

(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

31. März 2016 (31.03.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/045927 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01) C09J 175/08 (2006.01)

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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/070117

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. September 2015 (22.09.2015)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

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

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14185761.5 22. September 2014 (22.09.2014) EP

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

(72) Erfinder: ZAHN, Alain; Nordstrasse 280, CH-8037
Zürich (CH). SCHLUMPF, Michael; Zügnisstrasse 4,
CH-8143 Stallikon (CH). BURCKHARDT, Urs;
Ackersteinstrasse 207, CH-8049 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,

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2016/045927 A1

(54) Title: STORAGE-STABLE, MOISTURE-CURING POLYURETHANE ADHESIVE WITH RAPID ADHESIVE FORMATION ON GLASS

(54) Bezeichnung : LAGERSTABILISIER, FEUCHTIGKEITSHÄRTENDER POLYURETHANLEBSTOFF MIT RASCHEM HAFTUNGSAUFBAU AUF GLAS

(57) Abstract: The object of the present invention relates to a moisture-curing adhesive composition comprising a) at least one polyurethane polymer having isocyanate groups, b) at least a silane adhesion promoter, c) at least one amine catalyst, and d) at least one chelate complexing agent. Compositions according to the invention are suitable especially as adhesive or sealant, in particular for glass panes, for example in vehicle construction or vehicle repair, wherein the use of a primer or activator can be dispensed with.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung umfassend a) mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanspolymer, b) mindestens einen Silan-Haftvermittler, c) mindestens einen Amin-Katalysator, und d) mindestens einen Chelatkomplex-Bildner. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als Klebstoff oder Dichtstoff, insbesondere für Glasscheiben beispielsweise für Fahrzeugbau oder -reparatur, wobei auf die Anwendung eines Primers oder Aktivators verzichtet werden kann.

LAGERSTABILER, FEUCHTIGKEITSHÄRTENDER POLYURETHANKLEB- STOFF MIT RASCHEM HAFTUNGSAUFBAU AUF GLAS

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft feuchtigkeitshärtende Zusammensetzungen auf Polyurethanbasis, die sich für Klebe- und Abdichtungsanwendungen in der Fertigungsindustrie und in Fahrzeugbau und -reparatur, insbesondere für die Verklebung von Glasscheiben, eignen.
- 10 **Stand der Technik**
Feuchtigkeitshärtende Klebstoffe auf Polyurethan-Basis werden in der industriellen Fertigung seit langem eingesetzt, beispielsweise zum elastischen Verkleben und Abdichten von Glasscheiben in der Herstellung und Reparatur von Fahrzeugen wie Automobilen, Lastwagen, Zügen oder Schiffen. Insbesondere
- 15 bei schnellen Klebeprozessen, in denen der Klebeverbund rasch kraftschlüssig sein muss, weil die Verklebung bald nach der Fügung der Substrate belastet werden soll, werden diese typischerweise vorbehandelt, beispielsweise mit einem Aktivator oder einem Primer, um den Haftungsaufbau zwischen Substrat und Klebstoff zu unterstützen. Die Vorbehandlung stellt aber einen zusätzlichen, zeitaufwändigen Arbeitsschritt dar, der Kosten verursacht und die Komplexität und damit die Fehleranfälligkeit des Klebeprozesses erhöht. Zur Kostenreduktion und zur Erhöhung der Prozesssicherheit besteht deshalb ein starker Wunsch nach Klebstoffen, die auch zu solchen Substraten zuverlässig und möglichst schnell eine gute Haftkraft entwickeln, welche nicht mittels Aktivator
- 20 oder Primer vorbehandelt wurden. Eine einfache Möglichkeit, den Haftungsaufbau eines Klebstoffs zum Substrat zu verbessern, besteht darin, ihm einen auf dem jeweiligen Substrat wirksamen Haftvermittler zuzugeben. Für Glas und Siebdruckkeramiken als Substrate sind dies organofunktionelle Silane, wie sie auch in Aktivatoren enthalten sind. Dabei handelt man sich allerdings den
- 25 Nachteil ein, dass der Klebstoff an Haltbarkeit verlieren kann, weil er aufgrund von unerwünschten Reaktionen des Silans mit dem Prepolymer während der Lagerzeit oft deutlich verdickt und damit bald nur noch schwierig oder gar nicht mehr applizierbar ist. Außerdem vermindert sich auch seine mechanische
- 30

Festigkeit nach der Aushärtung, da das im Klebstoff enthaltene Silan bei der Aushärtung einen Alkohol freisetzt, welche im Polyurethan zu Kettenabbrüchen führt. Diese Effekte treten umso deutlicher auf, je stärker der Klebstoff bei der Lagerung und Aushärtung erwärmt wird und je mehr auf die Silangruppen katalytisch wirkende Substanzen im Klebstoff enthalten sind, die wiederum eine rasche Wirksamkeit des Silans für den Haftungsaufbau gewährleisten und deshalb erwünscht sind. Für die Silangruppen äusserst wirksame Katalysatoren sind insbesondere Organozinn-Verbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinn-dilaurat oder Dibutylzinn-diacetat, welche oft gleichzeitig als Katalysatoren für die Aushärtung des Klebstoffs sowie vorgängig bei der Herstellung des im Klebstoff enthaltenen Prepolymers eingesetzt werden. Einkomponentige Polyurethan-Klebstoffe, welche sowohl Organozinn-Verbindungen als auch organofunktionelle Silane enthalten, bauen besonders rasch Festigkeit zu mineralischen Substraten auf, sind aber auch besonders wenig haltbar und zeigen eine besonders geringe Festigkeit nach Aushärtung. Mit speziellen organofunktionellen Silanen, welche eine weniger reaktive Silangruppe aufweisen, lassen sich die unerwünschten Effekte abmildern; entsprechend verlangsamt sich aber der Haftungsaufbau, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 23 °C oder darunter. Bisher erhältliche einkomponentige Polyurethanklebstoffe vermögen noch nicht alle Anforderungen bezüglich Haltbarkeit, Verarbeitbarkeit und schnellem Haftungsaufbau zu erfüllen wenn sie ohne Haftmittler oder Primer angewendet werden. Daher besteht nach wie vor ein Bedürfnis nach einer solchen Lösung.

25 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Klebstoff mit langer Haltbarkeit, rascher Aushärtung bei schnellem Haftungsaufbau auf mineralischen Substraten wie Glas und Siebdruckkeramik sowie hoher Endfestigkeit und -dehnung bereitzustellen, der geeignet ist zum elastischen Verkleben und Abdichten von Glasscheiben, insbesondere in der Herstellung oder Reparatur von Fahrzeugen, ohne dass die Glasscheiben dabei zwingend mittels Aktivatoren oder Primern vorbehandelt sein müssen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 diese Aufgabe lösen.

- Die erfindungsgemäße Klebstoff-Zusammensetzung weist eine lange Haltbarkeit auf, d.h. ist auch nach einer längeren Lagerzeit, beispielsweise mehreren Monaten bis zu einem Jahr, in ihren Applikationseigenschaften, insbesondere der Viskosität, wenig verändert und somit in der vorgesehenen Weise anwendbar. Trotzdem härtet sie schnell aus und bildet dabei ein Material von hoher Festigkeit und Beständigkeit, auch bei erhöhter Applikationstemperatur.
- 10 Gleichzeitig baut sie vergleichsweise rasch und zuverlässig eine gute Haftung auf mineralischen Substraten wie Glas oder Siebdruckkeramik, auch wenn diese nicht oder nur geringfügig vorbehandelt wurden, und ermöglicht damit ein ökonomisches Klebeverfahren mit hoher Prozesssicherheit.
- 15 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung eines feuchtigkeitshärtenden Klebstoffs auf Polyurethan-Basis enthaltend einen Silan-Haftvermittler und einen Amin-Katalysator mittels eines Chelatkomplex-Bildners. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine deutliche Verlängerung der Haltbarkeit des Klebstoffs, d.h. der Zeit, in der sich der Klebstoff nur 20 geringfügig in seinen Eigenschaften, insbesondere der Viskosität, ändert und somit in der vorgesehenen Weise anwendbar bleibt, ohne dass der Klebstoff dadurch an Geschwindigkeit in der Aushärtung und beim Haftungsaufbau einbüsst.
- 25 Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

- 30 Gegenstand der Erfindung ist eine feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung umfassend:
- mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanpolymer,
 - mindestens einen Silan-Haftvermittler,

- c) mindestens einen Amin-Katalysator, und
- d) mindestens einen Chelatkomplex-Bildner.

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyol oder Polyisocyanat bezeichnen im vorliegenden Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

Der Begriff „Polymer“ umfasst im vorliegenden Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde. Der Begriff umfasst andererseits auch Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch uneinheitlich sein können. Der Begriff umfasst weiterhin auch so genannte Prepolymere, das heisst reaktive oligomere Voraddukte, deren funktionelle Gruppen am Aufbau von Makromolekülen beteiligt sind.

Der Begriff „Polyurethanpolymer“ umfasst sämtliche Polymere, welche nach dem so genannten Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schliesst auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen. Beispiele für Polyurethanpolymere sind Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate und Polycarbodiimide.

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 Molekülen bezeichnet, welches üblicherweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird. Als „Raumtemperatur“ wird im vorliegenden Dokument eine Temperatur von 23 °C bezeichnet.

Als Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymere zur Herstellung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung eignen sich beispielsweise Polymere,

welche erhältlich sind durch die Umsetzung von mindestens einem Polyol mit mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere einem Diisocyanat. Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50°C bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind.

Insbesondere wird der Überschuss an Polyisocyanat so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanpolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.2 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.3 bis 2.5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymer, verbleibt.

Gegebenenfalls kann das Polyurethanpolymer unter Mitverwendung von Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten. Bevorzugt sind Polyurethanpolymere mit dem genannten Gehalt an freien Isocyanatgruppen, welche aus der Umsetzung von Diisocyanaten mit hochmolekularen Diolen in einem NCO:OH-Verhältnis von 1.3:1 bis 4:1, insbesondere 1.5:1 bis 3:1 und besonders bevorzugt 1.7:1 bis 2.5:1 erhalten werden.

Geeignete Polyole für die Herstellung des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers sind insbesondere Polyetherpolyole, Styrol-Acrylnitril-gepropfte Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Poly(meth)acrylatpolyole, polyhydroxyfunktionelle Fette und Öle oder Polykohlenwasserstoffpolyole sowie Mischungen dieser Polyole.

Als Polyetherpolyole, auch Polyoxyalkylenpolyole oder Oligoetherole genannt, sind insbesondere jene geeignet, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Oxetan, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder

- NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-
- 5 5 Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin, sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliäquivalent Ungesättigtheit pro
- 10 10 Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von so genannten Double Metal Cyanide Komplex-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH, CsOH oder Alkalialkoholaten.
- 15 15 Besonders geeignet sind Polyoxyethylenpolyole und Polyoxypropylenpolyole, insbesondere Polyoxyethylendiole, Polyoxypropylendiole, Polyoxyethylentriole und Polyoxypropylentriole. Insbesondere geeignet sind Polyoxyalkylenpolyole oder Polyoxyalkylenpolyole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxyethylendiole, Polyoxyethylentriole, Polyoxypropylendiole und Polyoxypropylentriole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 20'000 g/mol.
- 20 20 Ebenfalls besonders geeignet sind so genannte Ethylenoxid-terminierte („EO-endcapped“, ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenpolyole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole, insbesondere Polyoxypropylendiole und -triole, nach Abschluss der Polypropoxylierungsreaktion mit Ethylenoxid weiter alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind in diesem Fall Polyoxypropylenpolyoxyethylendiole
- 25 25 und Polyoxypropylenpolyoxyethylentriole.

Als Polyesterpolyole sind insbesondere Polyester geeignet, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen und nach bekannten Verfahren, insbesondere

der Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder der Polykondensation von aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

Insbesondere geeignet sind Polyesterpolyole, welche hergestellt sind aus zwei-
5 bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol,
1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol,
Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vor-
genannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden
oder Estern wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Tri-
10 methyladipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicar-
bonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäu-
reanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Hexahyd-
rophthalsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid oder Mischungen
der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispiels-
15 weise ϵ -Caprolacton.

Besonders geeignet sind Polyesterdiole, insbesondere solche, die hergestellt
sind aus Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure,
Dimerfettsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure als Dicar-
bonsäure oder aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton und aus Ethyl-
20 englykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Di-
merfettsäurediol und 1,4-Cyclohexandimethanol als zweiwertigem Alkohol.

Als Polycarbonatpolyole sind insbesondere jene geeignet, wie sie durch Um-
setzung beispielsweise der oben genannten, zum Aufbau der Polyesterpolyole
25 eingesetzten, Alkohole mit Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat, Diarylcar-
bonaten wie Diphenylcarbonat oder Phosgen zugänglich sind. Besonders ge-
eignet sind Polycarbonatdiole, insbesondere amorphe Polycarbonatdiole.

Weitere geeignete Polyole sind Poly(meth)acrylatpolyole.

30

Weiterhin geeignet sind polyhydroxyfunktionelle Fette und Öle, beispielsweise
natürliche Fette und Öle, insbesondere Ricinusöl, oder durch chemische Modi-
fizierung von natürlichen Fetten und Ölen gewonnene, so genannte oleoche-

mische, Polyole, die beispielsweise durch Epoxidierung ungesättigter Öle und anschliessender Ringöffnung mit Carbonsäuren bzw. Alkoholen erhaltenen Epoxyester bzw. Epoxyether, oder durch Hydroformylierung und Hydrierung ungesättigter Öle erhaltene Polyole. Weiterhin geeignet sind Polyole, 5 welche aus natürlichen Fetten und Ölen durch Abbauprozesse wie Alkoholyse oder Ozonolyse und anschliessender chemischer Verknüpfung, beispielsweise durch Umesterung oder Dimerisierung, der so gewonnenen Abbauprodukte oder Derivate davon, erhalten werden. Geeignete Abbauprodukte von natürlichen Fetten und Ölen sind insbesondere Fettsäuren und Fettalkohole sowie 10 Fettsäureester, insbesondere die Methylester (FAME), welche beispielsweise durch Hydroformylierung und Hydrierung zu Hydroxyfettsäureestern derivatisiert werden können.

Ebenfalls geeignet sind weiterhin Polykohlenwasserstoffpolyole, auch Oligohydrocarbonole genannt, beispielsweise polyhydroxyfunktionelle Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen- oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, wie sie beispielsweise von der Firma Kraton Polymers, USA, hergestellt werden, oder polyhydroxyfunktionelle Copolymere aus Dienen wie 1,3-Butadien oder Dien-gemischen und Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril oder Isobutylen, oder 20 polyhydroxyfunktionelle Polybutadienpolyole, beispielsweise solche, die durch Oxidation von Polybutadien oder Copolymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol hergestellt werden und auch hydriert sein können.

Weiterhin geeignet sind polyhydroxyfunktionelle Acrylnitril/Butadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus Epoxiden oder Aminoalkoholen und 25 carboxyterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, welche kommerziell erhältlich sind unter dem Namen Hypro[®] CTBN von der Firma Emerald Performance Materials, LLC, USA, hergestellt werden können.

Diese genannten Polyole weisen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 30 250 bis 30'000 g/mol, insbesondere von 1'000 bis 20'000 g/mol, und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.

Besonders geeignete Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere Polyoxyethylenpolyol, Polyoxypropylenpolyol und Polyoxypropylenpolyoxyethyl-
enpolyol, bevorzugt Polyoxyethylendiol, Polyoxypropylendiol, Polyoxyethylen-
triol, Polyoxypropylentriol, Polyoxypropylenpolyoxyethylendiol und Polyoxypro-
5 pylenpolyoxyethylentriol.

Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können kleine Mengen von niedrig-
molekularen zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-
Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethyl-
10 englykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren
Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole,
Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bis-
sphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-
Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole wie Xylit, Sorbit o-
15 der Mannit, Zucker wie Saccharose, andere höherwertige Alkohole, niedrigmo-
lekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen
Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung
des endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers mit-
verwendet werden.

20

Als Polyisocyanate für die Herstellung des Polyurethanpolymers können han-
delsübliche Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, verwendet werden.
Beispielsweise sind geeignete Diisocyanate 1,6-Hexamethylendiisocyanat
(HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-
25 hexamethylendiisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Lysin-
und Lysinesterdiisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-
diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
(= Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'-diphenylmethandiisocyanat
und Perhydro-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-2,2,6-
30 trimethylcyclohexan (TMCDI), 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan,
m- und p-Xylylendiisocyanat (m- und p-XDI), m- und p-Tetramethyl-1,3-
xylylendiisocyanat, m- und p-Tetramethyl-1,4-xylylendiisocyanat, Bis-(1-
Isocyanato-1-methylethyl)-naphthalin, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI),

4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanatobenzol, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen 5 der vorgenannten Isocyanate, wobei MDI, insbesondere das Isomer 4,4'-MDI besonders bevorzugt ist.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymer bevorzugt in einer Menge von 10 Gew.-% bis 70 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorhanden.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen 15 Silan-Haftvermittler. Dabei handelt es sich um einzelne oder gemischte Organoalkoxysilane, die mindestens einen nicht hydrolysisierbaren organischen Rest am Siliciumatom besitzen, wobei dieser Rest bevorzugt Heteroatome enthält, die über freie Elektronenpaare, kovalente, ionische oder andere Mechanismen eine Wechselwirkung mit einem Substrat und damit Haftung auf diesem Substrat 20 aufbauen können. „Nicht hydrolysisierbar“ bedeutet in diesem Zusammenhang eine Silicium-Kohlenstoffbindung, im Gegensatz zum Beispiel zu einer hydrolysisierbaren Silicium-Sauerstoff-Bindung. Im Falle von Siliciumoxid-haltigen Haftuntergründen, wie Gläsern, kann auch die Silangruppe des Organoalkoxysilans über eine Hydrolyse-/Kondensationsreaktion eine kovalente Haftung 25 zum Untergrund ermöglichen, während der organische Rest, z.B. über eine Reaktion einer allfällig vorhandenen Hydroxyl- oder Amingruppe mit einer Isocyanatgruppe eines Polyurethanpolymers, mit der Klebstoffzusammensetzung reagiert.

30 Als Silan-Haftvermittler geeignet sind Organoalkoxysilane ("Silane"), welche am organischen Rest eine Reaktivgruppe tragen, insbesondere Epoxysilane, Mercaptosilane, (Meth)acrylsilane, Isocyanatosilane, Anhydridosilane, S-

(Alkylcarbonyl)-mercaptosilane, Aldiminosilane oder oligomere Formen dieser Silane, oder Addukte von Amino- oder Mercaptosilanen mit Polyisocyanaten. Bevorzugt sind 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan 5 oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Am meisten bevorzugt ist 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Der Gehalt an Silan-Haftvermittler in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.01 Gew.-% bis 1.0 Gew.-%, insbesondere 0.05 Gew.-% bis 0.5 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Der erfindungsgemäße Einsatz eines Silan-Haftvermittlers bietet den Vorteil, dass der Haftungsaufbau des Klebstoffs zum Substrat verbessert wird, ohne dass das Substrat vorher mit Primer oder Aktivator vorbehandelt werden muss. 15 Dies ist insbesondere vorteilhaft bei Glas und Siebdruckkeramiken als Substrate.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Amin-Katalysator. Als Amin-Katalysatoren geeignet sind tertiäre Amine, insbesondere solche mit einem tiefen pKa-Wert, bevorzugt ein pKa-Wert zwischen 20 12 und 7. Geeignete Amin-Katalysatoren sind beispielsweise N-Ethyl-diisopropylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-alkylendiamine, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, sowie bevorzugt 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) sowie Derivate davon mit Substituenten an den Morpholinringen. 25 Besonders bevorzugt ist DMDEE.

Es ist bevorzugt dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung keine oder nur unwesentliche Mengen an Säuren enthält, da diese durch Neutralisationsreaktionen mit dem Amin-Katalysator dessen Aktivität wesentlich hemmen. 30 Unwesentliche Mengen an Säuren sind solche, die nicht mehr als 10 Mol % bezogen auf den Amin-Katalysator ausmachen.

Der Gehalt an Amin-Katalysator in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.05 Gew.-% bis 1.0 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 0.8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.15 Gew.-% bis 0.6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

- 5 Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen Chelatkomplex-Bildner. Ein "Chelatkomplex-Bildner" im Sinne der Erfindung ist eine organische Verbindung frei von ionischen Bindungen, welche zusammen mit einem Metallkation eine Metall-Komplexverbindung bilden kann, in welcher der Chelatkomplex-Bildner in einfach oder mehrfach deprotonierter Form einen
- 10 zwei- oder mehrzähnigen Liganden darstellt. Die vom Chelatkomplex-Bildner komplexierbaren Metallkationen können dabei bereits in den Rohstoffen der Zusammensetzung enthalten sein (beispielsweise aus der Synthese der weiter oben genannten Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymere), oder sie stammen beispielsweise von allfällig später zugegebenen Metall-
- 15 Katalysatoren (siehe weiter unten).

Als Chelatkomplex-Bildner geeignet sind insbesondere Verbindungen aus der Klasse der 1,3-Diketone, 1,3-Ketoester, 1,3-Ketoamide und 8-Hydroxychinoline.

- Als Chelatkomplex-Bildner bevorzugt sind 8-Hydroxychinolin oder Derivate davon mit Alkyl-Substituenten an den aromatischen Kohlenstoff-Atomen, Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Ethylacetoacetat oder Acetessigsäure-diethylamid. Besonders bevorzugt sind Chelatkomplex-Bildner, welche mindestens einen aromatischen Ring enthalten.
- 20 Besonders bevorzugt ist 8-Hydroxychinolin.

- 25 Weiterhin besonders bevorzugt ist Dibenzoylmethan.

Der Gehalt an Chelatkomplex-Bildner in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere 0.02 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

30

Der erfindungsgemäße Einsatz des Chelatkomplex-Bildners bietet vor allem den Vorteil, dass die Lagerstabilität des Silan-Haftvermittler-enthaltenden Klebstoffs erhöht wird. Der Chelatkomplex-Bildner hemmt unerwünschte Reak-

Der Gehalt an Amin-Katalysator in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.05 Gew.-% bis 1.0 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 0.8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.15 Gew.-% bis 0.6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

5

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen Chelatkomplex-Bildner. Ein "Chelatkomplex-Bildner" im Sinne der Erfindung ist eine organische Verbindung frei von ionischen Bindungen, welche zusammen mit einem Metallkation eine Metall-Komplexverbindung bilden kann, in welcher 10 der Chelatkomplex-Bildner in einfach oder mehrfach deprotonierter Form einen zwei- oder mehrzähnigen Liganden darstellt. Die vom Chelatkomplex-Bildner komplexierbaren Metallkationen können dabei bereits in den Rohstoffen der Zusammensetzung enthalten sein (beispielsweise aus der Synthese der weiter oben genannten Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymere), oder 15 sie stammen beispielsweise von allfällig später zugegebenen Metall-Katalysatoren (siehe weiter unten).

Als Chelatkomplex-Bildner geeignet sind insbesondere Verbindungen aus der Klasse der 1,3-Diketone, 1,3-Ketoester, 1,3-Ketoamide und 8- 20 Hydroxychinoline.

Als Chelatkomplex-Bildner bevorzugt sind 8-Hydroxychinolin oder Derivate davon mit Alkyl-Substituenten an den aromatischen Kohlenstoff-Atomen, Acetylacetin, Dibenzoylmethan, Ethylacetoacetat oder Acetessigsäure-diethylamid. Besonders bevorzugt ist 8-Hydroxychinolin.

25

Der Gehalt an Chelatkomplex-Bildner in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere 0.02 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

30

Der erfindungsgemäße Einsatz des Chelatkomplex-Bildners bietet vor allem den Vorteil, dass die Lagerstabilität des Silan-Haftvermittler-enthaltenden Klebstoffs erhöht wird. Der Chelatkomplex-Bildner hemmt unerwünschte Reak-

- tionen des Silans mit dem Prepolymer während der Lagerzeit, was ohne Chelatkomplex-Bildner dazu führen würde, dass der Klebstoff während der Lagerzeit deutlich verdickt und damit bald nur noch schwierig oder gar nicht mehr applizierbar wäre. Ausserdem vermindert sich im Silan-Haftvermittler-
- 5 enthaltenden Klebstoff ohne Chelatkomplex-Bildner auch seine mechanische Festigkeit nach der Aushärtung, da das im Klebstoff enthaltene Silan bei der Aushärtung einen Alkohol freisetzt, welche im Polyurethan zu Kettenabbrüchen führt.
- 10 Bevorzugt umfasst die beschriebene Zusammensetzung mindestens einen Metall-Katalysator. Dieser kann entweder zusätzlich beigefügt werden, oder bereits in den Rohstoffen der Zusammensetzung vorhanden sein, beispielsweise aus der Synthese eines Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers. Als Metall-Katalysator bevorzugt sind Organozinn(IV)-
- 15 Verbindungen, Organotitanate oder Organozirkonate. Besonders bevorzugt sind Organozinn(IV)-Verbindungen. Als Organozinn(IV)-Verbindung geeignet sind insbesondere Dialkylzinnoxide, Dialkylzinndichloride, Dialkylzinndicarboxylate und Dialkylzinndiketonate, bevorzugt Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndi-
- 20 acetylacetonat, Dioctylzinnoxid, Dioctylzinndichlorid, Dioctylzinndiacetat, Dioctylzinndilaurat oder Dioctylzinndiacetylacetonat.
- Der Gehalt an Metall-Katalysator in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.001 Gew.-% bis 1.0 Gew.-%, insbesondere 0.005 Gew.-% bis
- 25 0.1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.
- Der Gehalt an allfällig verwendeter Organozinn(IV)-Verbindung in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.001 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, insbesondere 0.005 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zu-
- 30 sammensetzung.

Das molare Verhältnis zwischen Chelatkomplex-Bildner und Metall-Katalysator liegt bevorzugt im Bereich von 2 bis 6, insbesondere von 2 bis 4.

Die beschriebene Zusammensetzung umfasst bevorzugt weitere, für Polyurethan-Klebstoffe gebräuchliche Inhaltsstoffe, insbesondere Füllstoffe, Weichmacher, Rheologie-Additive, Haftvermittler, Trocknungsmittel oder 5 Stabilisatoren gegen UV-Licht und Oxidation, sowie weitere solche gängige Zusätze.

Insbesondere umfasst die Zusammensetzung mindestens einen Füllstoff. Als Füllstoff geeignet sind insbesondere natürliche, gemahlene oder gefällte Kreide 10 (die gänzlich oder vorwiegend aus Calciumcarbonat bestehen), welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearaten, beschichtet sind, Bariumsulfat ($BaSO_4$, auch Baryt oder Schwerspat genannt), calcinierte Kaoline, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, insbesondere hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen, Russ, insbesondere industriell 15 herstellter Russ (Carbon Black), PVC-Pulver oder Hohlkugeln. Bevorzugte Füllstoffe sind Calciumcarbonate, calcinierte Kaoline, Russ, hochdisperse Kieselsäuren sowie flammhemmende Füllstoffe, wie Hydroxide oder Hydrate, insbesondere Hydroxide oder Hydrate von Aluminium, bevorzugt Aluminiumhydroxid.

20 Es ist durchaus möglich und kann sogar von Vorteil sein, eine Mischung verschiedener Füllstoffe einzusetzen. Als Füllstoffe besonders bevorzugt sind gemahlene Calciumcarbonate, calcinierte Kaoline oder Russ. Am meisten bevorzugt sind Kombinationen von gemahlenen Calciumcarbonaten oder calcinier-ten Kaolinen und Russ.

25

Der Gehalt an Füllstoff in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

30

Insbesondere umfasst die Zusammensetzung mindestens einen Weichmacher. Als Weichmacher geeignet sind insbesondere Ester organischer Carbonsäuren, insbesondere Phthalate wie Diisononylphthalat oder Diisodecylphthalat,

- hydrierte Phthalate wie Diisononyl-1,2-cyclohexan-dicarboxylat, Adipate wie Dioctyladipat, Azelate und Sebacate, oder Ester organischer Phosphor- und Sulfonsäuren, oder Kohlenwasserstoffe wie Polybutene oder Polyisobutene. Als Weichmacher bevorzugt sind Phthalate, hydrierte Phthalate oder Adipate.
- 5 Am meisten bevorzugt sind Diisononylphthalat, Diisodecylphthalat oder Diisononyl-1,2-cyclohexandicarboxylat.

Der Gehalt an Weichmacher in der Zusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, 10 besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung wie oben erwähnt zusätzlich weitere für Polyurethan-Klebstoffe gebräuchliche Inhaltsstoffe enthalten. Beispielsweise sind derartige Inhaltsstoffe:

- Vernetzer, wie beispielsweise Oligomere und Derivate von Diisocyanaten wie MDI, TDI, HDI oder IPDI, insbesondere Isocyanurate, Carbodiimide, Uretonimide, Biurete, Allophanate und Iminooxadiazindione, oder Gemische aus MDI und MDI-Homologen (polymeres MDI oder PMDI);
- 20 – Trocknungsmittel, wie beispielsweise p-Tosylisocyanat und andere reaktive Isocyanate, Calciumoxid, oder Molekularsiebe;
- Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen der Art, wie sie als Thixotropierungsmittel („Thixotropy endowing agent“) in WO 02/48228 A2 auf den Seiten 9 bis 11 beschrieben sind, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren;
- 25 – Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen;
- oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer;
- 30 – Biozide wie beispielsweise Algizide oder Fungizide; sowie weitere üblicherweise in einkomponentigen Isocyanat-haltigen Zusammensetzungen eingesetzte Substanzen, wie zum Beispiel Fasern, bei-

spielsweise aus Polyethylen; Farbstoffe, Pigmente, oder andere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung:

- 5 a) 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% von mindestens einem isocyanat-funktionellen Polymer,
 - b) 0.05 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% von mindestens einem Silan-Haftvermittler, bevorzugt 3-Glycidoxypipropyltrimethoxysilan,
 - 10 c) 0.15 Gew.-% bis 0.6 Gew.-% von mindestens einem Amin-Katalysator, bevorzugt DMDEE,
 - d) 0.005 Gew.-% bis 0.1 Gew.-% von mindestens einer Organozinn(IV)-Verbindung,
 - e) 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-% von mindestens einem Chelatkomplex-Bildner, bevorzugt 8-Hydroxychinolin oder Dibenzoylmethan,
 - f) 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% von mindestens einem Füllstoff, und
 - 15 g) 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% von mindestens einem Weichmacher, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.
-
- 20 Eine derartige Zusammensetzung eignet sich zum Beispiel als Klebstoff zum Verkleben und Abdichten von Glas oder Siebdruckkeramik, beispielsweise im Rahmen von Fahrzeugbau oder -reparatur beim Verkleben von Glasscheiben.

Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, gegebenenfalls beschleunigt durch Erwärmung, härtet die erfindungsgemäße Zusammensetzung unter Vernetzung der isocyanatfunktionellen Polymere und gegebenenfalls enthaltenen Vernetzern und/oder latenten rasch aus. Die zur Aushärtung benötigte Feuchtigkeit kann aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), wobei die Zusammensetzung durch die Diffusion der Feuchtigkeit von aussen nach innen aushärtet. Die Zusammensetzung kann aber auch mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Zusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zuge-

spielsweise aus Polyethylen; Farbstoffe, Pigmente, oder andere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsge-

5 mässige Zusammensetzung:

- a) 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% von mindestens einem isocyanatfunktionellen Polymer,
- b) 0.05 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% von mindestens einem Silan-Haftvermittler, bevorzugt 3-Glycidoxypipryltrimethoxysilan,
- 10 c) 0.15 Gew.-% bis 0.6 Gew.-% von mindestens einem Amin-Katalysator, bevorzugt DMDEE,
- d) 0.005 Gew.-% bis 0.1 Gew.-% von mindestens einer Organo-zinn(IV)-Verbindung,
- e) 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-% von mindestens einem Chelatkomplex-Bildner, bevorzugt 8-Hydroxychinolin,
- 15 f) 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% von mindestens einem Füllstoff, und
- g) 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% von mindestens einem Weichmacher,

bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

20 Eine derartige Zusammensetzung eignet sich zum Beispiel als Klebstoff zum Verkleben und Abdichten von Glas oder Siebdruckkeramik, beispielsweise im Rahmen von Fahrzeugbau oder -reparatur beim Verkleben von Glasscheiben.

Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, gegebenenfalls beschleunigt durch Er-
25 wärmung, härtet die erfindungsgemäss Zusammensetzung unter Vernetzung der isocyanatfunktionellen Polymere und gegebenenfalls enthaltenen Vernetzern und/oder latenten rasch aus. Die zur Aushärtung benötigte Feuchtigkeit kann aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), wobei die Zusammensetzung durch die Diffusion der Feuchtigkeit von aussen nach innen aushärtet. Die Zu-
30 sammensetzung kann aber auch mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Zusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zuge-

setzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer homogen oder heterogen mit der Zusammensetzung vermischt wird.

- 5 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung besitzt eine lange Haltbarkeit, das heisst, sie ist über längere Zeit lagerstabil. Als „lagerstabil“ oder „lagerfähig“ wird eine Zusammensetzung bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur in einem geeigneten Gebinde während längerer Zeit, typischerweise mindestens 3 Monaten bis zu 6 Monaten und mehr, aufbewahrt werden kann, ohne dass sie
10 sich in ihren Anwendungs- oder Gebrauchseigenschaften, insbesondere der Viskosität, der benötigten Auspresskraft bei der Applikation aus dem Gebinde und der Vernetzungsgeschwindigkeit, durch die Lagerung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert. Dies bedeutet zum Beispiel, dass die Auspresskraft bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, gemessen
15 nach der weiter unten beschriebenen Methode bei 23 °C, nach einer Lagerung während 14 d bei 60°C (was eine beschleunigte Alterung bewirkt) bevorzugt um einen Faktor von höchstens 3, besonders bevorzugt höchstens 2.5, insbesondere höchstens 2, zunimmt im Vergleich zur Auspresskraft einer frisch hergestellten Zusammensetzung, die 7d bei 23 °C gelagert worden ist.

20

- Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung als feuchtigkeitshärtender Klebstoff oder Dichtstoff. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich insbesondere für die Applikation auf Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips, einem
25 Naturstein wie Granit oder Marmor, Glas, Glaskeramik, Siebdruckkeramik, einem Metall oder einer Metalllegierung, Holz, einem Kunststoff oder einem lackierten Material.

Bevorzugt ist die Verwendung der Zusammensetzung als Klebstoff, beispielsweise für Glas, Glaskeramik oder Siebdruckkeramik.

30

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine pastöse Konsistenz mit strukturviskosen Eigenschaften auf. Eine solche Zusammensetzung wird mittels einer geeigneten Vorrichtung auf das Substrat aufgetragen, bei-

setzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer homogen oder heterogen mit der Zusammensetzung vermischt wird.

- 5 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung besitzt eine lange Haltbarkeit, das heisst, sie ist über längere Zeit lagerstabil. Als „lagerstabil“ oder „lagerfähig“ wird eine Zusammensetzung bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur in einem geeigneten Gebinde während längerer Zeit, typischerweise mindestens 3 Monaten bis zu 6 Monaten und mehr, aufbewahrt werden kann, ohne dass sie
10 sich in ihren Anwendungs- oder Gebrauchseigenschaften, insbesondere der Viskosität, der benötigten Auspresskraft bei der Applikation aus dem Gebinde und der Vernetzungsgeschwindigkeit, durch die Lagerung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert. Dies bedeutet zum Beispiel, dass die Auspresskraft bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, gemessen
15 nach der weiter unten beschriebenen Methode bei 23 °C, nach einer Lagerung während 14 d bei 60°C (was eine beschleunigte Alterung bewirkt) um weniger als 75%, bevorzugt weniger als 50%, zunimmt im Vergleich zur Auspresskraft bei einer frisch hergestellten Zusammensetzung, die 7d bei 23 °C gelagert worden ist.

20

- Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung als feuchtigkeitshärtender Klebstoff oder Dichtstoff. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich insbesondere für die Applikation auf Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips, einem
25 Naturstein wie Granit oder Marmor, Glas, Glaskeramik, Siebdruckkeramik, einem Metall oder einer Metalllegierung, Holz, einem Kunststoff oder einem lackierten Material.

Bevorzugt ist die Verwendung der Zusammensetzung als Klebstoff, beispielsweise für Glas, Glaskeramik oder Siebdruckkeramik.

30

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine pastöse Konsistenz mit strukturviskosen Eigenschaften auf. Eine solche Zusammensetzung wird mittels einer geeigneten Vorrichtung auf das Substrat aufgetragen, bei-

spielsweise aus einer Kartusche oder mittels Zahnpachtel aus einem grösseren Gebinde. Eine erfindungsgemäss Zusammensetzung mit guten Applikationseigenschaften weist bevorzugt eine hohe Standfestigkeit und einen kurzen Fadenzug sowie tiefe Viskosität bzw. Auspresskraft auf. Das heisst, sie lässt

- 5 sich mit dem Zahnpachtel mit wenig Kraft verstreichen bzw. auspressen, bleibt nach der Applikation in der applizierten Form stehen, fliesst also nicht auseinander, und zieht nach dem Absetzen des Applikationsgerätes keinen oder nur einen sehr kurzen Faden, so dass das Substrat nicht verschmutzt wird.

10

Insbesondere weist die erfindungsgemäss Zusammensetzung eine niedrige Auspresskraft auf, gemessen nach der weiter unten beschriebenen Methode (siehe Beispiele) nach Konditionierung während 14d bei 60°C. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die gemessene Auspresskraft ≤ 1500 N, in

15 einer meist bevorzugten Ausführungsform ≤ 1250 N.

Die erfindungsgemäss Zusammensetzung wird insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen 5°C und 45°C, bevorzugt im Bereich der Raumtemperatur, aufgetragen und härtet auch bei diesen Bedingungen aus. Gegebenenfalls wird sie vor dem Auftragen erwärmt, beispielsweise auf eine Temperatur

20 im Bereich von 20°C bis 100°C, insbesondere 40°C bis 80°C, beispielsweise mit Hilfe eines Kartuschenofens.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Stabilisierung einer feuchtigkeitshärtenden Klebstoff-Zusammensetzung auf Polyurethan-Basis enthaltend

25 einen Silan-Haftvermittler und einen Amin-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff-Zusammensetzung ein Chelatkomplex-Bildner zugesetzt wird, bevorzugt mit einem Anteil von 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere 0.02 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Beimischung
30 eines Chelatkomplex-Bildners zu einer derartigen Zusammensetzung bewirkt eine Verbesserung der Lagerstabilität, ohne aber die mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung nach Aushärtung oder die Hafteigenschaften signifikant negativ zu beeinflussen. Dies ermöglicht eine einkomponentige

Formulierung, die mit wenig oder gar keinem Aktivator oder Primer eingesetzt werden kann. Die Beimischung des Chelatkomplex-Bildners erfolgt bevorzugt bereits bei der Formulierung der Zusammensetzung, kann aber auch später, beispielsweise erst bei der Abfüllung, erfolgen. Es muss allerdings darauf ge-
5 achtet werden, dass die Lagerstabilität bei Abwesenheit des Chelatkomplex- bildners nicht im erfindungsgemäßen Masse gewährleistet ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine ausgehärtete Zusammensetzung, welche erhältlich ist aus einer Zusammensetzung, wie sie vorhergehend beschrieben
10 worden ist, nach deren Härtung mit Wasser, insbesondere in Form von Luft- feuchtigkeit.

Bei den Artikeln, welche mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verklebt und/oder abgedichtet, handelt es sich insbesondere um ein Bauwerk,
15 insbesondere ein Bauwerk des Hoch- oder Tiefbaus, um ein industriell gefertig- tes Gut oder um ein Konsumgut, insbesondere ein Fenster, eine Haushaltsma- schine, oder ein Transportmittel oder ein Anbauteil eines Transportmittels, ins- besondere eine Glasscheibe.

Beispiele

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

5

Beschreibung der Messmethoden

Die **Zugfestigkeit** und die **Bruchdehnung** wurden nach DIN EN ISO 527 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min) an während 14 Tagen (d) bei 23°C (Raumtemperatur, „RT“) und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Filmen mit einer Schichtdicke von 2 mm bestimmt.

- 10 Für die Bestimmung der **Auspresskraft** wurden die Zusammensetzungen in innenlackierte Aluminiumkartuschen (Durchmesser aussen 46.9 mm, Durchmesser innen 46.2 mm Länge 215 mm, metrisches ISO-Gewinde M15 × 1.5 mm) gefüllt und mit einem Polyethlyen Stopfen (Durchmesser 46.1 mm) von Novelis Deutschland GmbH luftdicht verschlossen. Nach einer Konditionierung von 24 Stunden bei 23°C wurden die Kartuschen geöffnet und mittels Auspressgerät ausgepresst. Dafür wurde eine Düse mit einer 5 mm Innendurchmesser-Öffnung auf das Kartuschengewinde aufgeschraubt. Mit einem Auspressgerät (Zwick/Roell Z005) wurde die Kraft bestimmt, die benötigt wurde, um die Zusammensetzung mit einer Auspressgeschwindigkeit von 60 mm/min auszupressen. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus den Kräften, die nach einem Auspressweg von 22 mm, 24 mm, 26 mm und 28 mm gemessen wurde. Nach 30 mm Auspressweg wurde die Messung gestoppt.
- 15 20 25 30 Weitere Messreihen wurde durchgeführt, nachdem identische Kartuschen jeweils während 7, 14 und 21 Tagen bei 60 °C gelagert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Durchführung dieser Messungen zur Auspresskraft erfolgte danach in der gleichen Vorgehensweise wie bei der ersten Messreihe. Diese weiteren Messreihen dienten einer Einschätzung der Lagers
- stabilität der Zusammensetzungen.

Für die Bestimmung der **Haftung** wurden Klebstoffraupen der hergestellten Zusammensetzungen auf die entsprechenden Substrate appliziert, unter-

- schiedlichen Lagerungsbedingungen ausgesetzt und danach bei Raumtemperatur (23°C) und 50% relativer Luftfeuchtigkeit mittels „Raupentest“ geprüft. Hierbei wird am Ende der Raupe knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten
- 5 und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie durch Platzieren eines Schnittes bis auf den blanken Untergrund senkrecht zur Raupenziehrichtung. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen.
- 10 Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch Abschätzen des kohäsiven Anteils der Haftfläche (höherer kohäsiver Anteil bedeutet bessere Haftung):
- 1 = > 95% Kohäsionsbruch
- 15 2 = 75 - 95% Kohäsionsbruch
- 3 = 25 - 75% Kohäsionsbruch
- 4 = < 25% Kohäsionsbruch
- 5 = 0% Kohäsionsbruch (rein adhäsiver Bruch)
- 20 Die Lagerungsbedingungen für die Haftversuche waren 7 Tage bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ("7 d RT" in Tabelle 3); bzw. 7 Tage bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit, gefolgt von 7 Tage eingetaucht in Wasser bei Raumtemperatur ("+ 7 d H₂O" in Tabelle 3); bzw. 7 Tage bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit, gefolgt von 7 Tage eingetaucht in Wasser bei Raumtemperatur, gefolgt von 7 d bei 70 °C und 100 % relative Luftfeuchtigkeit ("+ 7 d 70/100" in Tabelle 3).
- 25

- Als Substrate (Haftuntergründe) bei den oben beschriebenen Haftversuchen dienten folgende gläserne oder keramisch beschichtete gläserne Materialien:
- 30 Automobilscheibenglas mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 3402 („Ferro 3402“), mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 14251 („Ferro 14251“) und mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 14279 („Ferro 14278“), sowie Floatglas,

luftseitig beklebt („Glas Luft“) und Floatglas, zinnseitig beklebt („Glas Zinn“). Alle diese Haftuntergründe sind erhältlich von Rocholl GmbH, Deutschland.

Herstellung des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers *P-1*

- 5 1300 g Polyoxypropylendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer MaterialScience AG, Deutschland; OH-Zahl 28.5 mg KOH/g), 2600 g Polyoxypropylenpolyoxyethyl-etriol (Caradol® MD34-02, Shell Chemicals Ltd., UK; OH-Zahl 35.0 mg KOH/g), 600 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (4,4'-MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer MaterialScience AG, Deutschland) und 500 g Diisodecylphthalat
- 10 (DIDP; Palatinol® Z, BASF SE, Deutschland) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanpolymer mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 2.05 Gew.-% umgesetzt.

Herstellung der Zusammensetzungen **Z1** bis **Z4** und **Ref-1** und **Ref-2**

- 15 In einem Vakummischer wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und vermischt und die Mischung schliesslich während 20 min bei 1000-1200 Umdrehungen unter Vakuum zu einer homogenen Paste verarbeitet. Diese wurde dann in innenlackierte Aluminium-Spreizkolben-Kartuschen abgefüllt.
- 20

Bei den Zusammensetzungen **Z1** bis **Z4** handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele. **Ref-1** und **Ref-2** sind Vergleichsbeispiele.

Inhaltsstoff	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
Polymer P-1	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0
DIDP ¹	19.8	19.5	19.8	19.8	20.3	20.5
8-Hydroxychinolin ² 10 Gew.-% in DIDP	0.5	-	-	-	-	-
Dibenzoylmethan ² 10 Gew.-% in DIDP	-	0.8	-	-	-	-
Ethylacetoacetat ² 10 Gew.-% in DIDP	-	-	0.5	-	-	-
N,N-Diethyl-3-oxobutan- amid ² 10 Gew.-% in DIDP	-	-	-	0.5	-	-
Silquest® A-187 ³	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Russ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
calciniertes Kaolin	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Kieselsäure ⁴	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DMDEE ⁵	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Dibutylzinnndiacetat ⁶ 10 Gew.-% in DIDP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
TOTAL	100	100	100	100	100	100

Tabelle 1: Zusammensetzung (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Z1 bis Z4 und der Referenzzusammensetzungen Ref-1 und Ref-2.

5

¹ Diisodecylphthalat (DIDP), Palatino® Z, BASF SE, Deutschland

² Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Schweiz

³ 3-Glycidoxy-propyltrimethoxysilan (Momentive Performance Materials AG, Deutschland

⁴ Aerosil® R972, Evonik Industries AG, Deutschland

10

⁵ 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) (Lupragen® N106, BASF SE, Deutschland)

⁶ BNT-CAT 400, BNT Chemicals GmbH, Deutschland

Messparameter	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
Zugfestigkeit [MPa]	10.0	8.3	8.5	7.8	7.4	9.6
Bruchdehnung [%]	360	410	420	400	360	340
Auspresskraft 7d RT [N]	540	526	551	529	516	523
Auspresskraft 7d 60°C [N]	681	696	842	823	1011	668
Auspresskraft 14d 60°C [N]	935	1037	1585	1320	n.m.	827
Auspresskraft 21d 60°C [N]	1046	1266	2303	1964	n.m.	863

Tabelle 2: Testresultate der erfindungsgemässen Zusammensetzungen Z1 bis Z4 und der Referenzzusammensetzungen Ref-1 und Ref-2 nach den weiter oben beschriebenen Messmethoden.

5

"n.m." steht für "nicht messbar" (nicht auspressbar)

10

15

20

25

Substrat	Bedingungen	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
Ferro 3402	7d RT	5	4	5	5	4	5
	+ 7d H ₂ O	4	5	5	5	4	5
	+ 7d 70/100	1	1	1	4	1	2
Ferro 14251	7d RT	3	1	4	1	1	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	4
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
Ferro 14279	7d RT	4	1	1	1	1	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
Glas Luft	7d RT	1	1	1	1	1	1
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
Glass Zinn	7d RT	2	1	3	3	2	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1

Tabelle 3: Resultate der Haftversuche auf verschiedenen Substraten unter verschiedenen Bedingungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Z1 bis Z4 und der Referenzzusammensetzungen Ref-1 und Ref-2.

Beispiele

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

5

Beschreibung der Messmethoden

Die **Zugfestigkeit**, die **Bruchdehnung**, und der **E-Modul** wurden nach DIN EN ISO 527 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min) an während 14 Tagen (d) bei 23°C (Raumtemperatur, „RT“) und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärten 10 Filmen mit einer Schichtdicke von 2 mm bestimmt.

Der **Schubmodul** (G-Modul) wurde bestimmt nach DIN 53283.

Für die Bestimmung der **Auspresskraft** wurden die Zusammensetzungen in 15 innenlackierte Aluminiumkartuschen (Durchmesser aussen 46.9 mm, Durchmesser innen 46.2 mm Länge 215 mm, metrisches ISO-Gewinde M15 × 1.5 mm) gefüllt und mit einem Polyethlyen Stopfen (Durchmesser 46.1 mm) von Novelis Deutschland GmbH luftdicht verschlossen. Nach einer Konditionierung von 24 Stunden bei 23°C wurden die Kartuschen geöffnet und mittels Auspressgerät ausgepresst. Dafür wurde eine Düse mit einer 5 mm Innendurchmesser-Öffnung auf das Kartuschengewinde aufgeschraubt. Mit einem Auspressgerät (Zwick/Roell Z005) wurde die Kraft bestimmt, die benötigt wurde, um die Zusammensetzung mit einer Auspressgeschwindigkeit von 60 mm/min auszupressen. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus den Kräften, die 20 nach einem Auspressweg von 22 mm, 24 mm, 26 mm und 28 mm gemessen wurde. Nach 30 mm Auspressweg wurde die Messung gestoppt.

Weitere Messreihen wurde durchgeführt, nachdem identische Kartuschen jeweils während 7, 14 und 21 Tagen bei 60 °C gelagert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Durchführung dieser Messungen zur Auspresskraft erfolgte danach in der gleichen Vorgehensweise wie bei der ersten Messreihe. Diese weiteren Messreihen dienten einer Einschätzung der Lagerstabilität der Zusammensetzungen.

Für die Bestimmung der **Haftung** wurden Klebstoffraupen der hergestellten Zusammensetzungen auf die entsprechenden Substrate appliziert, unterschiedlichen Lagerungsbedingungen ausgesetzt und danach bei Raumtemperatur (23°C) und 50% relativer Luftfeuchtigkeit mittels „Raupentest“ geprüft.

- 5 Hierbei wird am Ende der Raupe knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie durch Platzieren eines Schnittes bis auf den blanken Untergrund senkrecht zur Raupenziehrichtung. Die Raupenab-
10 ziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen. Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch Abschätzen des kohäsiven Anteils der Haftfläche (höherer kohäsiver Anteil bedeutet bessere Haftung):
15 1 = > 95% Kohäsionsbruch
2 = 75 - 95% Kohäsionsbruch
3 = 25 - 75% Kohäsionsbruch
4 = < 25% Kohäsionsbruch
20 5 = 0% Kohäsionsbruch (rein adhäsiver Bruch)

Die Lagerungsbedingungen für die Haftversuche waren 7 Tage bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (bei Haftung in Tabelle 3: erste Zahl), zusätzlich dazu 14 Tage bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (zweite Zahl), zu-
25 sätzlich dazu 1 Tag bei 80°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (dritte Zahl).

Als Substrate (Haftuntergründe) bei den oben beschriebenen Haftversuchen dienten folgende gläserne oder keramisch beschichtete gläserne Materialien: Automobilscheibenglas mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 3402 („Ferro 30 3402“), mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 14251 („Ferro 14251“) und mit keramischer Beschichtung Typ Ferro 14279 („Ferro 14278“), sowie Floatglas, luftseitig beklebt („Glas Luft“) und Floatglas, zinnseitig beklebt („Glas Zinn“). Alle diese Haftuntergründe sind erhältlich von Rocholl GmbH, Deutschland.

Herstellung des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers *P-1*

1300 g Polyoxypropylendiol (Acclaim® 4200 N, Bayer MaterialScience AG, Deutschland; OH-Zahl 28.5 mg KOH/g), 2600 g Polyoxypropylenpolyoxyethyl-
5 entriol (Caradol® MD34-02, Shell Chemicals Ltd., UK; OH-Zahl 35.0 mg KOH/g), 600 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (4,4'-MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer MaterialScience AG, Deutschland) und 500 g Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF SE, Deutschland) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanpolymer mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 2.05 Gew.-% umgesetzt.
10

Herstellung der Zusammensetzungen *Z-1* bis *Z-3*

In einem Vakummischer wurden entsprechend den in der Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen (Gew.-%) bei allen Zusammensetzungen 2150 g Polymer *P-1* und der Weichmacher Diisodecylphthalat (DIDP; Palatinol® Z, BASF SE, Deutschland) vorgelegt, wobei für ***Z-1*** 1015 g DIDP verwendet wurden, für ***Z-2*** 990 g und für ***Z-3*** 1025 g. Daraufhin wurden im Fall der erfindungsgemässen Zusammensetzung ***Z-2*** 25 g 8-Hydroxychinolin (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Schweiz) zugegeben. In allen Zusammensetzungen wurden danach 15 g 3-Glycidoxy-propyltrimethoxysilan (Silquest* A-187, Momentive Performance Materials AG, Deutschland) beigefügt, gefolgt von 750 g Russ (Monarch® 570, Cabot Corp., USA), 1000 g Kaolin (Satintone® W, BASF SE, Deutschland) und 50 g Kieselsäure (Aerosil® R972, Evonik Industries AG, Deutschland). Daraufhin erfolgte die Zugabe des Amin-Katalysators 2,2'-Dimorpholindiethylether (DMDEE; Lupragen® N106, BASF SE, Deutschland), wobei in ***Z-1*** und ***Z-2*** jeweils 5 g zugegeben wurden und in ***Z-3*** 10 g. Anschliessend erfolgte in den Fällen von ***Z-1*** und ***Z-2*** die Zugabe von 15 g eines Organozinn(IV)-Katalysators (Dibutylzinnacetat; BNT-CAT 400, BNT Chemicals GmbH, Deutschland), als 10 Gew.-% Lösung in DIDP. Der Mischer wurde verschlossen und während 20 min bei 1000-1200 Umdrehungen unter Vakuum gerührt und zu einer homogenen Paste mit einer Gesamtmasse von 5000 g verarbeitet. Diese wurde dann in innenlackierte Aluminium-Spreizkolben-Kartuschen abgefüllt.
20
25
30

Inhaltsstoff	Z-1	Z-2	Z-3
Polymer P-1	43	43	43
DIDP	20.3	19.8	20.5
8-Hydroxychinolin (10% in DIDP)	-	0.5	-
Silquest A-187	0.3	0.3	0.3
Monarch 570	15	15	15
Satintione W	20	20	20
Aerosil R972	1	1	1
DMDEE	0.1	0.1	0.2
Dibutylzinndiacetat (10% in DIDP)	0.3	0.3	-
TOTAL	100	100	100

Tabelle 1: Inhaltsstoffe in Gewichtsteilen (Gew.-%) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Z-2 und der Referenzzusammensetzungen Z-1 und Z-3.

5

Messparameter	Z-1	Z-2	Z-3
Zugfestigkeit [MPa]	6.5	8.1	8.2
Bruchdehnung [%]	290	300	335
E-Modul, 0.5-5% [MPa]	6.5	8.9	9.8
G-Modul, 10%, [MPa]	1.6	2.8	2.6
Auspresskraft 7d RT [N]	746	743	723
Auspresskraft 7d 60°C [N]	924	898	854
Auspresskraft 14d 60°C [N]	1535	1034	1016
Auspresskraft 21d 60°C [N]	2679	1121	1077

Tabelle 2: Testresultate der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Z-2 und der Referenzzusammensetzungen Z-1 und Z-3 nach den weiter oben beschriebenen Messmethoden.

Die Resultate der Messungen (Tabelle 2) zeigen, dass die Kombination von Organozinn(IV)-Katalysator und Silan-Haftvermittler ohne Chelatkomplex-Bildner (Referenzzusammensetzung Z-1) sich negativ auf die Mechanik (Zugfestigkeit und Bruchdehnung) auswirkt und auch die Stabilität unzureichend ist

5 (starke Zunahme der Auspresskraft). Durch erfindungsgemäße Zugabe eines Chelatkomplex-Bildners wie in Z-2 werden ähnliche Endeigenschaften und Lagerstabilität erreicht wie bei der reinen Amin-Katalyse (Referenz Z-3).

Substrat	Bedingungen	Z-1	Z-2	Z-3
Ferro 3402	7d RT	5	5	5
	14d RT	5	5	5
	1d 80°C	1	1	2
Ferro 14251	7d RT	2	3	5
	14d RT	3	3	5
	1d 80°C	1	1	1
Ferro 14279	7d RT	2	3	4
	14d RT	4	3	5
	1d 80°C	1	1	1
Glas Luft	7d RT	1	1	1
	14d RT	1	1	1
	1d 80°C	1	1	1
Glass Zinn	7d RT	1	1	4
	14d RT	1	1	4
	1d 80°C	1	1	1

10 Tabelle 3: Resultate der Haftversuche auf verschiedenen Substraten und gemäss den weiter oben beschriebenen Bedingungen der erfindungsgemässen Zusammensetzung Z-2 und der Referenzzusammensetzungen Z-1 und Z-3.

Die Haftversuche zeigen deutlich, dass beim Haftungsaufbau (7d RT und mehr) die erfindungsgemäße Zusammensetzung Z-2 praktisch gleichwertig zum nicht chelat-komplexierten Organozinn(IV)-Katalysator (Z-1) und wesentlich besser als rein Amin-katalysiert (Z-3) wirkt. Die stabilisierende Wirkung des

5 Chelatkomplex-Bildners geht also nicht zu Lasten des Haftungsaufbaus.

Patentansprüche

1. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung umfassend
 - a) mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethan-polymer,
 - 5 b) mindestens einen Silan-Haftvermittler,
 - c) mindestens einen Amin-Katalysator, und
 - d) mindestens einen Chelatkomplex-Bildner.
- 10 2. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens einen Metall-Katalysator umfasst.
- 15 3. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall-Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der Organozinn(IV)-Verbindungen, Organotitanate oder Organozirkonate, wobei Organozinn(IV)-Verbindungen bevorzugt sind.
- 20 4. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall-Katalysator eine Organozinn(IV)-Verbindung umfasst, die mit einem Anteil von 0.001 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, insbesondere 0.005 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist.
- 25 5. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis zwischen Chelatkomplex-Bildner und Metall-Katalysator im Bereich von 2 bis 6, insbesondere von 2 bis 4, liegt.
- 30 6. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymer mit einem Anteil von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-zusammensetzung, enthalten ist.

7. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Silan-Haftvermittler mit einem Anteil von 0.01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0.05 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist.
5
8. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Amin-Katalysator mit einem Anteil von 0.05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 0.8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.15 Gew.-% bis 0.6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist.
10
9. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Chelatkomplex-Bildner mit einem Anteil von 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere 0.02 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist.
15
10. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Amin-Katalysator 2,2'-Dimorpholindiethylether oder ein Derivat davon umfasst.
20
11. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Silan-Haftvermittler ausgewählt ist aus der Gruppe 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 25 wobei 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan bevorzugt ist.
30
12. Feuchtigkeitshärtende Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Chelatkomplex-Bildner ausgewählt ist aus der Gruppe 1,3-Diketone, 1,3-

Ketoester, 1,3-Ketoamide und 8-Hydroxychinoline, wobei 8-Hydroxychinolin bevorzugt ist.

13. Verfahren zur Stabilisierung einer feuchtigkeitshärtenden Klebstoff-Zusammensetzung auf Polyurethan-Basis enthaltend einen Silan-Haftvermittler und einen Amin-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff-Zusammensetzung ein Chelatkomplex-Bildner zugemischt wird, bevorzugt mit einem Anteil von 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-%, insbesondere 0.02 Gew.-% bis 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.03 Gew.-% bis 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.
14. Verwendung einer feuchtigkeitshärtenden Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 als Kleb- oder Dichtstoff, insbesondere für die Klebung von Glas oder Siebdruckkeramik in Fahrzeugbau oder -reparatur.
15. Ausgehärtete Zusammensetzung erhältlich aus einer feuchtigkeitshärtenden Klebstoff-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 nach deren Härtung mit Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV.	C08G18/76	C08G18/16	C08G18/20	C08G18/30	C08G18/48
		C09J175/08				

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 C09J

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	US 5 290 853 A (REGAN JOHN F [US] ET AL) 1 March 1994 (1994-03-01) column 1, lines 1-24 column 1, line 59 - column 2, line 9 column 5, line 54 - column 6, line 68 column 3, line 67 - column 4, line 23 -----	1-15
X	EP 1 857 480 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US] HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 21 November 2007 (2007-11-21) paragraphs [01.6], [0021] - [0022], [0026] - [0040] tables 1-4 -----	1-15
X	DD 108 103 A1 (BAUM) 5 September 1974 (1974-09-05) pages 2-3 -----	1-15
		-/-

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	Date of mailing of the international search report
8 January 2016	19/01/2016

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

Lartigue, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070117

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 706 075 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 12 March 2014 (2014-03-12) paragraphs [0001] - [0008] paragraphs [0079] - [0082] paragraphs [0089] - [0091] -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/070117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5290853	A 01-03-1994	NONE			
EP 1857480	A1 21-11-2007	AT 529459 T CN 101307217 A EP 1857480 A1 ES 2373745 T3 JP 5259120 B2 JP 2007308705 A US 2007270567 A1			15-11-2011 19-11-2008 21-11-2007 08-02-2012 07-08-2013 29-11-2007 22-11-2007
DD 108103	A1 05-09-1974	NONE			
EP 2706075	A1 12-03-2014	CN 104640898 A EP 2706075 A1 EP 2895519 A1 JP 2015530440 A US 2015203728 A1 WO 2014040992 A1			20-05-2015 12-03-2014 22-07-2015 15-10-2015 23-07-2015 20-03-2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070117

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/76 C08G18/16 C08G18/20 C08G18/30 C08G18/48
 C09J175/08

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09J

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 5 290 853 A (REGAN JOHN F [US] ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Spalte 1, Zeilen 1-24 Spalte 1, Zeile 59 - Spalte 2, Zeile 9 Spalte 5, Zeile 54 - Spalte 6, Zeile 68 Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 23 -----	1-15
X	EP 1 857 480 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US] HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 21. November 2007 (2007-11-21) Absätze [01.6], [0021] - [0022], [0026] - [0040] Tabellen 1-4 -----	1-15
X	DD 108 103 A1 (BAUM) 5. September 1974 (1974-09-05) Seiten 2-3 ----- -/-	1-15

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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

8. Januar 2016

19/01/2016

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

Lartigue, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/070117

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A 1	EP 2 706 075 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 12. März 2014 (2014-03-12) Absätze [0001] - [0008] Absätze [0079] - [0082] Absätze [0089] - [0091] -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5290853	A	01-03-1994		KEINE		
EP 1857480	A1	21-11-2007	AT CN EP ES JP JP US	529459 T 101307217 A 1857480 A1 2373745 T3 5259120 B2 2007308705 A 2007270567 A1		15-11-2011 19-11-2008 21-11-2007 08-02-2012 07-08-2013 29-11-2007 22-11-2007
DD 108103	A1	05-09-1974		KEINE		
EP 2706075	A1	12-03-2014	CN EP EP JP US WO	104640898 A 2706075 A1 2895519 A1 2015530440 A 2015203728 A1 2014040992 A1		20-05-2015 12-03-2014 22-07-2015 15-10-2015 23-07-2015 20-03-2014