bestehen.

Geeignete aromatische monomere Diisocyanate sind insbesondere 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder beliebige Gemische dieser Isomeren (TDI), 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder beliebige Gemische dieser Isomeren (MDI), Gemische aus MDI und MDI-Homologen (polymeres MDI oder PMDI), 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanat-

tobenzol, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI) oder Dianisidindiisocyanat (DADI).

Davon bevorzugt ist MDI und TDI, insbesondere MDI.

- 5 Geeignete aliphatische monomere Diisocyanate sind insbesondere 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), 1,10-Decamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Lysin- oder Lysinesterdiisocyanat, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diisocyanat, 1-Methyl-2,4-
10 oder -2,6-diisocyanatocyclohexan oder beliebige Gemische dieser Isomeren (HTDI oder H₆TDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI oder H₁₂MDI), 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), 1,3- oder 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, m- oder p-
15 Xylylendiisocyanat (m- oder p-XDI), m- oder p-Tetramethyl-1,3- oder -1,4-xylylendiisocyanat (m- oder p-TMXDI) oder Bis-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-naphthalin.

Davon bevorzugt ist IPDI oder HDI.

- 20 Geeignete Oligomere, Polymere oder Derivate von monomeren Diisocyanaten sind insbesondere abgeleitet von MDI, TDI, HDI oder IPDI.

Bevorzugt ist das Polyisocyanat 4,4'- oder 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein beliebiges Gemisch dieser Isomeren (MDI), oder eine

- 25 Mischung aus MDI und MDI-Homologen (polymeres MDI oder PMDI), oder eine Mischung aus MDI und davon abgeleiteten Oligomeren, Polymeren oder Derivaten.

Besonders bevorzugt ist das Polyisocyanat eine bei Raumtemperatur flüssige Form von MDI, welche insbesondere einen hohen Gehalt an 4,4'-Diphenylme-

- 30 thandiisocyanat aufweist. Das sogenannte „flüssige MDI“ stellt insbesondere entweder durch partielle chemische Modifizierung – insbesondere Carbodiimidisierung bzw. Uretoniminbildung – verflüssigtes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat dar, oder es ist ein durch Abmischen gezielt herbeigeführtes oder durch

den Herstellungsprozess bedingtes Gemisch von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit anderen MDI-Isomeren (2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat), oder mit MDI-Oligomeren oder MDI-Homologen.

- 5 Insbesondere ist das Polyisocyanat ein monomer MDI-Typ mit erhöhtem Anteil an 2,4'-MDI, beispielsweise die kommerziell erhältlichen Produkte Desmodur[®] 2424 (von Bayer MaterialScience) oder Lupranat[®] MI (von BASF), oder ein Gemisch von monomerem MDI und MDI-Homologen mit einem niedrigen Anteil an Homologen, beispielsweise die kommerziell erhältlichen Produkte
- 10 Desmodur[®] VL50 (von Bayer MaterialScience) oder Voranate[®] M 2940 (von Dow), oder ein partiell carbodiimidisiertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, beispielsweise die kommerziell erhältlichen Produkte Desmodur[®] CD (von Bayer Material Science), Lupranat[®] MM 103 (von BASF), Isonate[®] M 143 oder Isonate[®] M 309 (beide von Dow), Suprasec[®] 2020 oder Suprasec[®] 2388 (beide
- 15 von Huntsman).

Mit diesen Polyisocyanaten werden besonders gute Verarbeitungseigenschaften und besonders hohe Festigkeiten erhalten.

- 20 Das gegebenenfalls vorhandene Isocyanat-terminierte Polyurethanprepolymer basiert bevorzugt auf einem monomeren Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus MDI, TDI, IPDI und HDI. Davon bevorzugt ist MDI oder TDI.

- Das gegebenenfalls vorhandene Isocyanat-terminierte Polyurethanprepolymer
- 25 basiert in einer bevorzugten Ausführungsform auf demselben monomeren Diisocyanat wie das vorhandene Polyisocyanat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das zur Herstellung des Isocyanat-terminierten Polyurethanpolymers verwendete monomere Diisocyanat verschieden vom in der zweiten Komponente vorhandenen Polyisocyanat.

30

Das gegebenenfalls vorhandene Isocyanat-terminierte Polyurethanprepolymer ist in einer bevorzugten Ausführungsform hergestellt aus mindestens einem hydrophoben Diol **P2**, wie vorgängig beschrieben, und mindestens einem mo-

nomeren Diisocyanat. Dabei kann diese Umsetzung getrennt vom Polyisocyanat der zweiten Komponente erfolgen, wobei ein von diesem Polyisocyanat verschiedenes Diisocyanat verwendet werden kann. Die Umsetzung kann aber auch so erfolgen, dass das hydrophobe Diol **P2** mit dem Polyisocyanat der zweiten Komponente vermischt wird, wobei sich in situ ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanpropolymer bildet.

Das gegebenenfalls vorhandene Isocyanat-terminierte Polyurethanprepolymer ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hergestellt aus mindestens einem Di- oder Polyol, welches verschieden vom hydrophoben Diol **P2** ist, wobei in diesem Fall der Gehalt an Prepolymer in der Zusammensetzung relativ gering ist, sodass die Hydrophobie der gesamten Zusammensetzung weitgehend erhalten bleibt. Bevorzugt beträgt der Anteil eines solchen nicht auf einem hydrophoben Diol **P2** beruhenden Prepolymer in der gesamten Zusammensetzung höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 2 Gew.-%.

Ein besonders bevorzugtes Isocyanat-terminierte Polyurethanprepolymer basiert auf einem Diol **P2**, welches ein Polybutadiendiol darstellt, wobei insbesondere Krasol[®] LBH P-2000 oder Krasol[®] LBH P-3000 (von Cray Valley) bevorzugt ist. Damit wird insbesondere eine gute Verarbeitbarkeit ermöglicht.

Ein weiteres besonders bevorzugtes Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer basiert auf einem Diol **P2**, welches ein Polycarbonatdiol darstellt, wobei insbesondere Desmophen[®] C 1200 (von Bayer Material Science) bevorzugt ist. Damit wird insbesondere eine besonders geringe Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E^* von der Temperatur ermöglicht.

In der gesamten Polyurethanzusammensetzung liegt das Molverhältnis zwischen den vorhandenen Isocyanatgruppen zu den vorhandenen NCO-reaktiven Gruppen im Bereich von 1.5:1 bis 1:1, insbesondere 1.25:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 1.15:1 bis 1:1 liegt.

- Die Polyurethanzusammensetzung kann zusätzlich weitere mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Substanzen enthalten, insbesondere sogenannte Kettenverlängerer, welche typischerweise Diole mit einem Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol sind. Bevorzugt enthält die erste Komponente der Zusammensetzung aber nur geringe Anteile an Kettenverlängerern, bevorzugt maximal 5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 2 Gew.-%, insbesondere maximal 0.5 Gew.-%. Ein hoher Gehalt an Kettenverlängerern reduziert die Elastizität der Zusammensetzung übermässig.
- 10 Die Polyurethanzusammensetzung kann weiterhin Katalysatoren enthalten, welche die Reaktion von Hydroxylgruppen mit Isocyanatgruppen beschleunigen.
- Bevorzugt ist mindestens ein Katalysator enthalten, welcher insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bismuth(III)-Verbindungen, Zink(II)-
- 15 Verbindungen und Zirkonium(IV)-Verbindungen.
- Besonders bevorzugt ist der Katalysator ein Bismuth(III)-carboxylat, ein Zn(II)-carboxylat, ein Bismuth(III)-1,3-ketoacetat, ein Zirkonium(IV)-1,3-ketoacetat, ein Bismuth(III)-oxinat, ein Bismuth(III)-1,3-ketoamidat, ein Zirkonium(IV)-1,3-ketoamidat, ein Zirkonium(IV)-diketonat, oder eine Mischung davon.
- 20 Es ist auch möglich, nicht-metall basierte Katalysatoren, wie insbesondere tertiäre Amine, Amidine oder Guanidine zuzusetzen.
- Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht von wesentlicher Bedeutung, ob der Katalysator als Bestandteil der ersten oder zweiten Komponente formuliert wird, oder ob beide Komponenten einen Anteil an Katalysator enthalten. Es ist jedoch bevorzugt, wenn der Katalysator als Bestandteil der ersten Komponente formuliert wird. Wird die zweite Komponente unter *in situ* Bildung eines Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymers formuliert, so ist
- 25 es zweckmäßig wenn der zweiten Komponente zumindest ein Teil der gesamten Katalysatormenge zugesetzt wird. Auch wenn ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanpreopolymer, welches getrennt vom Polyisocyanat der zweiten Komponente hergestellt wurde, verwendet wird, kann es bevorzugt sein, dass
- 30

zu dessen Herstellung ein Katalysator verwendet wurde, welcher schliesslich in der zweiten Komponente enthalten ist.

Die Polyurethanzusammensetzung kann neben den bereits erwähnten Bestand-
5 teilen weitere Bestandteile, wie sie dem Fachmann aus der Zweikomponenten-Polyurethanchemie bekannt sind, enthalten. Diese können in nur einer Komponente oder in beiden vorhanden sein.

Als weitere Bestandteile geeignet sind Füllstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher,
10 Haftvermittler, Stabilisatoren, Rheologiehilfsmittel, Trocknungsmittel wie insbesondere Zeolithe, Stabilisatoren gegen Oxidation, Wärme, Licht- oder UV-Strahlung, flammhemmende Substanzen, oder oberflächenaktive Substanzen wie insbesondere Netzmittel oder Entschäumer.

15 Bevorzugt enthält die Zusammensetzung mindestens einen Füllstoff.
Besonders bevorzugt sind anorganische und organische Füllstoffe, wie insbesondere natürliche, gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure, beschichtet sind, Baryt (Schwerspat), Talke, Quarzmehle, Quarzsand, Dolomite, Wollastonite,
20 Kaoline, calcinierte Kaoline, Mica (Kalium-Aluminium-Silikat), Molekularsiebe, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Magnesiumhydroxid, Kieselsäuren inklusive hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen, Graphit, Russ, Metallpulver wie Aluminium, Kupfer, Eisen, Silber oder Stahl, PVC-Pulver und/oder Hohlkugeln.

25

Die Zugabe von Füllstoffen ist dahingehend von Vorteil, dass dadurch die rheologischen Eigenschaften beeinflusst und die Festigkeit der ausgehärteten Polyurethanzusammensetzung erhöht werden können. Bevorzugt enthält die Polyurethanzusammensetzung mindestens einen Füllstoff ausgewählt aus der
30 Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, insbesondere in gemahlener Form, Kaolin, Baryt, Talk, Quarzmehl, Dolomit, Wollastonit, Kaolin, calciniertes Kaolin Mica und Russ.

Durch die Verwendung von Russ wird insbesondere auch die Thixotropie bzw. die Standfestigkeit der Zusammensetzung erhöht, was bevorzugt ist. Ein besonders geeignetes Thioxotropiermittel ist industriell hergestellter Russ.

- 5 Der Anteil der Füllstoffe in der Polyurethanzusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.
Dabei liegt der Anteil von Russ bevorzugt im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%.

10

Bevorzugt enthält die Zusammensetzung mindestens einen Haftvermittler, insbesondere mindestens ein Organoalkoxysilan wie insbesondere ein Aminosilan, Mercaptosilan, Epoxysilan, Vinylsilan, (Meth)acrylsilan, Isocyanatosilan, Carbamatosilan, Alkylsilan oder S-(Alkylcarbonyl)mercaptosilan oder eine

- 15 oligomere Forme dieser Silane.

Ein besonders geeigneter Haftermittler ist 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan, oder die entsprechenden Silane mit Ethoxygruppen anstelle der Methoxygruppen am Silicium.

20

Die Polyurethanzusammensetzung kann weiterhin Weichmacher enthalten.

- 25 Bevorzugt enthält die Polyurethanzusammensetzung weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0.1 Gew.-%, Weichmacher.

Dies ist dahingehend von Vorteil, dass keine Schwächung von Klebeverbindungen oder Abdichtungen, welche durch aus der ausgehärteten Zusammensetzung migrierende Weichmacher ausgelöst ist, auftreten kann.

30

Eine bevorzugte Polyurethanzusammensetzung enthält eine erste Komponente, welche einen Gehalt an Polyolen und Polyaminen im Bereich von 30 bis 90

Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 60 Gew.-%, und einen Gehalt an Füllstoffen von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% aufweist und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält.

- 5 Eine bevorzugte Polyurethanzusammensetzung enthält eine zweite Komponente, welche 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 100 Gew.-% einer bei Raumtemperatur flüssigen Form von MDI enthält.

- Eine weitere bevorzugte Polyurethanzusammensetzung enthält eine zweite Komponente, welche einen Gehalt an Isocyanat-terminiertem Polyurethanprepolymer im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 70 Gew.-% enthält, wobei das Prepolymer auf einem hydrophoben Diol **P2** basiert.
- 10

- Im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung hat es sich als überraschend herausgestellt, dass mit Zusammensetzungen, in denen die zweite Komponente ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer enthält, das durch Umsetzung eines hydrophoben Diols **P2** sowie eines Polyisocyanats erhältlich ist, im Vergleich zu einer analogen Zusammensetzung, bei der dasselbe Diol **P2** in der ersten Komponente enthalten ist, verbesserte Bruchdehnungs- und Zugfestigkeitswerte erhalten werden, während das E-Modul etwas tiefer ausfällt.
- 15
- 20 Dabei kann es, abhängig von den gewünschten Applikationseigenschaften, bevorzugt sein, dass die zweite Komponente entweder im Wesentlichen vollständig aus einem nicht zu einem Polyurethanprepolymer umgesetzten Polyisocyanat besteht oder ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanprepolymer enthält, das durch Kombination eines Polyisocyanats mit dem hydrophoben
- 25 Diol **P2** gebildet wurde.

- Bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung nach der Aushärtung eine Bruchdehnung im Bereich von 200% bis 500%, bevorzugt im Bereich von 250% bis 400%, aufweist.
- 30

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das E-Modul (bestimmt im Bereich von 0.5 bis 5% Dehnung) im Bereich von 3 bis 5 MPa, insbesondere im Bereich von 3 bis 4 MPa, liegt.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Zugfestigkeit bei 23°C im Bereich von 2.5 bis 5 MPa, insbesondere im Bereich von 3 bis 4.5 MPa, liegt.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Zusammensetzung nach der Aushärtung in Bezug auf die Bruchdehnung, das E-Modul und die Zugfestigkeit alle im

5 Vorstehenden genannten Vorgaben erfüllt.

Die Herstellung der beiden Komponenten erfolgt getrennt voneinander und, zumindest für die zweite Komponente, vorzugsweise unter Ausschluss von

10 Feuchtigkeit. Beide Komponenten werden typischerweise jeweils in einem eigenen Gebinde gelagert.

Die weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung können als Bestandteil der ersten oder der zweiten Komponente vorhan-

15 den sein, wobei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive weitere Bestandteile bevorzugt Bestandteil der ersten Komponente sind.

Die beiden Komponenten werden vor dem Vermischen der Zusammensetzung getrennt voneinander gelagert und erst bei oder unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt.

20 Ein geeignetes Gebinde zum Lagern der jeweiligen Komponente ist insbesondere ein Fass, ein Hobbock, ein Beutel, ein Eimer, eine Büchse, eine Kartusche oder eine Tube. Die Komponenten sind beide lagerstabil, das heißt, dass sie vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden können, ohne dass sie sich in ihren jeweiligen

25 Eigenschaften in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmaß verändern.

Für die Anwendung der Zusammensetzung werden die erste und die zweite Komponente miteinander vermischt. Das Mischen erfolgt typischerweise über Statikmischer oder mit Hilfe von dynamischen Mischern. Beim Mischen ist vor-

30 zugsweise darauf zu achten, dass die beiden Komponenten möglichst homogen vermischt werden. Werden die Komponenten unvollständig gemischt, treten lokale Abweichungen vom vorteilhaften Mischungsverhältnis auf, was sich in einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auswirken kann.

Beim Kontakt der ersten Komponente mit Isocyanatgruppen der zweiten Komponente beginnt die Aushärtung durch chemische Reaktion. Dabei reagieren Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls vorhandene weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Substanzen mit vorhandenen Isocyanatgruppen. Überschüssige Isocyanatgruppen reagieren mit vorhandener Feuchtigkeit. Als Resultat dieser Reaktionen härtet die Zusammensetzung zu einem festen Material aus. Dieser Vorgang wird auch als Vernetzung bezeichnet. Dabei entsteht eine ausgehärtete Polyurethanzusammensetzung.

Die erfindungsgemäße zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung ist vorteilhaft verwendbar als struktureller Klebstoff oder als Dichtungsmasse.

- Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zum Verkleben von einem ersten Substrat mit einem zweiten Substrat, welches die Schritte umfasst:
- Mischen der vorstehend beschriebenen ersten und zweiten Komponente,
 - Applizieren der vermischten Polyurethanzusammensetzung auf mindestens eine der zu verklebenden Substratoberflächen, und
 - Fügen der beiden Substrate innerhalb der Offenzeit der vermischten Polyurethanzusammensetzung.

Dabei können die beiden Substrate aus dem gleichen oder einem unterschiedlichen Materialien bestehen.

- Geeignete Substrate sind insbesondere
- Glas, Glaskeramik, Glasmineralfasermatten;
 - Metalle oder Legierungen, wie Aluminium, Eisen, Stahl oder Buntmetalle, oder oberflächenveredelte Metalle oder Legierungen, wie verzinkte oder verchromte Metalle;
 - beschichtete oder lackierte Substrate, wie pulverbeschichtete Metalle oder Legierungen oder lackierte Bleche;
 - Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid (Hart- und Weich-PVC), Acrylonitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA),

- Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Polyester, Epoxidharze insbesondere Thermosets auf Epoxybasis, Polyurethane (PUR), Polyoxymethylen (POM), Polyolefine (PO), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), (Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) oder Ethylen/Propylen/Dien-Terpoly-
- 5 mere (EPDM), wobei die Kunststoffe bevorzugt mittels Plasma, Corona oder Flammen oberflächenbehandelt sein können;
- Faserverstärkte Kunststoffe, wie kohlefaserverstärkte Kunststoffe (CFK), glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) oder Sheet Moulding Compounds (SMC);
 - 10 – Holz, mit Harzen, beispielsweise Phenol-, Melamin- oder Epoxidharzen, gebundene Holzwerkstoffe, Harz-Textil-Verbundwerkstoffe oder weitere sogenannte Polymer-Composites; oder
 - Beton, Mörtel, Ziegel, Gips oder Natursteine wie Granit, Kalkstein, Sandstein oder Marmor.

15

In besagtem Verfahren ist eines oder beide Substrate bevorzugt ein Metall, eine Glaskeramik oder ein Glas, ein glasfaserverstärkter Kunststoff oder ein kohlefaserverstärkter Kunststoff, ein Thermoset auf Epoxybasis oder ein Polymersubstrat mit geringer Oberflächenenergie wie ein Polyolefin- Polymethyl-

20 methacrylat- oder Polycarbonatsubstrat.

Insbesondere ist eines oder beide Substrate ein Metall, eine Keramik, ein glasfaserverstärkter Kunststoff, ein kohlefaserverstärkter Kunststoff oder ein Polymersubstrat mit geringer Oberflächenenergie wie ein Polyolefin-, Polymethylmethacrylat- oder Polycarbonat-Substrat.

25 Besonders bevorzugt ist eines oder beide Substrate ein Metall, insbesondere Stahl, oder ein Polymersubstrat mit geringer Oberflächenenergie wie ein Polyolefin-, Polymethylmethacrylat- oder Polycarbonat-Substrat.

Die Substrate können bei Bedarf vor dem Applizieren der Zusammensetzung

30 vorbehandelt werden. Derartige Vorbehandlungen umfassen insbesondere physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren, sowie das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer Haftvermittlerlösung oder eines Primers.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Abdichten, insbesondere von Fugen und Spalten zwischen zwei Substraten, welches die Schritte umfasst:

- Mischen der vorstehend beschriebenen ersten und zweiten Komponente,
 - Applizieren der vermischten Polyurethanzusammensetzung auf ein Substrat
- 5 oder zwischen zwei Substrate innerhalb der Offenzeit.

In diesen Verfahren zum Abdichten sind die im Vorstehenden für das Verfahren zum Verkleben erwähnten Substrate besonders geeignet.

- 10 Die beschriebene zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung ist ebenfalls vorteilhaft verwendbar als Vergussmasse.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der beschriebenen zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung als Klebstoff oder Dichtstoff, insbesondere für Kunststoff-, Kompositwerkstoff- oder Metall-Substrate in der Bau- und Fertigungsindustrie, oder im Fahrzeugbau, besonders bevorzugt für die Anbauteilverklebung, Montage, Karosserieverklebung, Modulverklebung, Scheibenverklebung, Scheinwerferverklebung, Nahtabdichtung oder Hohlraumversiegelung, wobei die beiden Komponenten vermischt werden und die vermischte Zusammensetzung auf mindestens ein Substrat aufgebracht und anschließend, gegebenenfalls nach In-Kontaktbringen mit einem weiteren Substrat innerhalb der Offenzeit, aushärtet.

15
20

Die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit und Elastizität, welche über einen weiten Temperaturbereich von etwa -45°C bis 150°C relativ konstant ist, und über gute, weitgehend temperaturunabhängige Haftungseigenschaften auf metallischen und nichtmetallischen Substraten aus. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung besonders geeignet als struktureller Klebstoff für Verklebungen, welche unter Umgebungstemperaturen im Freien beansprucht werden.

25
30

Durch den Anteil an Polybutadienpolyol **P1** ist die ausgehärtete Zusammensetzung sehr hydrophob und wasserabweisend. Dies kann einen hohen Was-

serdampfdiffusionswiderstand des Materials begünstigen. Dadurch ist die Zusammensetzung insbesondere auch geeignet für Verklebungen, bei denen Wasserdampf-empfindliche Komponenten, beispielsweise elektronische Bauteile oder Scheinwerfer, klebend abgedichtet werden sollen.

- 5 Ebenfalls vorteilhaft verwendbar ist die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung als Vergussmasse, insbesondere als Vergussmasse für das Verfüllen von Spalten oder Fugen, zu Reparaturzwecken als Belastungsausgleichsmasse oder zum Schutz von elektronischen Bauteilen.

BeispieleVerwendete Substanzen:

Poly bd R45	Polybutadienpolyol, OH-Funktionalität ca. 2.5, mittleres Molekulargewicht ca. 2800 g/mol, OH-Zahl 47.1 mg KOH/g, (Poly bd [®] R-45HTLO von Cray Valley)
PolyTHF 2000	Polytetramethylenoxiddiol, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g (PolyTHF [®] 2000 von BASF)
Kuraray P2010	Polyesterdiol, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g (Kuraray P-2010 von Kuraray)
Krasol 2000	Polybutadiendiol, OH-Funktionalität ca. 1.9, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol, OH-Zahl 50 mg KOH/g, (Krasol [®] LBH P-2000 von Cray Valley)
Caradol	Polypropylenoxiddiol, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g (Caradol [®] ED 56 von Shell)
Desmophen C1200	Polyestercarbonatdiol, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g (Desmophen [®] C 1200 von Bayer Material Science)
Versalink P-1000	p-Aminobenzoessäurediester von Polytetramethylenoxiddiol, mittleres Molekulargewicht ca. 1200 g/mol, Amin-Zahl 95 mg KOH/g (Versalink [®] P-1000 von Air Products)
Versalink P-650	p-Aminobenzoessäurediester von Polytetramethylenoxiddiol, mittleres Molekulargewicht ca. 850 g/mol, Amin-Zahl 120 mg KOH/g (Versalink P-650 von Air Products)
Katalysator	Bismuth(III)-carboxylat (K-Kat [®] XC-C227 von King Industries)
Füllstoff	Mineralischer Füllstoff auf Basis von Calciumcarbonat (Winnofil [®] SPT von Solvay)
Russ	Monarch [®] 120 von Cabot
Polyisocyanat	Modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat enthaltend MDI-Carbodiimid-Addukte, bei Raumtemperatur flüssig, NCO-Gehalt 29.4 Gew.-% (Isonate [®] M 143 von Dow)

Krasol - MDI Prep	Prepolymer aus 82 Gew.-% Krasol® LBH P 2000 (s.o.) und 18 Gew.-% MDI (Lupranat® MI von BASF mit 2,4'- und 4,4'-MDI im Gewichtsverhältnis 1:1)
Krasol - TDI Prep	Prepolymer aus 87 Gew.-% Krasol® LBH P 2000 (s.o.) und 13 Gew.-% TDI (Desmodur® T-80 von Bayer)
C1200 - TDI Prep	Prepolymer aus 85 Gew.-% Desmophen® C1200 (s.o.) und 15 Gew.-% TDI (Desmodur® T-80 von Bayer)
Desmophen - MDI Prep	Prepolymer aus 80 Gew.-% Desmophen® C1200 (s.o.) und 20 Gew.-% MDI (Lupranat® MI von BASF mit 2,4'- und 4,4'-MDI im Gewichtsverhältnis 1:1)

Herstellung von erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzungen:

Für jede Zusammensetzung wurden die in den Tabellen 1, 3 und 5 angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) der ersten Komponente-1 mittels eines Vakuumdissolvers unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer homogenen Paste verarbeitet und aufbewahrt. Ebenso wurden die in den Tabellen 1, 3 und 5 angegebenen Inhaltsstoffe der zweiten Komponente-2 verarbeitet und aufbewahrt. Anschließend wurden die beiden Komponenten mittels eines SpeedMixers® (DAC 150 FV, Hauschild) während 30 Sekunden zu einer homogenen Paste verarbeitet und diese unverzüglich folgendermaßen geprüft:

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurde der Klebstoff in Hantelform gemäß ISO 527, Teil 2, 1B, gebracht und während 24 h bei 23°C und anschließend während 3 h bei 80°C gelagert bzw. ausgehärtet. Nach einer Konditionierungszeit von 24 h wurden das Elastizitätsmodul („**E-Modul**“) die **Zugfestigkeit** und die **Bruchdehnung** der so hergestellten Probekörper gemäß ISO 527 auf einer Zwick Z020 Zugprüfmaschine bei der jeweils in den Tabellen angegebenen Temperatur und einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/ min gemessen.

Zur Messung der **Zugscherfestigkeit** wurden diverse Prüfkörper hergestellt, wobei der Klebstoff jeweils 1 Minute nach Abschluss der Mischzeit zwischen zwei mit Heptan entfetteten KTL-lackierten Stahlblechen (e-coat) oder mit Isopropanol entfetteten Platten aus Polycarbonat (unbeschichtetes Makrolon®) in einer Schichtdicke von 1.6 mm und auf einer überlappenden Klebefläche von 15 x 45 mm aufgebracht wurde. Die Prüfkörper wurden während 24 h bei 23°C und anschließend während 3h bei 80°C gelagert bzw. ausgehärtet. Nach einer Konditionierungszeit von 24h bei 23 °C wurde die Zugscherfestigkeit nach DIN EN 1465 mit einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min, sofern nicht anders angegeben, bestimmt.

Der **T_g**-Wert (Glasübergangstemperatur) wurde bestimmt anhand von DMTA-Messungen an streifenförmigen Proben (Höhe 2-3 mm, Breite 2-3 mm, Länge 8.5 mm), welche während 24 h bei 23°C und anschließend während 3h bei 80°C gelagert bzw. ausgehärtet wurden, mit einem Mettler DMA/SDTA 861e Gerät. Die Messbedingungen waren: Messung im Zugmodus, 10 Hz Anregungsfrequenz und Aufheizrate 5 K/min. Die Proben wurden auf – 70 °C abgekühlt und unter Bestimmung des komplexen Elastizitätsmoduls **E*** [MPa] auf 200 °C erwärmt, wobei ein Maximum in der Kurve für den Verlustwinkel „tan δ“ als T_g-Wert abgelesen wurde.

Bei **Z-1** bis **Z-15** handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele. Bei **Rf.1** bis **Rf.8** handelt es sich um Vergleichsbeispiele. Die in den Tabellen 1, 3 und 5 angegebenen Werte bezeichnen jeweils Gewichtsteile in der Gesamtzusammensetzung.

Beispiele	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Rf.1	Z-5
Komponente-1:						
Poly bd R45	60	60	60	60	70	60
PolyTHF 2000	10	-	-	-	-	-

Desmophen C1200	-	10	-	-	-	-
Kuraray P2010	-	-	10	-	-	-
Versalink P-650	-	-	-	-	-	10
Versalink P-1000	-	-	-	10	-	-
Füllstoff	20	20	20	20	20	20
Russ	10	10	10	10	10	10
Katalysator	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Komponente-2:						
Polyisocyanat	9.0	9.0	9.0	10.1	9.2	11.2
Molverhältnis V1 ¹	5.0	5.0	5.0	3.0	-	2.4

Tabelle 1

¹ Verhältnis der Anzahl OH-Gruppen von Poly bd R45 zur Summe der Anzahl OH- und NH₂-Gruppen aus Poly THF 2000, Kuraray P2010, Desmophen C1200, Versalink P-650 und Versalink P-1000

5

Beispiele	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Rf.1	Z-5
Zugscherfestigkeit [MPa] 1,6mm auf e-coat/e-coat	2.8 ¹ 100CF	2.5 ¹ 100CF	2.9 ¹ 80CF/ 20SCF	3.3 ¹ 100CF	2.5 ¹ 100CF	2.6 ¹ 95CF/ 5SCF
1,6mm auf PC/PC ²	n.b.	2.7 ¹ 90CF/ 10SCF	2.3 ¹ 70CF/ 30SCF	n.b.	1.4 ¹ 90AF/ 10CF	2.0 ¹ 100 SCF
Zugfestigkeit [MPa] 23 °C	3.1	3.8	3.0	3.0	2.6	2.5
Bruchdehnung [%] 23 °C	394	383	299	231	182	169
E-Modul 0.5 bis 5% [MPa] 23 °C	3.8	3.2	3.6	5.0	4.9	5.8
Shore A	58	54	57	65	66	61
1. Tg (°C)	-47	-56	-56	-60	-58	-54
2. Tg (°C)	-	-10	-17	-	-	70
3. Tg (°C)	168	160	160	155	158	-

Tabelle 2 ¹ bestimmt bei 20 mm/min; ² PC steht für Polycarbonat (Makrolon); „n.b.“ steht für „nicht bestimmt“; CF steht für cohesive failure; SCF steht für substrate/cohesive failure; AF steht für adhesive failure.

10

Beispiele	Z-3	Z-6	Z-7	Z-8	Rf.2	Rf.3	Rf.4	Rf.5	Rf.6	Rf.7	Rf.8
Komponente-1:											
Poly bd R45	60	60	63	66.5	45	25	21	-	60	-	45
Krasol 2000	-	-	-		-			60	-	45	-
Kuraray P2010	10	-	7	3.5	25	45	49	10	-	25	-
Caradol	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	25
Füllstoff	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Russ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Katalysator	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Komponente-2:											
Polyisocyanat	9.0	9.0	9.0	8.9	9.4	9.9	10	10.2	8.9	10.2	9.8
Kuraray P2010	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Molverhältnis V1 ¹	5.0	5.0	7.6	16.0	1.5	0.4	0.3	(5.4)	(5.0)	1.6	1.5

Tabelle 3

¹ Verhältnis der Anzahl OH-Gruppen von Poly bd R45 (bzw. Krasol 2000) zur Summe der Anzahl OH- und NH₂-Gruppen aus Poly THF 2000 (bzw. Caradol), Kuraray P2010 und Desmophen C1200

Beispiele	Z-3	Z-6	Z-7	Z-8	Rf.2	Rf.3	Rf.4	Rf.5	Rf.6	Rf.7	Rf.8
Zugscherfestigkeit [MPa] 1.6mm auf e-coat/e-coat ¹	2.9 ¹ 80CF/ 20SCF	2.6 90CF/ 10SCF	2.2 80CF/ 20SCF	2.5 80CF/ 20SCF	1.8 60CF/ 40AF	0.7 100SCF	0.5 100SCF	0.08	2.1 CF95 SCF5	0.04 -	1.05 100SCF
1.6mm auf PC/PC ²	2.3 ¹ 70CF/ 30SCF	2.8 80CF/ 20SCF	2.4 70CF/ 30SCF	2.5 50CF/ 50SCF	2.1 90CF/ 10AF	0.4 100AF	0.3 90AF/ 10SCF	0.06	2.4 50CF/ 50SCF	0.03 -	0.9 95SCF/ 5AF
Zugfestigkeit [MPa] 23 °C	3.0	3.8	3.1	2.6	4.0	4.9	4.0	0.3	2.5	0.4	2.3
Bruchdehnung [%]	299	378	358	288	527	726	736	153	351	238	473
E-Modul 0.5 bis 5% [MPa] 23 °C	3.6	3.1	3.1	3.3	2.7	2.7	2.5	1.5	2.3	0.8	1.6
Shore A	57	53	54	47	52	50	52	28	46	31	39
1. Tg (°C)	-56	-52	-55	-52	-54	-26	-28	-12	-45	-12	-28
2. Tg (°C)	-17	-17	-17	-14	-22	-	-	-	-	-	80
3. Tg (°C)	160	160	160	160	160	145	140	140	160	140	158

Tabelle 4 ¹ bestimmt bei 20 mm/min; ² PC steht für Polycarbonat (Makrolon); CF steht für cohesive failure; SCF steht für substrate/cohesive failure; AF steht für adhesive failure.

Beispiele	Z-3	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-15
Komponente-1:								
Poly bd R45	60	60	60	60	60	60	60	60
Kuraray P2010	10	10	10	10	10	-	-	-
Füllstoff	20	20	20	20	20	20	20	20
Russ	10	10	10	10	10	10	10	10
Katalysator	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Komponente-2:								
Polyisocyanat	9.0	8.2	6.4	8.2	6.5	7.5	7.6	5.9
Krasol - MDI Prep	-	8.2	25.6	-	-	-	-	-
Krasol - TDI Prep	-	-	-	8.3	26	-	-	-
C1200 - TDI Prep	-	-	-	-	-	7.5	-	-
C1200- MDI Prep	-	-	-	-	-	-	7.6	23.6
Molverhältnis V1 ¹	5.0	5.6	6.9	5.7	7.1	7.8	8.3	2.7

Tabelle 5

¹ Verhältnis der Anzahl OH-Gruppen von Poly bd R45 zur Summe der Anzahl OH- und NH₂-Gruppen aus Poly THF 2000, Kuraray P2010, Desmophen C1200 und Versalink P-650 und Versalink P-1000

Beispiele	Z-3	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-15
Zugscherfestigkeit [MPa] 1.6mm auf e-coat/e-coat	2.9 ¹ 80CF/ 20SCF	2.7 100CF	3.3 10CF/ 90SCF	2.9 10CF/ 90SCF	3.1 10CF/ 90SCF	2.9 90CF/ 10SCF	2.7 100CF	3.3 90CF/ 10SCF
1.6mm auf PC/PC ²	2.3 ¹ 70CF/ 30SCF	3.4 100CF	3.4 10CF/ 90SCF	2.9 30CF/ 70SCF	3.2 80CF/ 20SCF	3.1 100CF	3.4 100CF	3.4 90CF/ 10SCF
Zugfestigkeit [MPa] 23 °C	3.0	2.9	3.2	3.0	2.1	3.4	4.0	3.4
Bruchdehnung [%] 23 °C	299	292	327	415	524	295	282	390
E-Modul 0.5 bis 5% [MPa] 23 °C	3.6	3.4	3.1	2.4	3.6	4.1	4.2	2.9
Shore A	57	55	58	51	48	61	59	53
1. Tg (°C)	-56	-47	-47	-40	-38	-53	-52	-53
2. Tg (°C)	-17	-17	-17	-	-	-15	-12	-14
3. Tg (°C)	160	162	162	158	158	160	160	160

Tabelle 6 ¹ bestimmt bei 20 mm/min; ² PC steht für Polycarbonat (Makrolon); CF steht für cohesive failure; SCF steht für substrate/cohesive failure

Der Verlauf des E-Moduls (komplexer Elastizitätsmodul E^* [MPa] in Abhängigkeit von der Temperatur [°C]) für die Zusammensetzungen Rf.1 (♦), Rf. 3 (□), Z-3 (▲), Z-6 (○) und Z-10 (+) ist in Figur 1 wiedergegeben. Daraus ergibt sich, dass die nicht erfindungsgemässen Zusammensetzungen im Temperaturbereich zwischen -20 °C und 120 °C eine verhältnismäßig starke Abhängigkeit des komplexen Elastizitätsmoduls E^* von der Temperatur zeigen (Rf. 3) oder, wie Rf.1, bei diesen Temperaturen zwar eine sehr geringe Abhängigkeit des komplexen Elastizitätsmoduls von der Temperatur haben aber auch nur sehr tiefe Werte für die Elastizitätsmodule aufweisen. Für die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zeigt sich im Vergleich dazu ein mit Rf.1 vergleichbar geringe Abhängigkeit des Moduls E^* von der Temperatur bei um den Faktor 2-3 fach höheren Modulwerten. Im Vergleich zu Rf. 3 werden deutlich höhere Werte für den Modul E^* im Temperaturen oberhalb von 120 °C erhalten.

Rf. 1 zeigt zwar ein fast ideales weich-elastisches Verhalten mit sehr geringer Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E^* von der Temperatur, ist aber als Klebstoff wegen unzureichender Haftungseigenschaften, insbesondere auf Polycarbonat, ungeeignet.

Patentansprüche

- 5 1. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung mit
- einer ersten Komponente, umfassend mindestens ein Polybutadienpolyol **P1** mit einem mittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 2'000 bis 10'000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 4, und
 - 10 – einer zweiten Komponente, umfassend mindestens ein Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens ein Isocyanat-terminiertes Polyurethanpre-polymer,
- wobei die Polyurethanzusammensetzung weiterhin
- mindestens ein hydrophobes Diol **P2** mit einem mittleren Molekularge-
15 wicht M_n im Bereich von 500 bis 5'000 g/mol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polybutadiendiolen, Polyesterdiolen, Polycarbonatdiolen und Polyetherdiolen mit einer mindestens 4 C-Atomen aufweisenden Repetiereinheit und/oder
 - 20 mindestens eine mit Aminogruppen terminierte hydrophobe Verbindung **P3** mit einem mittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 200 bis 2'000 g/mol enthält,
- wobei das Molverhältnis **V1** der Anzahl Hydroxyl-Gruppen aus dem Polybutadienpolyol **P1** zur Anzahl Hydroxyl- und primärer und sekundärer
- 25 Amino-Gruppen aus Diol **P2** und der Verbindung **P3** im Bereich von 2:1 bis 16:1 liegt und wobei das mittlere Molekulargewicht M_n mittels Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird.
- 30 2. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polybutadienpolyol **P1** eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 2.1 bis 2.9 aufweist.

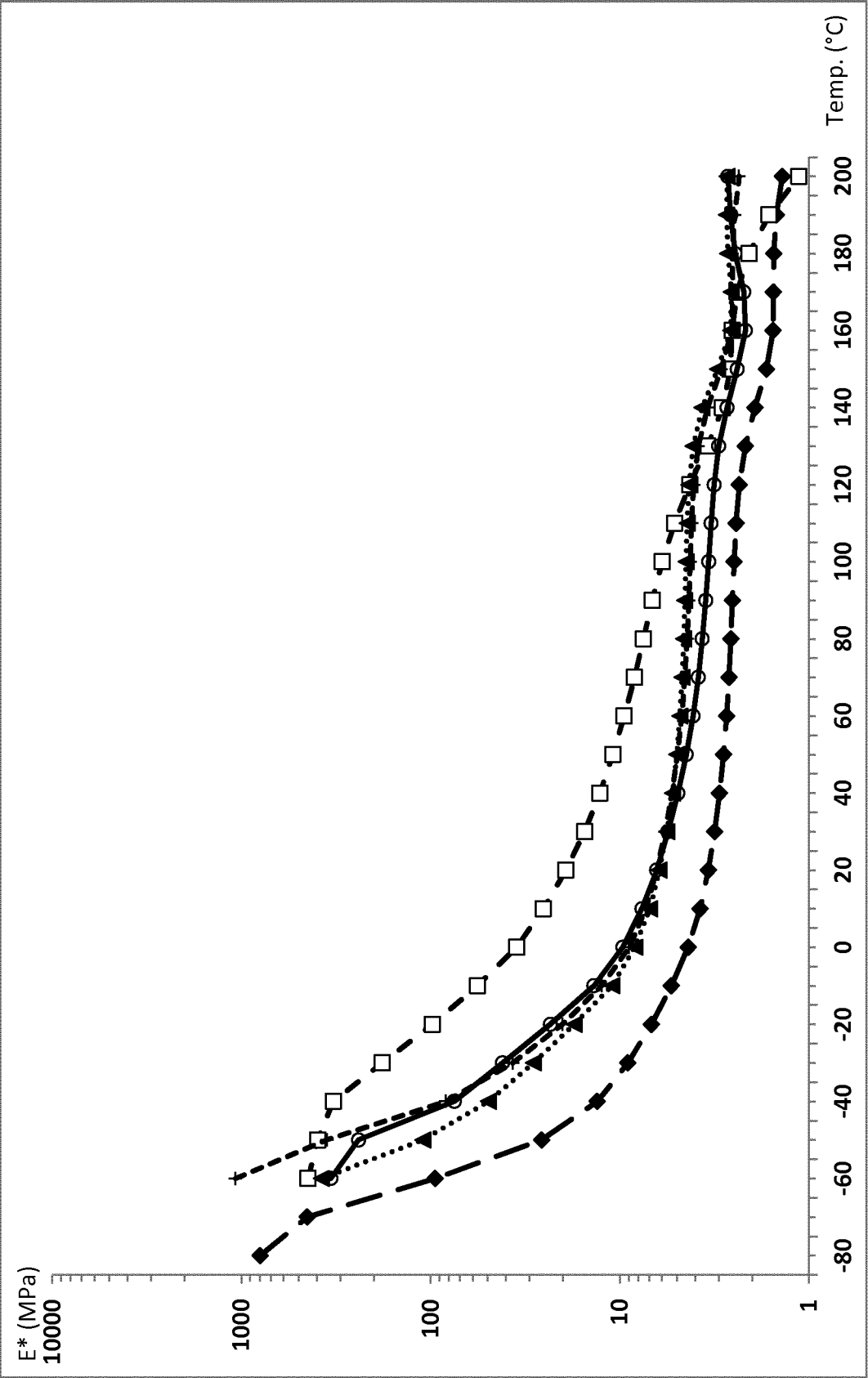
3. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Diol **P2** in Form eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diols, bevorzugt ein Polytetramethylenoxid-diol oder ein Polycarbonatdiol basierend auf 3-Methyl-1,5-pentandiol und 1,6-Hexandiol, oder ein Polyestercarbonatdiol basierend auf 1,6-Hexandiol und ϵ -Caprolacton oder ein Polyesterdiol basierend auf 3-Methyl-1,5-pentandiol und Adipinsäure oder Sebacinsäure, enthält.
4. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Diol **P2** ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 2'000 g/mol aufweist.
5. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **P3** ein p-Aminobenzoessäurediester von einem Polytetramethylenoxiddiol ist.
6. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat 4,4'- oder 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein beliebiges Gemisch dieser Isomeren (MDI), oder eine Mischung aus MDI und MDI-Homologen (polymeres MDI oder PMDI), oder eine Mischung aus MDI und davon abgeleiteten Oligomeren, Polymeren oder Derivaten ist.
7. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das dem Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymer zugrundeliegende monomere Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4,4'- oder 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein beliebiges Gemisch dieser Isomeren (MDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder beliebige Gemische dieser Isomeren (TDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) und 1,6-Hexamethylenendiisocyanat (HDI).

8. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin mindestens einen Katalysator, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bismuth(III)-Verbindungen, Zn(II)-Verbindungen und Zirkonium(IV)-Verbindungen, enthält.
9. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Bismuth(III)-carboxylat, ein Zn(II)-carboxylat, ein Bismuth(III)-1,3-ketoacetat, ein Zirkonium(IV)-1,3-ketoacetat, ein Bismuth(III)-oxinat, ein Bismuth(III)-1,3-ketoamidat, ein Zirkonium(IV)-1,3-ketoamidat, ein Zirkonium(IV)-diketonat, oder eine Mischung davon ist.
10. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin mindestens einen Füllstoff enthält.
11. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin mindestens einen Haftvermittler, bevorzugt mindestens ein Organoalkoxysilan, enthält.
12. Zweikomponentige Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an Weichmachern von weniger als 1 Gew.-% aufweist.
13. Verfahren zum Verkleben von einem ersten Substrat mit einem zweiten Substrat, welches die Schritte umfasst:
- Mischen der ersten und zweiten Komponente der Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12,
 - Applizieren der vermischten Polyurethanzusammensetzung auf mindestens eine der zu verklebenden Substratoberflächen, und
 - Fügen der beiden Substrate innerhalb der Offenzeit der vermischten Polyurethanzusammensetzung.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eines oder beide Substrate ein Metall, eine Keramik, ein glasfaserverstärkter Kunststoff, ein kohlefaserverstärkter Kunststoff oder ein Polymersubstrat mit geringer Oberflächenenergie wie ein Polyolefin-, Polymethylmethacrylat- oder Polycarbonat-Substrat ist.

15. Verwendung einer zweikomponentigen Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Klebstoff oder Dichtstoff, wobei die beiden Komponenten vermischt werden und die vermischte Zusammensetzung auf mindestens ein Substrat aufgebracht und anschließend, gegebenenfalls nach In-Kontaktbringen mit einem weiteren Substrat innerhalb der Offenzeit, aushärtet.

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/69 C09J175/04 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/76
C08G18/10 C08G18/22 C08G18/42 C08G18/44 C08G18/79
C09D175/14

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)

C08G C09J C09D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2006/247370 A1 (FRYE ROBERT L [US] ET AL) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraphs [0076] - [0077]; claim 1; example 34 paragraphs [0020], [0053] paragraph [0076] paragraph [0053] - paragraph [0056]; claims 13, 17 -----	1,2,4, 8-15 3
X Y	EP 1 279 687 A2 (SARTOMER TECHNOLOGY CO INC [US]) 29 January 2003 (2003-01-29) examples 5, 8, 11; tables A-C, 2-4 paragraph [0019]; claims 13, 17 paragraph [0040] - paragraph [0042] ----- -/-	1,2,4,6, 7,9, 12-15 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2016

Date of mailing of the international search report

28/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Sütterlin, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067766

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000 290630 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 17 October 2000 (2000-10-17) claims 1-8; example 1 -----	3
A	US 2005/087290 A1 (HEROLD JULIUS [DE] ET AL) 28 April 2005 (2005-04-28) paragraph [0019]; claim 10; example 1 -----	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067766

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006247370	A1	02-11-2006	AU 2006242705 A1 09-11-2006 BR PI0608331 A2 29-12-2009 CA 2605264 A1 09-11-2006 EP 1874840 A1 09-01-2008 JP 4988709 B2 01-08-2012 JP 2008539305 A 13-11-2008 KR 20080013957 A 13-02-2008 US 2006247370 A1 02-11-2006 WO 2006118766 A1 09-11-2006
EP 1279687	A2	29-01-2003	EP 1279687 A2 29-01-2003 US 2003149179 A1 07-08-2003 US 2004122176 A1 24-06-2004 WO 03010209 A1 06-02-2003
JP 2000290630	A	17-10-2000	JP 3532787 B2 31-05-2004 JP 2000290630 A 17-10-2000
US 2005087290	A1	28-04-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/69 C08G18/10 C09D175/14	C09J175/04 C08G18/22
	C08G18/48 C08G18/42	C08G18/50 C08G18/44
		C08G18/76 C08G18/79
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J C09D		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/247370 A1 (FRYE ROBERT L [US] ET AL) 2. November 2006 (2006-11-02)	1,2,4,8-15
Y	Absätze [0076] - [0077]; Anspruch 1; Beispiel 34 Absätze [0020], [0053] Absatz [0076] Absatz [0053] - Absatz [0056]; Ansprüche 13, 17	3
X	EP 1 279 687 A2 (SARTOMER TECHNOLOGY CO INC [US]) 29. Januar 2003 (2003-01-29)	1,2,4,6,7,9,12-15
Y	Beispiele 5, 8, 11; Tabellen A-C, 2-4 Absatz [0019]; Ansprüche 13, 17 Absatz [0040] - Absatz [0042]	3
	----- -/-	
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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
18. Oktober 2016		28/10/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Sütterlin, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP 2000 290630 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Ansprüche 1-8; Beispiel 1 -----	3
A	US 2005/087290 A1 (HEROLD JULIUS [DE] ET AL) 28. April 2005 (2005-04-28) Absatz [0019]; Anspruch 10; Beispiel 1 -----	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067766

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006247370	A1	02-11-2006	AU	2006242705 A1	09-11-2006
			BR	PI0608331 A2	29-12-2009
			CA	2605264 A1	09-11-2006
			EP	1874840 A1	09-01-2008
			JP	4988709 B2	01-08-2012
			JP	2008539305 A	13-11-2008
			KR	20080013957 A	13-02-2008
			US	2006247370 A1	02-11-2006
			WO	2006118766 A1	09-11-2006
EP 1279687	A2	29-01-2003	EP	1279687 A2	29-01-2003
			US	2003149179 A1	07-08-2003
			US	2004122176 A1	24-06-2004
			WO	03010209 A1	06-02-2003
JP 2000290630	A	17-10-2000	JP	3532787 B2	31-05-2004
			JP	2000290630 A	17-10-2000
US 2005087290	A1	28-04-2005	KEINE		