



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/10, 18/12, 18/79 C09J 175/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/07015 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1992 (30.04.92)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01890 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1991 (04.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 32 308.0 11. Oktober 1990 (11.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KUBE, Olaf [DE/DE]; Bankstraße 32, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01890 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1991 (04.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 32 308.0 11. Oktober 1990 (11.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KUBE, Olaf [DE/DE]; Bankstraße 32, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01890 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1991 (04.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 32 308.0 11. Oktober 1990 (11.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KUBE, Olaf [DE/DE]; Bankstraße 32, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: MOISTURE-SETTING FUSION ADHESIVE (54) Bezeichnung: FEUCHTIGKEITSHÄRTENDER SCHMELZKLEBER (57) Abstract Disclosed are moisture-setting fusion adhesives containing polyurethane pre-polymers with an isocyanate-group content of 0.16-0.84 moles of isocyanate groups per kilogram of pre-polymer, the pre-polymers being obtained by reacting crystalline polyester polyols having a mean molecular weight of 2,000-10,000, optionally mixed with liquid and/or amorphous polyester and/or polyether polyols having an isocyanate number greater than one, the adhesive also containing diisocyanates trimerized to give isocyanurates. Adhesives of this kind have improved processing characteristics and are easier to use. (57) Zusammenfassung Feuchtigkeitshärtende Schmelzkleber, enthaltend Polyurethan-Prepolymere mit einem Gehalt an NCO-Gruppen im Bereich von 0,16 bis 0,84 mol NCO-Gruppen pro kg Prepolymer, erhältlich durch Umsetzung von kristallinen Polyesterpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 2000 bis 10000, gegebenenfalls in Mischung mit flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 500 bis 10000, mit Isocyanaten einer über 1 liegenden Funktionalität, und zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate weisen verbesserte Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften auf.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

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

Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber

Die Erfindung betrifft einen feuchtigkeitshärtenden Schmelzkleber, enthaltend

- a) Polyurethan-Prepolymere mit einem Gehalt an NCO-Gruppen im Bereich von 0,16 bis 0,84 mol NCO-Gruppen pro kg Prepolymer, erhältlich durch Umsetzung von kristallinen Polyesterpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 2000 bis 10000, gegebenenfalls in Mischung mit flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 500 bis 10000, mit Isocyanaten einer über 1 liegenden Funktionalität, und
- b) zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate.

Feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Schmelzkleber auf Basis von Polyurethanen werden üblicherweise in einem einstufigen Ansatz aus Polyolen und Isocyanaten mit einer über 1 liegenden Funktionalität, d.h. mehr als einer NCO-Gruppe pro Isocyanatmolekül, mit einem, bezogen auf freie OH-Gruppen in den Polyolen, Überschuß an NCO-Gruppen hergestellt. Die Molmasse der dabei erhaltenen Prepolymeren ist

- 2 -

abhängig von der Funktionalität der eingesetzten Polyole und Isocyanate, wobei eine Zunahme der Funktionalitäten eine Zunahme der Molmassen bedingt. Zwar bewirkt eine höhere Funktionalität der Polyole und Isocyanate höhere Zugscherfestigkeiten der mit den feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern erzielten Verklebungen, gleichzeitig steigt jedoch exponentiell mit der Molmasse der Prepolymeren die Viskosität derselben an. Dadurch sind der Verbesserung der Zugscherfestigkeiten durch die Verwendung höherfunktioneller Polyole bzw. Isocyanate enge Grenzen gesetzt.

Ein weiterer Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten feuchtigkeitshärtenden Schmelzkleber mit einem Überschuß an den meist flüssigen Isocyanaten ist dadurch begründet, daß diese Isocyanate bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen von feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern im Bereich von 130°C einen merklichen Dampfdruck aufweisen, so daß bei der Verarbeitung spezielle Schutzmaßnahmen zu beachten sind.

Die Erfindung ist auf die Verbesserung der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften von üblichen feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern gerichtet, insbesondere auf die Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Verklebung, ohne daß dabei die Viskosität des Schmelzklebstoffs, seine offene Zeit und die Anfangsfestigkeit negativ beeinflußt werden.

Die in den feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern der Erfindung enthaltenen Isocyanurate weisen auch bei üblichen Verarbeitungstemperaturen von Schmelzklebern einen so niedrigen Dampfdruck auf, daß die bereits erwähnten Schutzmaßnahmen während der Verarbeitung nicht mehr bzw. nicht in dem bisher üblichen Umfang erforderlich sind.

Die feuchtigkeitshärtenden Schmelzkleber der Erfindung können dem Fachmann geläufige übliche Zusätze enthalten; typische Beispiele hierfür sind Füllstoffe, Klebrigmacher und Weichmacher. Sie können weiterhin übliche Katalysatoren enthalten,

- 3 -

die die Härtung der Schmelzkleber beschleunigen, z.B. Metallkatalysatoren wie Dibutyl-zinn-dilaurat, aminische Katalysatoren wie Dimorpholin-diethylether und dergleichen.

Kristalline Polyesterpolyole im Sinne der Erfindung sind solche, die bei Raumtemperatur fest und mindestens teilweise kristallisiert sind; z.B. feste, teilkristalline Polyesterpolyole mit einem Kristallisationsgrad von mehr als 30 %, gemessen mit Röntgenstrahlen gemäß Neff, "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur", Verlag R. Oldenbourg, München (1959), Seite 320. Typische Beispiele sind die im Handel erhältlichen DYNACOLL^R-Typen RP 320, 340, 350 und 360.

Flüssige Polyesterpolyole sind z.B. solche, die bei 20°C flüssig sind und eine Glas-temperatur von unter 0°C aufweisen; typische Beispiele sind die DYNACOLL^R-Typen 210, 220, 230 und 250.

Amorphe Polyesterpolyole sind bei Umgebungstemperatur fest und weisen eine Glas-temperatur von über 0°C auf, z.B. die DYNACOLL^R-Typen RP 110, 130 und 140.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Polyurethan-Prepolymere einen Gehalt an NCO-Gruppen im Bereich von 0,22 bis 0,72 mol NCO-Gruppen pro kg Prepolymere auf.

Üblicherweise werden Polyesterpolyole bzw. Polyetherpolyole und Isocyanate in Mengen umgesetzt, die einem NCO/OH-Verhältnis von 3,5:1 bis 1,4:1, vorzugsweise von 3:1 bis 1,7:1, entsprechen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weisen die kristallinen Polyesterpolyole, flüssig/amorphen Polyesterpolyole und Polyetherpolyole eine OH-Funktionalität im Bereich von 1,8 bis 2,7, insbesondere von 2, auf. Der Begriff der OH-Funktionalität bedeutet dabei das

- 4 -

Zahlenmittel der freien OH-Gruppen pro Polyesterpolyol- bzw. Polyetherpolyol-Molekül.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weisen die Isocyanate eine NCO-Funktionalität im Bereich von 1,8 bis 2,7, insbesondere von 2, auf. Derartige Isocyanate sind handelsübliche Verbindungen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung liegen die Zahlenmittel der Molmassen der kristallinen Polyesterpolyole im Bereich von 3000 bis 7000, der flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole im Bereich von 1500 bis 5000 und der Polyetherpolyole im Bereich von 1500 bis 5000.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die kristallinen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Glykolen, ausgewählt aus der von Ethylenglykol, Butylenglykol, Hexamethylenglykol und Dekamethylenglykol gebildeten Gruppe, und Dicarbonsäuren, ausgewählt aus der von Oxalsäure, Suberinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure (cis- und trans-Formen) gebildeten Gruppe.

Besonders bevorzugt sind kristalline Polyesterpolyole in Form von Kondensationsprodukten von Hexamethylenglykol oder Dekamethylenglykol und Adipinsäure.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Polyolen aus der von Ethylenglykol, Polyethylenglykol, z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und dergleichen, Propylenglykol, Polypropylenglykol, z.B. Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und dergleichen, Butylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol, Dekamethylenglykol, Bisphenol A, Umsetzungsprodukten von Bisphenol A mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Glycerin und Pentaerythrit gebildeten Gruppe mit Dicarbonsäuren aus der

- 5 -

von Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure gebildeten Gruppe. Geeignet sind weiterhin auch flüssige und/oder amorphe Polyesterpolyole, die durch Kondensation von Gemischen der vorgenannten Polyole und Dicarbonsäuren erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind flüssige und/oder amorphe Polyesterpolyole, die Kondensationsprodukte von Glykolen aus der von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Neopentylglykol gebildeten Gruppe mit den genannten Dicarbonsäuren sind.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Polyetherpolyole aus der von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetramethylenglykol einschließlich Copolymeren derselben gebildeten Gruppe ausgewählt; es können auch physikalische Mischungen der vorgenannten Glykole eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Isocyanate mit einer über 1 liegenden Funktionalität aus der von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Hydrierungsprodukten der vorgenannten Diisocyanate, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat einschließlich technischen Gemischen derselben gebildeten Gruppe ausgewählt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die zu Isocyanuraten trimerisierten Diisocyanate von Diisocyanaten abgeleitet, die aus der von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Hydrierungsprodukten der vorgenannten Diisocyanate, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat einschließlich technischen Gemischen derselben gebildeten Gruppe ausgewählt sind. Besonders bevorzugt ist trimerisiertes Isophorondiisocyanat (IPDI-Isocyanurat).

- 6 -

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Polyurethan-Prepolymere durch Umsetzung von

94 bis 40 Gew.-% kristallinen Polyesterpolyolen,

0 bis 40 Gew.-% flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen und

6 bis 20 Gew.-% Isocyanaten mit einer über 1 liegenden Funktionalität erhältlich,

wobei die Summe der innerhalb der angegebenen Bereiche liegenden Prozentzahlen 100 Gew.-% ergibt.

Besonders bevorzugt sind Polyurethan-Prepolymere, erhältlich durch Umsetzung von

90 bis 50 Gew.-% kristallinen Polyesterpolyolen,

4 bis 30 Gew.-% flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen und

6 bis 20 Gew.-% Isocyanaten mit einer über 1 liegenden Funktionalität,

wobei die Summe der innerhalb der angegebenen Bereiche liegenden Prozentzahlen 100 Gew.-% ergibt.

Ein besonders bevorzugter feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber der Erfindung weist die folgende Zusammensetzung auf:

80 bis 99,8 Gew.-% Polyurethan-Prepolymere und

20 bis 0,2 Gew.-% zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate,

wobei die oben genannten Zusätze in üblichen Mengen hinzutreten können.

- 7 -

Die feuchtigkeitshärtenden Schmelzkleber der Erfindung können erhalten werden, indem man die kristallinen bzw. flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole und gegebenenfalls die Polyetherpolyole vorlegt und nach sorgfältiger Entwässerung bei erhöhten Temperaturen im Vakuum mit den Isocyanaten mit einer Funktionalität von mehr als 1 unter Feuchtigkeitsausschluß und gegebenenfalls Schutzgas umsetzt, bis der gewünschte NCO-Gehalt des fertigen Prepolymeren erreicht ist. Den so erhaltenen Prepolymeren werden bei erhöhten Temperaturen die zu Isocyanuraten trimerisierten Diisocyanate in den gewünschten Mengenverhältnissen sowie gegebenenfalls die üblichen Zusätze zugemischt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von zu Isocyanuraten trimerisierten Diisocyanaten bei der Herstellung von feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

- 8 -

Beispiel.

Es wurde zunächst eine Basisrezeptur für einen feuchtigkeits-härtenden Polyurethanschmelzklebstoff aus den folgenden Komponenten hergestellt:

57 Gew.-Teile Hexamethylenglykol-adipat (kristallines Polyestererglykol; handelsüblich, Hydroxylzahl 26,7, Äquivalenz-Molmasse 2100 g/mol, OH-Funktionalität 2),

29 Gew.-Teile handelsübliches Ethylenglykol-diethylenglykol-adipat (Hydroxylzahl 42, Äquivalenz-Molmasse 1333 g/mol, OH-Funktionalität 2),

14 Gew.-Teile Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat; handelsübliche Qualität (NCO-Gehalt 33,6 %).

Zur Herstellung der Basisrezeptur wurden die vorgenannten Polyestererglykole in flüssigem Zustand vorgelegt und bei 100°C im Ölpumpenvakuum entwässert. Nach Zugabe des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanats ließ man den Ansatz ca. 30 bis 60 min bei 120°C im Ölpumpenvakuum reagieren. Der NCO-Gehalt des fertigen Prepolymeren betrug ca. 2,5 Gew.-%; seine Äquivalenz-Molmasse, bezogen auf die NCO-Gruppe, betrug 1680 g.

Mit der so erhaltenen Basisrezeptur wurden unter Zusatz von Dibutyl-zinn-dilaurat sowie Isophorondiisocyanat-Isocyanurat oder (zu Vergleichszwecken) eines handelsüblichen, flüssigen Diphenylmethan-4,4'-disocyanats (NCO-Gehalt 30-32 %, Äquivalenz-Molmasse 140 bis 131 g/mol, Viskosität nach Brookfield, 23°C: 200 ± 50 mPa.s, mittlere Funktionalität: 2,3; Handelsbezeichnung DESMODUR^R VKS) verschiedene feuchtigkeitshärtende Schmelzkleber hergestellt, deren Zusammensetzung aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1

Einwaagen in Gew.-Teilen

Nr.	Basisrezeptur	IPDI-I	VKS	DBTDL
1	100,00	-	-	0,015
2	98,87	1,13	-	0,014
3	97,24	2,76	-	0,014
4	94,74	5,26	-	0,015
5	89,94	10,06	-	0,013
6	98,71	-	1,29	0,015
7	97,18	-	2,82	0,015
8	94,73	-	5,27	0,016
9	89,96	-	10,04	0,016

IPDI-I: IPDI-Isocyanurat
VKS: DESMODUR^R VKS
DBTDL: Dibutyl-zinndilaurat

Die Rezeptur Nr. 1 enthält neben dem Dibutyl-zinndilaurat ausschließlich die Basisrezeptur und dient zu Vergleichszwecken; Entsprechendes gilt für die Rezepturen Nr. 6 bis 9, die das handelsübliche Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat enthalten. Die Rezepturen Nr. 2 bis 5 enthalten wechselnde Mengen an Isophorondiisocyanat-Isocyanurat und sind feuchtigkeitshärtende Schmelzkleber der Erfindung.

Die vorgenannten Rezepturen Nr. 1 bis 9 wurden hinsichtlich ihres Viskositätsverhaltens, ihrer Zugscherfestigkeiten an Prüfkörpern aus Buchenholz und ihrer offenen Zeit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten. Die Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Gerät der Bezeichnung Physica LC 10 (Einsatz Z4).

Tabelle 2

Nr.	Viskosität in Pa.s bei 130°C			Zugscherfestigkeiten in N/mm ²				offene Zeit (%)
	Schergefälle in l/s			ungehärtet		ausgehärtet		
	64,6	129,1	258,2	20°		20°C	90°C	
1	6,91	6,8	6,61	1,02 ± 0,07		6,31 ± 0,18	1,58 ± 0,26	100
2	7,35	7,20	6,87	1,09 ± 0,11		6,71 ± 0,26	1,60 ± 0,17	100
3	7,05	6,95	6,72	0,99 ± 0,09		7,31 ± 0,52	1,72 ± 0,19	100
4	6,84	6,65	6,24	1,11 ± 0,08		8,29 ± 0,28	1,63 ± 0,19	100
5	5,84	5,65	5,46	1,06 ± 0,05		8,19 ± 0,90	2,43 ± 0,41	105
6	6,85	6,75	6,60	1,05 ± 0,05		7,56 ± 0,14	1,94 ± 0,23	100
7	6,45	6,24	6,09	1,03 ± 0,10		6,56 ± 0,59	1,47 ± 0,21	130
8	5,94	5,84	5,72	1,07 ± 0,06		7,57 ± 0,90	2,24 ± 0,50	140
9	4,73	4,83	4,76	0,97 ± 0,02		8,96 ± 1,16	2,26 ± 0,49	190

Zugscherfestigkeiten: Prüfkörper Buchenholz 100 mm * 50 mm * 3,8 mm
20 mm überlappt
Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min.

Zugscherfestigkeit des ungehärteten Produkts: Bestimmung maximal 20 min nach der Herstellung
Offene Zeit: Zeit, nach der ein bei 130°C gezogener, 0,5 mm starker Film tackfrei ist.

- 12 -

Wie aus den Meßdaten gemäß Tabelle 2 ersichtlich ist, bleibt die Viskosität des feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebers der Erfindung bei Zusatz von IPDI-Isocyanurat gleich; Entsprechendes gilt für die offene Zeit und die Anfangsfestigkeit, jeweils im Vergleich zu einem Schmelzklebstoff entsprechend der Basisrezeptur mit Dibutyl-zinndilaurat. Dagegen nimmt die Festigkeit des ausgehärteten Produkts in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten IPDI-Isocyanurats zu. Bei Verwendung des zu Vergleichszwecken geprüften Systems, enthaltend das Basispolymer und das flüssige Diisocyanat VKS anstelle von IPDI-Isocyanurat, muß eine Verlängerung der offenen Zeit in Kauf genommen werden.

Patentansprüche

1. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber, enthaltend
 - a) Polyurethan-Prepolymere mit einem Gehalt an NCO-Gruppen im Bereich von 0,16 bis 0,84 mol NCO-Gruppen pro kg Prepolymer, erhältlich durch Umsetzung von kristallinen Polyesterpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 2000 bis 10000, gegebenenfalls in Mischung mit flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 500 bis 10000, mit Isocyanaten einer über 1 liegenden Funktionalität, und
 - b) zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate.
2. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Prepolymere einen Gehalt an NCO-Gruppen im Bereich von 0,22 bis 0,72 mol NCO-Gruppen pro kg Prepolymer aufweisen.
3. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallinen Polyesterpolyole, flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole und Polyetherpolyole eine OH-Funktionalität im Bereich von 1,8 bis 2,7, insbesondere von 2, aufweisen.

- 14 -

4. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahlenmittel der Molmassen der kristallinen Polyesterpolyole im Bereich von 3000 bis 7000, der flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole im Bereich von 1500 bis 5000 und der Polyetherpolyole im Bereich von 1500 bis 5000 liegen.
5. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallinen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Glykolen, ausgewählt aus der von Ethylenglykol, Butylenglykol, Hexamethylenglykol und Dekamethylenglykol gebildeten Gruppe, und Dicarbonsäuren, ausgewählt aus der von Oxalsäure, Suberinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure gebildeten Gruppe, sind.
6. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallinen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Hexamethylenglykol oder Dekamethylenglykol und Adipinsäure sind.
7. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Polyolen aus der von Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol, Dekamethylenglykol, Bisphenol A, Umsetzungsprodukten von Bisphenol A mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Glycerin und Pentaerythrit gebildeten Gruppe mit Dicarbonsäuren aus der von Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure gebildeten Gruppe sind.
8. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyole Kondensationsprodukte von Glykolen

aus der von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Neopentylglykol gebildeten Gruppe mit den Dicarbonsäuren sind.

9. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyetherpolyole aus der von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetramethylenglykol einschließlich Copolymeren derselben gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
10. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate mit einer über 1 liegenden Funktionalität aus der von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Hydrierungsprodukten der vorgenannten Diisocyanate, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat einschließlich technischen Gemischen derselben gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
11. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu Isocyanuraten trimerisierten Diisocyanate von Diisocyanaten abgeleitet sind, die aus der von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Hydrierungsprodukten der vorgenannten Diisocyanate, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat einschließlich technischen Gemischen derselben gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
12. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanat trimerisiertes Isophorondiisocyanat ist.

13. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Prepolymere durch Umsetzung von

94 bis 40 Gew.-% kristallinen Polyesterpolyolen,

0 bis 40 Gew.-% flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen und

6 bis 20 Gew.-% Isocyanaten mit einer über 1 liegenden Funktionalität

erhältlich sind, wobei die Summe der innerhalb der angegebenen Bereiche liegenden Prozentzahlen 100 Gew.-% ergibt.

14. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Prepolymeren durch Umsetzung von

90 bis 50 Gew.-% kristallinen Polyesterpolyolen,

4 bis 30 Gew.-% flüssigen und/oder amorphen Polyesterpolyolen und

6 bis 20 Gew.-% Isocyanaten mit einer über 1 liegenden Funktionalität

erhältlich sind, wobei die Summe der innerhalb der angegebenen Bereiche liegenden Prozentzahlen 100 Gew.-% ergibt.

15. Feuchtigkeitshärtender Schmelzkleber nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, enthaltend

80 bis 99,8 Gew.-% Polyurethan-Prepolymere und

20 bis 0,2 Gew.-% zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate.

16. Verwendung von zu Isocyanuraten trimerisierten Diisocyanaten bei der Herstellung von feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 91/01890

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5 C 08 G 18/10, 18/12, 18/79, C 09 J 175/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	C 08 G; C 09 J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A1, 0053359 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 9 June 1982, see the whole document	1-16
A	EP, A2, 0129808 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 January 1985, see the whole document.	1-16
A	EP, A2, 0150444 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 7 August 1985, see the whole document	1-16

[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 19 December 1991 (19.12.91)		Date of Mailing of this International Search Report 9 January 1992 (9.01.92)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/01890**

SA 51692

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

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A1- 0053359	09/06/82	CA-A-	1166395	24/04/84
		GB-A-B-	2089822	30/06/82
		JP-C-	1481598	27/02/89
		JP-A-	57092077	08/06/82
		JP-B-	63029717	15/06/88
		US-A-	4389519	21/06/83
EP-A2- 0129808	02/01/85	DE-A-	3322695	10/01/85
		JP-B-	3009953	12/02/91
		JP-A-	60020981	02/02/85
		US-A-	4535121	13/08/85
		DE-A-	3400340	18/07/85
EP-A2- 0150444	07/08/85	CA-A-	1255035	30/05/89
		DE-A-	3401129	18/07/85
		JP-A-	60161416	23/08/85
		US-A-	4623709	18/11/86

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01890

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 C 08 G 18/10,18/12,18/79, C 09 J 175/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 08 G; C 09 J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A1, 0053359 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 9 Juni 1982, siehe Dokument insgesamt --	1-16
A	EP, A2, 0129808 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 Januar 1985, siehe Dokument insgesamt --	1-16
A	EP, A2, 0150444 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 7 August 1985, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-16
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 1991		09. 01. 92
Internationale Recher Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten Nicole De Bie

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/01890**

SA 51692

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

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0053359	09/06/82	CA-A- 1166395	24/04/84
		GB-A-B- 2089822	30/06/82
		JP-C- 1481598	27/02/89
		JP-A- 57092077	08/06/82
		JP-B- 63029717	15/06/88
		US-A- 4389519	21/06/83
EP-A2- 0129808	02/01/85	DE-A- 3322695	10/01/85
		JP-B- 3009953	12/02/91
		JP-A- 60020981	02/02/85
		US-A- 4535121	13/08/85
		DE-A- 3400340	18/07/85
EP-A2- 0150444	07/08/85	CA-A- 1255035	30/05/89
		DE-A- 3401129	18/07/85
		JP-A- 60161416	23/08/85
		US-A- 4623709	18/11/86

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82