

(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
22. November 2018 (22.11.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/210568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/69 (2006.01) *C08G 18/36* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/061245

(22) Internationales Anmeldedatum:
03. Mai 2018 (03.05.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 208 511.8
19. Mai 2017 (19.05.2017) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Hen-
kelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: SCHLINGLOFF, Nicole; Drängenburgerstra-
ße 43, 40593 Düsseldorf (DE). ENGELS, Thomas; Pas-
tor-Dörr-Ring 32, 40589 Düsseldorf (DE). VERBOCKET,
Kim; Engelblecker Strasse 318, 41066 Mönchengladbach
(DE). ZÖLLER, Thomas; Nottebaumskamp 11, 45276 Es-
sen (DE).

(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, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, 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, RS, SE, SI,

(54) Title: POLYURETHANE-BASED BINDER SYSTEM

(54) Bezeichnung: POLYURETHAN-BASIERTES BINDEMittel-SYSTEM

(57) Abstract: The present invention relates to a binder system, containing a special polyol mixture as a resin component, said polyol mixture containing at least one polyester based on a fatty acid dimer, a fatty acid trimer or the alcohols derived therefrom, and at least one polyisocyanate as a resin component and/or a NCO-terminated polyurethane prepolymer. The invention also relates to the use of the binder system as an adhesive/sealing material, in particular as an adhesive for gluing various substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bindemittel-System, das als Harzkomponente ein spezielle Polyolmischung, die mindestens einen auf einem Fettsäuredimer, -trimer oder den davon abgeleiteten Alkoholen basierenden Polyester, und als Härterkomponente mindestens ein Polyisocyanat und/oder ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer enthält, sowie die Verwendung des Bindemittel-Systems als Kleb-/Dichtstoff, insbesondere als Klebstoff zur Verklebung unterschiedlicher Substrate.



WO 2018/210568 A1

„Polyurethan-basiertes Bindemittel-System“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bindemittel-System, das als Harzkomponente eine spezielle Polyolmischung, die mindestens einen auf einem Fettsäuredimer, -trimer oder den davon abgeleiteten Alkoholen basierenden Polyester, und als Härterkomponente mindestens ein Polyisocyanat und/oder ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer enthält, sowie die Verwendung des Bindemittel-Systems als Kleb-/Dichtstoff, insbesondere als Klebstoff zur Verklebung unterschiedlicher Substrate.

Zwei-Komponenten-Bindemittel-Systeme, insbesondere auf Basis von Polyolen und NCO-terminierten Verbindungen, sind seit langem Stand der Technik. Sie werden beispielsweise im Bereich der metallverarbeitenden Industrie, der Fahrzeugindustrie, der Elektroindustrie, der Verpackungsindustrie oder der Bauindustrie als Kleb-, Dicht-, Füllstoffe oder Vergußmassen (Casting) eingesetzt.

In vielen Industrien, wie zum Beispiel der Fahrzeugindustrie, nimmt der Anteil von Produkten, die in Leichtbauweise hergestellt werden, beispielsweise um Emissionsziele zu erreichen, weiter zu. Aufgrund des Einsatzes vieler verschiedener Materialien in diesen Bereichen, existiert die Herausforderung, solche verschiedenartigen Materialien effektiv miteinander zu verkleben. Dafür sind Klebstoffe erforderlich, die neben einer hohen Festigkeit (Zugfestigkeit) auch eine hohe Elongation bereitstellen, um den unterschiedlichen Eigenschaften der Substrate Rechnung zu tragen. Es besteht daher Bedarf an Klebstoffen, die neben einer hohen Festigkeit auch eine hohe Flexibilität bereitstellen und daher die effiziente Verklebung verschiedener Substrate bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur erlauben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Bindemittel-System zur Verfügung zu stellen, das diese Vorgaben erfüllt und sowohl hohe Zugfestigkeiten als auch hohe Flexibilitäten liefert.

Die Erfinder haben überraschenderweise gefunden, dass sich diese Aufgabe durch ein Bindemittel-System lösen lässt, das eine spezielle Polyolmischung als Harzkomponente und ein Polyisocyanat als Härter verwendet.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung daher ein Bindemittel-System enthaltend

- (i) eine Harzkomponente enthaltend
 - (a) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines Polyesterpolyols, welches auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon

abgeleiteten Diolen oder Triolen basiert, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;

(b) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines von (a) unterschiedlichen Polyesterpolyols mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;

(c) optional ein von (a) und (b) unterschiedliches aliphatisches, OH-terminiertes Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 20.000 g/mol; und

(d) optional einen monomeren Kettenverlängerer mit mindestens 2 NCO-reaktiven Gruppen;

- (ii) eine Härterkomponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat, und/oder mindestens ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung richtet sich auf die Verwendung des hierin beschriebenen Bindemittel-Systems in Klebstoffformulierungen, insbesondere als Zweikomponenten-Klebstoff, zur Herstellung von Klebeverbindungen zwischen Substraten, wobei die Substrate insbesondere unterschiedliche Substrate sind, beispielsweise ausgewählt aus Holz, Kunststoff oder Metall.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung eines Kleb-/Dichtstoffes unter Verwendung des hierin beschriebenen Bindemittel-Systems. Dabei wird die Harzkomponente mit der Härterkomponente in einem (molaren) Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 5:1 bis 1:1 gemischt.

(a) In noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch Polymerzusammensetzungen, die erhältlich sind durch Reaktion einer Harzkomponente enthaltend mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines Polyesterpolyols, welches auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon abgeleiteten Diolen oder Triolen basiert, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;

(b) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines von (a) unterschiedlichen Polyesterpolyols mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;

(c) optional ein von (a) und (b) unterschiedliches aliphatisches, OH-terminiertes Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 20.000 g/mol; und

(d) optional einen monomeren Kettenverlängerer mit mindestens 2 NCO-reaktiven Gruppen;

mit einer Härterkomponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat.

Die im vorliegenden Text angegebenen Molekulargewichte beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w). Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nicht anders angegeben ist, auf Werte, wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. „Mindestens ein Polyol“ bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Polyol, d.h. dass eine Art von Polyol oder eine Mischung mehrerer verschiedener Polyole verwendet werden kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

„Ungefähr“ oder „ca.“, wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet bezieht sich auf den Zahlenwert ± 10 %, vorzugsweise ± 5 %.

Die Harzkomponente des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems umfasst mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines Polyesterpolyols (a), welches auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon abgeleiteten Diolen oder Triolen basiert, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol. Dieses Polyesterpolyol (a) ist vorzugsweise ein Diol oder Triol, besonders bevorzugt ein Diol.

Der Ausdruck „Fettsäuredimer oder -trimer“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf das dimerisierte Produkt der Reaktion von zwei oder mehr einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Derartige Fettsäuredimere sind im Stand der Technik gut bekannt und existieren typischerweise als Mischungen. Sie enthalten oftmals einen Anteil an trimeren und monomeren Fettsäuren, wobei letzterer relativ gering ist. Üblich sind Anteile von 0 bis 20 Mol-% Fettsäuretrimer. Solche Fettsäuredimere sowie daraus abgeleitete Polyester werden beispielsweise in GB 2203425 A beschrieben. Die davon abgeleiteten Diole oder Triole sind durch die Reduktion der Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen erhältlich. Besonders bevorzugt sind Dimere von C18-Fettsäuren, d.h. Fettsäuredimere mit 36 C-Atomen. Diese sind beispielsweise erhältlich durch Dimerisierung von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen daraus.

Die Polyesterpolyole (a) sind erhältlich durch Reaktion (Polykondensation) der oben beschriebenen Fettsäuredimere oder -trimere mit Polyolen, insbesondere Diolen, insbesondere aliphatischen C2-6 Diolen (wie unten im Kontext mit Polyester (b) beschrieben) oder Polyetherdiolen (wie unten beschrieben), sowie weiteren Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen oder aromatischen C4-12 Dicarbonsäuren (wie unten im Kontext mit Polyester (b) beschrieben). Die zusätzlichen Dicarbonsäuren können dabei in einem molaren Verhältnis zu den Fettsäuredimeren von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 1:8 bis 8:1, vorzugsweise 1:1 bis 8:1 eingesetzt werden.

Alternativ können auch die von den Fettsäuredimeren/-trimeren abgeleiteten Alkohole mit den oben genannten Dicarbonsäuren und weiterhin auch den Diolen umgesetzt werden.

Die so erhaltenen Polyesterpolyole (a) haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) im Bereich von 1000 bis 4000 g/mol, insbesondere 1500 bis 3000 g/mol.

Geeignete Polyesterpolyole (a) auf Basis von C36-Fettsäuredimeren sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Priplast® (Croda International PLC) erhältlich, insbesondere als Priplast® 1838 LQ.

Die Polyesterpolyole (a) sind in der Harzkomponente in Mengen von mindestens 10 Gew.-% bis zu 90 Gew.-% enthalten, vorzugsweise bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente. Die Untergrenze liegt vorzugsweise bei 15 Gew.-%, bevorzugter 20 Gew.-%, noch bevorzugter 25 Gew.-%. Typische Einsatzmengen sind 15-45 Gew.-%.

Geeignete Polyesterpolyole (b) sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuss an Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder Gemischen aus Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Polyesterpolyole (b) umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, bevorzugt difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, bevorzugt difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit bevorzugt 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid,

Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Die genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Generell sind C4-12 Dicarbonsäuren, also Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, und hierbei insbesondere Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Dodekandisäure und deren Gemische, besonders geeignet.

Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,2,4-Butantriol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol. Generell sind C2-6 Diole, also Diole mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt.

Aus Lactonen, beispielsweise auf Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt, oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, insbesondere solche erhältlich durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, oder Trimethylolpropan mit Caprolacton, können ebenfalls als Polyesterpolyole (b) eingesetzt werden.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft als Polyesterpolyol (b) verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäureenthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyesterpolyole (b) Polycarbonatpolyole eingesetzt. Diese können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,12-Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen dieser Diole, wobei insbesondere 1,6-Hexandiol und 1,12-Dodekandiol bevorzugt sind, mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonaten, oder Phosgen, erhalten werden. Der Begriff „Polyesterpolyol“, wie hierin verwendet, schließt daher Polycarbonatpolyole ein.

Das Polyesterpolyol (b) enthält aber als Säure- oder Alkoholbestandteil nicht die Fettsäuredimere oder -trimere bzw. die davon abgeleiteten Alkohole, die die Basis des Polyesters (a) bilden. Es ist

somit erfindungsgemäß ausgeschlossen, dass das Polyesterpolyol (b) unter die Definition des Polyesterpolyols (a) fällt und umgekehrt.

Die Polyesterpolyole (b) haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von 1000 bis 4000 g/mol, insbesondere 1500 bis 3000 g/mol.

Die Polyesterpolyole (b) sind in der Harzkomponente in Mengen von mindestens 10 Gew.-% bis zu 90 Gew.-% enthalten, vorzugsweise bis 60 Gew.-%, noch bevorzugter bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente. Die Untergrenze liegt vorzugsweise bei 15 Gew.-%. Typische Einsatzmengen sind ungefähr 15-40 Gew.-%.

Die Harzkomponente kann über die genannten Polyester (a) und (b) hinaus weitere Polyole enthalten. Hierbei sind insbesondere aliphatische, OH-terminierte Polymere (c) zu nennen.

Bei diesen kann es sich beispielsweise um Polyetherpolyole, vorzugsweise aber um olefinische Polymere oder Synthesekautschuke mit Hydroxyl-Endgruppen handeln.

Polyetherpolyole können aus einer Vielzahl von Alkoholen hergestellt werden, die eine oder mehrere, primäre oder sekundäre Alkoholgruppen enthalten. Als Starter für die Herstellung der keine tertiären Aminogruppen enthaltenden Polyether können beispielsweise folgende Verbindungen oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden: Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Butandiol, Butantriol, Trimethyloethan, Pentaerythrit, Hexandiol, 3-Hydroxyphenol, Hexantriol, Trimethylolpropan, Oktandiol, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, Bis(4-hydroxyphenyl)dimethylmethan und Sorbit. Bevorzugt werden Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan eingesetzt, besonders bevorzugt Ethylenglykol und Propylenglykol, und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Propylenglykol eingesetzt.

Als cyclische Ether zur Herstellung von vorstehend beschriebenen Polyethern kommen Alkylenoxide wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid oder Tetrahydrofuran oder Gemische aus diesen Alkylenoxiden in Betracht. Bevorzugt werden Propylenoxid, Ethylenoxid oder Tetrahydrofuran oder Gemische aus diesen verwendet. Besonders bevorzugt wird Propylenoxid oder Ethylenoxid oder Gemische aus diesen verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Propylenoxid verwendet.

OH-terminierte Polyolefine oder Synthesekautschuke sind insbesondere solche auf Basis von Polybutadien, Polyisopren, Polybutylen oder Polypropylen, insbesondere (hydriertes) Polybutadien. Letztgenannte sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Krasol® von Cray Valley erhältlich, wobei hierbei Krasol® HLBH P-2000 und P-3000 besonders bevorzugt sind.

Die aliphatischen, OH-terminierte Polymeren (c) haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von 1000 bis 4000 g/mol, insbesondere 2000 bis 3500 g/mol.

Die aliphatischen, OH-terminierte Polymere (c) sind in der Harzkomponente optional in Mengen bis zu 40 Gew.-% enthalten, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, noch bevorzugter bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente. Die Untergrenze liegt vorzugsweise bei 5 Gew.-%. Typische Einsatzmengen sind etwa 5-20 Gew.-%.

Die aliphatischen, OH-terminierten Polymere (c) umfassen keine Polyester, d.h. es ist erfindungsgemäß ausgeschlossen, dass die Polyesterpolyole (a) und (b) unter die Definition des Polymers (c) fallen und umgekehrt.

Schließlich kann die Harzkomponente auch noch einen Kettenverlängerer (d) mit mindestens zwei NCO-reaktiven Gruppen enthalten. Dabei sind insbesondere monomere Diole, insbesondere monomere aliphatische Diole bevorzugt. Beispiele für geeignete Verbindungen sind C2 bis C20 Diole, insbesondere C6 bis C12 Diole, wie beispielsweise 1,9-Nonandiol.

Die Kettenverlängerer sind in der Harzkomponente in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-% enthalten.

Die Härterkomponente enthält mindestens ein Polyisocyanat und/oder mindestens ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer.

Geeignete Polyisocyanate sind aliphatische, aromatische und/oder alicyclische Isocyanate mit zwei oder mehr, bevorzugt zwei bis höchstens etwa vier, Isocyanatgruppen. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung monomere Polyisocyanate, insbesondere monomere Diisocyanate, eingesetzt. Beispiele für geeignete monomere Polyisocyanate sind: 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2', 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H12MDI), Allophanate des MDI, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Di-isocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanato-ethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat-3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenylendiisocyanat oder schwefelhaltige Polyisocyanate.

Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethyldiisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid.

Weitere einsetzbare Diisocyanate sind beispielsweise Trimethylhexamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäurediisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 2,3,3-Trimethyl-hexamethylen, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinesterdiisocyanat.

Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind Polyisocyanate, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen entstehen.

Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI, TDI oder IPDI besonders bevorzugt sind.

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Ebenfalls zum Einsatz geeignet sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das polymere MDI, wie es bei der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist.

Die eingesetzten Polyisocyanate sind insbesondere aromatische Polyisocyanate, besonders bevorzugt aromatische Diisocyanate. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden daher als Polyisocyanate monomere Polyisocyanate aus der Gruppe 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2', 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), Trimerisierungsprodukte der Isocyanate MDI oder TDI; sowie Gemische daraus, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Methylendiphenyldiisocyanate (MDI), wie 4,4-Methylendiphenyldiisocyanat, 2,4-Methylendiphenyldiisocyanat oder 2,2-Methylendiphenyldiisocyanat bzw. Mischungen davon.

Die Isocyanat (NCO)-terminierten PU-Präpolymere, die in der Härterkomponente anstelle oder zusätzlich zu den Polyisocyanaten enthalten sein können, werden durch Umsetzen eines Polyol oder einer Polyolmischung mit einem stöchiometrischen Überschuss von Polyisocyanat erhalten. Die bei der Herstellung des Präpolymers eingesetzten Polyole können alle üblicherweise für die Polyurethansynthese eingesetzten Polyole, beispielsweise monomere Polyole, Polyesterpolyole

einschließlich der Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesteretherpolyole, oder Mischungen von zwei oder mehr der genannten sein.

Die Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, und monomeren Polyole können die bereits oben im Kontext mit den Bestandteilen der Harzkomponente beschriebenen Verbindungen sein.

Das Molekulargewicht der zur Synthese des Präpolymers verwendeten Polyole liegt vorzugsweise im Bereich bis 20.000 g/mol, insbesondere bis 10.000 g/mol. Die nominelle Funktionalität kann 2, 3 oder 4 betragen, vorzugsweise 2 oder 3. Die durchschnittliche Funktionalität liegt demnach vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4, 2 bis 3 oder bei 2-2,5.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden als Polyole für die Herstellung der NCO-terminierten Präpolymere Polyesterpolyole, insbesondere solche die durch Kondensation von Adipinsäure und/oder Isophthalsäure mit Diethylenglykol und/oder 1,2-Propylenglykol erhältlich sind, optional in Kombination mit 1,2-Propylenglykol, verwendet.

Für die Herstellung der Präpolymere geeignete Polyisocyanate sind die bereits oben beschriebenen.

Das mindestens eine NCO-terminierte PU-Präpolymer ist vorzugsweise ein aromatisches Isocyanat-terminiertes, noch bevorzugter MDI-terminiertes Polyurethan-Präpolymer aus einem oder mehreren Polyetherpolyol(en), insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Copolymeren davon, und einem aromatischen Diisocyanat, wie MDI.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind NCO-terminierte Präpolymere mit einem Polyether-Polymerrückgrat, insbesondere solche aus einem Polyetherpolyol aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

Der stöchiometrische Überschuss von Polyisocyanat bei der Synthese der Präpolymeren kann bezogen auf das molare Verhältnis von NCO- zu OH-Gruppen 2 bis 25, vorzugsweise 4 bis 10 oder 11 bis 25 betragen. Derartig hohe Überschüsse werden insbesondere dann eingesetzt, wenn das erhaltene Präpolymer zusammen mit dem nicht umgesetzten Polyisocyanat als Härter eingesetzt wird. In solchen Fällen ist der Härter eine Mischung aus NCO-terminiertem Präpolymer und monomeren Polyisocyanaten.

Die entsprechenden Präpolymere weisen üblicherweise einen NCO-Gehalt von 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 19, noch bevorzugter 13-18, am bevorzugtesten 12-17 Gew.-% auf und haben eine nominelle mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 3, vorzugsweise 2 bis 2,7, bevorzugter 2 bis 2,4, am bevorzugtesten 2 bis 2,2.

Aufgrund des eingesetzten Überschusses an Isocyanat, enthalten die NCO-terminierten PU-Präpolymere, wie bereits oben erwähnt, üblicherweise gewisse Mengen an Isocyanat-Monomeren, d.h. insbesondere aromatischen Polyisocyanat-Monomeren, wie beispielsweise MDI. Die Menge kann hierbei üblicherweise 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten NCO-Gehalt, betragen.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des Präpolymers liegt üblicherweise im Bereich von 1500 g/mol bis 100.000 g/mol, insbesondere bevorzugt von 2.000 g/mol bis 50.000 g/mol.

Die Herstellung der NCO-terminierten Präpolymere ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt beispielsweise derart, dass die bei Reaktionstemperaturen flüssigen Polyole mit einem Überschuss der Polyisocyanate vermischt werden und die resultierende Mischung bis zum Erhalt eines konstanten NCO-Wertes gerührt wird. Als Reaktionstemperatur werden Temperaturen im Bereich von 40°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 140°C gewählt.

Die Härterkomponente enthält vorzugsweise bis zu 100 Gew.-% der Polyisocyanate, typischerweise 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Härterkomponente. Ganz besonders bevorzugt sind hier aromatische Diisocyanate, wie MDI. In verschiedenen Ausführungsformen kann der Härter aber auch eine Kombination aus mindestens einem Polyisocyanat, vorzugsweise einem aromatischen Diisocyanat, wie MDI, mit mindestens einem NCO-terminierten Präpolymer enthalten. In solchen Ausführungsformen kann das Präpolymer bis zu 90 Gew.-% des Härters, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% ausmachen, wobei der Rest das mindestens eine Polyisocyanat sein kann, welches in Mengen von mindestens 10, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% eingesetzt wird.

Das hierin beschriebene Bindemittel-System kann in verschiedenen Ausführungsformen ferner mindestens einen Katalysator enthalten, insbesondere ausgewählt aus Metallkatalysatoren auf Basis von Sn oder Ti oder Aminkatalysatoren. Geeignete Katalysatoren sind im Stand der Technik bekannt. In bevorzugten Ausführungsformen enthält das Bindemittel-System einen Zinn-basierten Katalysator, insbesondere eine Organozinn-Katalysator wie DBTL (Dibutylzinndilaurat).

Das hierin beschriebene Bindemittel-System eignet sich insbesondere als Kleb/Dichtstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Kleb-/Dichtstoffes unter Verwendung des hierin beschriebenen Bindemittel-Systems, wobei man die Harzkomponente mit der Härterkomponente in geeigneten Volumenverhältnissen, typischerweise 10:1 bis 1:1, insbesondere 5:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 2:1 und 1:1 mischt. Dabei ist das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen zu NCO-reaktiven (insbesondere OH) Gruppen von 10:1 bis 1:1, bevorzugt 7:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 5:1 bis 1:1 weiter bevorzugt von 3:1 bis 1:1 und insbesondere von 2:1 bis 1:1. Der NCO Index beträgt vorzugsweise 0,9-2,0, insbesondere 1,0-1,5.

Der so erhältliche Kleb-/Dichtstoff hat in verschiedenen Ausführungsformen nach der Mischung der beiden Komponenten und 7 Tagen Inkubation bei Normalbedingungen (23°C, 50% rel. Luftfeuchte, 1013 mbar) eine Zugfestigkeit von >7 MPa, typischerweise 7 bis 25 MPa und eine Dehnung von >80 bis 600 %.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen Verfahrens erfolgt die Reaktion zwischen Harz- und Härterkomponente in Gegenwart eines Lösemittels. Als Lösemittel sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannte Lösemittel verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan, Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel. In bevorzugten Ausführungsformen wird allerdings kein Lösemittel eingesetzt.

Das hierin beschriebene Bindemittel-System eignet sich als Zweikomponenten-Klebstoff zum Verkleben und Dichten der unterschiedlichsten Substrate. Zu diesen Substraten zählen beispielsweise Holz, Metall, Glas, Pflanzenfasern, Stein, Papier, Cellulosehydrat, Kunststoffe wie ABS, Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylacetatolefinen, Polyamide sowie kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe. Als Metalle sind beispielsweise Aluminium, Stahl und Eisen von Bedeutung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das hierin beschriebene Bindemittel-System als lösemittelfreier Klebstoff verwendet.

Das hierin beschriebene Bindemittel-System kann mit allen gängigen Auftragsverfahren auf die zu verklebenden Substrate aufgebracht werden, beispielsweise durch Raupendosierung, Sprühen, Rakeln, 3-4-Walzenauftragswerke im Falle der Anwendung eines lösemittelfreien Bindemittel-Systems oder 2 Walzenauftragswerke im Falle der Anwendung eines lösemittelhaltigen Bindemittel-Systems.

Das hierin beschriebene Bindemittel-System kann übliche Additive, wie Weichmacher, Trocknungsmittel, Füllstoffe, Silane, Antioxidantien, UV-Stabilisierungsmittel und Alterungsschutzmittel sowie Kombinationen davon enthalten. Diese können sowohl der Harzkomponente als auch der Härterkomponente zugesetzt werden.

Bevorzugt einsetzbare Weichmacher sind Phthalsäureester, beispielsweise Dioctylphthalat, Ditridecylphthalat und Butylbenzylphthalat, Phosphorsäureester, beispielsweise Tricresylphosphat, Adipate, beispielsweise Dioctyladipat, oder Benzoate, beispielsweise Propylenglykoldibenzoat.

Amino-, Epoxy-, oder Mercaptosilane, insbesondere gamma-Glycidyloxypropyl- oder gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, dienen vor allem der Verbesserung der Haftung auf Glas, Metallen etc.

Dem hierin beschriebenen Bindemittel-System können ferner anorganische Füllstoffe wie Ruß, Calciumcarbonat, Titandioxid und dergleichen zugesetzt werden. Als weitere anorganische Füllstoffe finden vorzugsweise hochdisperse Kieselsäuren, vor allem pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren Verwendung, welche thixotropierend wirken und deren thixotropierende Eigenschaften in den hierin beschriebenen Bindemittel-Systemen auch nach längerer Lagerung erhalten bleiben. Als Trocknungsmittel können beispielsweise Zeolithe eingesetzt werden.

Die hierin beschriebenen Bindemittel-Systeme können in Klebstoffformulierungen zur Herstellung von Klebeverbindungen zwischen Substraten verwendet werden. Dabei können die Substrate aus den bereits oben genannten ausgewählt werden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch Polymerzusammensetzungen, die erhältlich sind durch Reaktion einer wie hierin beschriebenen Harzkomponente mit einer wie hierin beschriebenen Härterkomponente, die mindestens ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat enthält. In verschiedenen Ausführungsformen wird ein Überschuss an Härter bezogen auf das molare Verhältnis von NCO- zu NCO-reaktiven (OH) Gruppen eingesetzt. Auf diese Weise lassen sich NCO-terminierte Präpolymere erhalten. Diese können dann als Härter, entweder allein oder in Kombination mit (monomeren) Polyisocyanaten, in den hierin beschriebenen Bindemittelsystemen eingesetzt werden, wobei die Harzkomponente unverändert bleibt. Alternativ können diese so erhältlichen NCO-terminierten Präpolymere, die die Polyesterpolyole (a), welche auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon abgeleiteten Diolen oder Triolen basieren, im Rückgrat enthalten, aber auch in Kombination mit im Stand der Technik bekannten Harzkomponenten auf Polyolbasis eingesetzt werden. Ebenfalls vorstellbar ist der Einsatz als Harz im Kombination mit einem Härter der Verbindungen mit NCO-reaktiven Gruppen enthält, wie beispielsweise Polyole oder Polyamine. Derartige Ausführungsformen sind dem Fachmann bekannt. Es ist beabsichtigt, dass derartige Bindemittelsysteme ebenfalls von der Erfindung erfasst werden.

Alle hierin im Zusammenhang mit dem Bindemittel-System offenbarten Ausführungsformen sind auch auf die beschriebenen Verwendungen und Verfahren sowie die Polymerzusammensetzungen und Bindemittel-Systeme, die diese enthalten, anwendbar und umgekehrt. Nachfolgend soll die

Erfindung an einigen exemplarischen Beispielen näher erläutert werden. Dabei sind die angegebenen Mengen Gewichtsprozent, falls nicht anders angegeben.

Beispiele*Beispiel 1:***Tabelle 1. Harzkomponente**

	Mw (g/mol)	OH-Funktionalität	OH-Zahl	Menge (Gew.-%)
Priplast 1838 LQ (C36-Fettsäuredimer-basierter Polyester)	2000	2	56	41,46
Krasol HLBH P-3000 (OH-terminiertes hydriertes Polybutadien)	3100	1,9	31	21,00
Desmophen C1200 (Polycarbonatpolyol)	1000	1,7	56	20,46
Nonandiol-1,9	160	2	700	10,05
DBTL (Zinn-Katalysator)				0,03
Sylosiv A3 (Zeolith)				5,00
Aerosil R202 (pyrogene Kieselsäure)				2,00

Als Härterkomponente wurde eine Mischung von 2,4-/4,4-MDI (Desmodur CD; 94 Gew.-%) und Aerosil R202 (6 Gew.-%) mit einem NCO-Gehalt von 27,8 % eingesetzt.

Harz- und Härterkomponente wurden im gemischt (Harz: 66,93 Gew.-%; Härter: 33,07 Gew.-%) und die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Klebstoffverbindung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2. Mechanische Eigenschaften

E Modul (MPa)	26
Zugfestigkeit (MPa)	8,8
Bruchdehnung (%)	250

Die mechanischen Eigenschaften wurde mittels DIN EN ISO 527 bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die erhaltenen Klebeverbindungen sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche

1. Bindemittel-System enthaltend
 - (i) eine Harzkomponente enthaltend
 - (a) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines Polyesterpolyols, welches auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon abgeleiteten Diolen oder Triolen basiert, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;
 - (b) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines von (a) unterschiedlichen Polyesterpolyols mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;
 - (c) optional mindestens ein von (a) und (b) unterschiedliches aliphatisches, OH-terminiertes Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol; und
 - (d) optional mindestens 2 Gew.-% eines monomeren Kettenverlängerers mit mindestens 2 NCO-reaktiven Gruppen;
 - (ii) eine Härterkomponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat, und/oder mindestens ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer.
2. Bindemittel-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol (a) erhältlich ist durch Reaktion von Fettsäuredimeren, vorzugsweise solchen erhältlich durch Dimerisierung von zwei C18-Fettsäuren, mit Diolen, vorzugsweise C2-C6-Diolen, und optional von den dimeren Fettsäuren unterschiedlichen Dicarbonsäuren, insbesondere C4-C12 Dicarbonsäuren.
3. Bindemittel-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol (a) in der Harzkomponente in einer Menge von 10 Gew.-% bis zu 90 Gew.-% enthalten ist, vorzugsweise bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 15 Gew.-%, bevorzugter von mindestens 20 Gew.-%, noch bevorzugter von mindestens 25 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 30-40 Gew.-%.
4. Bindemittel-System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol (b) ein Polycarbonatpolyol ist, vorzugsweise ein Polycarbonatpolyol mit Hexandiol und/oder Dodecandiol als Diol-Komponente.

5. Bindemittel-System nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol (b) in der Harzkomponente in einer Menge von 10 Gew.-% bis zu 90 Gew.-% enthalten ist, vorzugsweise bis 60 Gew.-%, noch bevorzugter bis 40 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von etwa 20 Gew.-%.
6. Bindemittel-System nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische, OH-terminierte Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von mindestens 1000 g/mol
 - (1) ein OH-terminiertes Polybutadien, insbesondere ein hydriertes Polybutadien ist; und/oder
 - (2) in der Harzkomponente in einer Menge von bis zu 40 Gew.-% enthalten ist, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, noch bevorzugter bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von etwa 20 Gew.-%.
7. Bindemittel-System nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kettenverlängerer (d)
 - (1) ein monomeres aliphatisches Diol ist, vorzugsweise ein C6-C12 Diol, insbesondere 1,9-Nonandiol; und/oder
 - (2) in der Harzkomponente in Mengen von bis 20 Gew.-%, bevorzugt bis 15 Gew.-% enthalten ist.
8. Bindemittel-System nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Härterkomponente
 - (1) mindestens ein aromatisches Diisocyanat enthält, vorzugsweise in einer Menge von 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Härterkomponente; oder
 - (2) mindestens ein aromatisches Diisocyanat und mindestens ein NCO-terminiertes Präpolymer enthält, wobei das Präpolymer vorzugsweise bis zu 90 Gew.-% des Härters, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-% ausmacht, und das mindestens eine aromatische Diisocyanat vorzugsweise in Mengen von mindestens 10, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% eingesetzt wird.
9. Verwendung des Bindemittel-Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Klebstoffformulierungen, insbesondere als Zweikomponenten-Klebstoff, zur Herstellung von Klebeverbindungen zwischen Substraten, wobei die Substrate insbesondere unterschiedliche Substrate sind, vorzugsweise ausgewählt aus Holz, Kunststoff oder Metall.

10. Polymerzusammensetzung erhältlich durch Reaktion einer Harzkomponente enthaltend

- (a) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines Polyesterpolyols, welches auf einem Fettsäuredimer oder -trimer oder den davon abgeleiteten Diolen oder Triolen basiert, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;
- (b) mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzkomponente eines von (a) unterschiedlichen Polyesterpolyols mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 4000 g/mol;
- (c) optional ein von (a) und (b) unterschiedliches aliphatisches, OH-terminiertes Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 20.000 g/mol; und
- (d) optional einen monomeren Kettenverlängerer mit mindestens 2 NCO-reaktiven Gruppen; mit einer Härterkomponente enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/061245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/66 C08G18/69 C08G18/76 C08G18/24 C08G18/32 C08G18/36 C08G18/44 ADD. 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 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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">EP 2 144 944 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 20 January 2010 (2010-01-20) example 2; table 5 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">US 4 602 079 A (VINCHES GERARD [FR] ET AL) 22 July 1986 (1986-07-22) example 1 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 2 144 944 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 20 January 2010 (2010-01-20) example 2; table 5 -----	1-10	X	US 4 602 079 A (VINCHES GERARD [FR] ET AL) 22 July 1986 (1986-07-22) example 1 -----	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	EP 2 144 944 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 20 January 2010 (2010-01-20) example 2; table 5 -----	1-10									
X	US 4 602 079 A (VINCHES GERARD [FR] ET AL) 22 July 1986 (1986-07-22) example 1 -----	1-10									
☐ 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 28 June 2018		Date of mailing of the international search report 06/07/2018									
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 Bergmeier, Martin									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/061245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2144944	A1	20-01-2010	AR 066019 A1 15-07-2009
			BR PI0809753 A2 30-09-2014
			CN 101679578 A 24-03-2010
			EP 2144944 A1 20-01-2010
			TW 200906879 A 16-02-2009
			WO 2008127926 A1 23-10-2008

US 4602079	A	22-07-1986	DE 3562777 D1 23-06-1988
			EP 0156665 A1 02-10-1985
			FR 2560202 A1 30-08-1985
			US 4602079 A 22-07-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/061245

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/66	C08G18/69
	C08G18/36	C08G18/44
ADD.	C08G18/76	C08G18/24
		C08G18/32
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G		
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	EP 2 144 944 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 20. Januar 2010 (2010-01-20) Beispiel 2; Tabelle 5	1-10
X	US 4 602 079 A (VINCHES GERARD [FR] ET AL) 22. Juli 1986 (1986-07-22) Beispiel 1	1-10
☐ 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
28. Juni 2018		06/07/2018
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 Bergmeier, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/061245

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2144944	A1	20-01-2010	AR	066019 A1	15-07-2009
			BR	PI0809753 A2	30-09-2014
			CN	101679578 A	24-03-2010
			EP	2144944 A1	20-01-2010
			TW	200906879 A	16-02-2009
			WO	2008127926 A1	23-10-2008

US 4602079	A	22-07-1986	DE	3562777 D1	23-06-1988
			EP	0156665 A1	02-10-1985
			FR	2560202 A1	30-08-1985
			US	4602079 A	22-07-1986
