

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum
Internationales Büro

**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2012 (07.06.2012)**



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/072502 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 101/10 (2006.01) *C09J 201/10* (2006.01)
C09D 201/10 (2006.01)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/070999

(22) **Internationales Anmeldedatum:**
25. November 2011 (25.11.2011)

(25) **Einreichungssprache:** Deutsch

(26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
10193625.0 3. Dezember 2010 (03.12.2010) EP

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **KLAPDOHR, Simone** [DE/DE]; Schmellerstraße 7, 83022 Rosenheim (DE). **MEZGER, Jochen** [DE/DE]; Leiblstraße 2a, 84518 Garching an der Alz (DE). **WALTHER, Burkhard** [DE/DE]; Trostberger Str. 5, 84518 Garching (DE). **MACK, Helmut** [DE/DE]; Am Holzberg 6, 83278 Traunstein (DE).

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

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

WO 2012/072502 A1

Härtbare Zusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend organische Prepolymere mit mindestens zwei durch Wasser vernetzbaren Organosilicium-

- 5 Endgruppen, Borsäure und/oder Borsäureester sowie eine Amin-Komponente. Weiterhin wird ein Verfahren zur Härtung dieser Zusammensetzungen offenbart sowie die Verwendung von Borsäure und/oder Borsäureestern und einer Amin-Komponente als Kondensationskatalysator.
- 10 Härtbare Polymersysteme, die über reaktive Organosilicium-Endgruppen, insbesondere Alkoxy-silylgruppen verfügen, sind bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit, die in das zu härtende Material eindiffundiert und Katalysatoren sind alkoxy-silantermierte Polymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen miteinander zu kondensieren. Bei dem Grundgerüst der härtbaren
- 15 Polymersysteme kann es sich beispielsweise um Acrylate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polycarbonate, Polyester und Polyether handeln. Je nach Gehalt an Alkoxy-silylgruppen und deren Aufbau bilden sich dabei langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder hochvernetzte Systeme (Europlaste).
- 20 Feuchtigkeitshärtende Kleb- und Dichtstoffe sowie Lacke und Beschichtungen spielen seit Jahren eine bedeutende Rolle bei zahlreichen technischen Anwendungen. Kleb- und Dichtstoffe auf Basis von silylierten Polyurethanen, z.B. SPUR®-Polymere der Momentive Preformance Materials Inc., Desmoseal® der Bayer Material Science AG,
- 25 silylierten Polyharnstoffen; silyl-terminierten Polyethern z.B. MS-Polymer® der Kaneka Corp., ST Polymere der Hanse Chemie AG sowie α, ω- silyl-terminierten Acrylaten, bzw. Arcylat-Telechele, z.B. X-MAP® der Kaneka Corp. und silylierten Polysulfiden weisen ein sehr breites Anwendungsspektrum auf und werden in dem jeweiligen Einsatzzweck angepassten Formulierungen eingesetzt, beispielsweise im Hoch- und
- 30 Tiefbau, in der Flugzeug- oder Fahrzeugindustrie und im Schiffbau. Insbesondere zeichnen sich diese Kleb- und Dichtstoffe durch ein breites Haftspektrum auf einer Vielzahl von Substraten ohne Oberflächenvorbehandlung durch Primer aus.
- 35 Übliche Katalysatoren für die Härtung von Polymeren mit Organosilicium-Endgruppen und insbesondere alkoxy-silantermintierten Polymeren sind Zinnkatalysatoren. Es eignen sich aber auch viele andere Katalysatoren.

Die WO 2009/021928 A1 beschäftigt sich mit silanvernetzenden, härtbaren Zusammensetzungen und deren Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen. Als

- 40 Katalysatoren zur Steuerung der Härtungsgeschwindigkeit werden insbesondere metallorganische Verbindungen von Titan, Eisen, Bismut, Zirkonium, Aluminium und

Zinn genannt. Weiterhin saure Verbindungen wie Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure sowie Amine. Als Härtungskatalysatoren werden auch Borhalogenide offenbart.

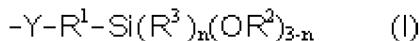
Um den Einsatz von Zinnverbindungen als Härtungskatalysator für Kleb- und Dichtstoffe zu vermeiden und um nach dem Aushärten eine besonders gute Elastizität und Dehnbarkeit zu erhalten, schlägt die WO 2009/133062 ein Verfahren vor, bei dem zunächst ein difunktionelles organisches Polymer mit einem organofunktionellen Silan umgesetzt wird. Das erhaltene Prepolymer wird anschließend mit einem Silankondensationskatalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe und/oder der vierten Nebengruppe und heterocyclischen organischen Aminen, Aminkomplexen der Elementverbindungen oder deren Mischungen, sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen vermischt.

Als Offen-Zeit bezeichnet man bei Klebeverfahren und Klebetechniken die Zeitspanne von Beginn des Auftrages des Klebstoffs bis zum Zusammenfügen der Fügeteile, in welcher noch eine optimale Klebeverbindung erhalten wird. Ein Überschreiten dieser Zeit führt zu schlechteren mechanischen Eigenschaften der Klebeverbindung. Bei den nach dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren beginnt das mit Organosilicium-Endgruppen terminierte Prepolymer sofort in Gegenwart von Wasser zu reagieren. Hierbei nimmt die Viskosität schnell zu. Für viele Anwendungen wäre es aber vorteilhaft, eine längere Offen-Zeit mit gleichbleibender Viskosität einzustellen zu können, in der das Material gleichbleibend gut verarbeitet werden kann. Anschließend sollte ab einem gewissen Zeitpunkt eine sehr schnelle Aushärtung erfolgen, so dass das Material schnell zu seiner eigentlichen Bestimmung genutzt werden kann bzw. weitere Arbeitsschritte oder Aufbauschritte (wie z. B. Folgebeschichtungen) ausgeführt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung einer härtbaren Zusammensetzung, die nach Aktivierung eine lange Offen-Zeit besitzt, in der die Zusammensetzung eine gleichbleibende Viskosität aufweist und anschließend sehr schnell aushärtet. Die Offen-Zeit sollte sich hierbei je nach Einsatzzweck in möglichst weiten Grenzen einstellen lassen. Weiterhin sollten die hierdurch erhaltenen gehärteten Zusammensetzungen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Dehnbarkeit aufweisen. Die Zusammensetzungen sollten weiterhin frei von Zinnverbindungen sein.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung enthaltend
(A) mindestens 5 Gew.-% eines organischen Prepolymeren P mit mindestens zwei durch Wasser vernetzbaren Organosilicium-Endgruppen,
(B) 0,01 bis 3,0 Gew.-% Borsäure und/oder Borsäureester und
(C) 0,01 bis 3,0 Gew.-% einer Amin-Komponente.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Prepolymer P Organosilicium-Endgruppen der Formel (I)



5

wobei Y repräsentiert wird durch eine bivalente Bindegruppe

R¹ repräsentiert wird durch eine divalente Kohlenwasserstoffeinheit mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

10 OR² gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkoxygruppe, wobei R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt und/oder OR² eine Phenoxygruppe, eine Naphtyloxygruppe, eine Phenoxygruppe, welche an der ortho-, metha- und/oder para-Position substituiert ist, mit einer C₁-C₂₀ Alkyl-, Alkylaryl-, Alkoxy-, Phenyl-, substituierten Phenyl-, Thioalkyl-, Nitro-, Halogen-, Nitril-, Carboxyalkyl-, Carboxyamid-, -NH₂ und/oder NHR⁴-Gruppe, worin R⁴ eine lineare, verzweigte oder zyklische C₁-C₂₀ Alkylgruppe darstellt, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl (n-, iso-), Butyl (n-, iso-, sec.-) oder Phenyl,

15 R³ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkyl, Alkenyl, Arylen, Arylalkyl oder Alkylaryl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoffatome enthalten

20 können,

n repräsentiert wird durch 0, 1 oder 2.

Insbesondere bevorzugt wird Y in Formel (I) repräsentiert durch -N(C=O)-, -NR-, -NH- oder -S- oder Organopolysiloxan, R repräsentiert durch eine Alkylgruppe oder

25 Arylgruppe mit ein bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Propyl, Butylgruppe (n-, iso-, sec-), Cyclohexyl, Phenyl und Naphthyl, wobei OR² gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkoxygruppe, wobei R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt.

30 In einer speziellen Ausführungsform bestehen die Organosilicium-Endgruppen aus Endgruppen der Formel (I).

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, im Vergleich zum Stand der Technik, eine über einen weiten Bereich einstellbare Offen-Zeit aufweisen und anschließend sehr schnell durchhärten.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Zusammensetzungen auf Basis von Prepolymern P mit mindestens zwei durch Wasser vernetzbaren Organosilicium-Endgruppen, enthaltend Borsäure und/oder Borsäureester und eine Amin-Komponente. Besonders

40 bevorzugt handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung um einen Kleb- oder Dichtstoff oder eine Beschichtung. Weiterhin kann es sich aber auch um Farben oder Lacke handeln.

- Insbesondere Alkoxy silangruppen haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Wasser zu hydrolysieren. Dabei bilden sich Organosilanole (siliciumorganische Verbindung enthaltend ein- oder mehrere Silanolgruppen, SiOH-Gruppen) und durch nachfolgende Kon-
- 5 densationsreaktionen Organosiloxane (siliciumorganische Verbindung enthaltend ein oder mehrere Siloxangruppen, Si-O-Si-Gruppen). Als Ergebnis dieser Reaktion härtet die Zusammensetzung aus. Dieser Prozess wird auch als Vernetzung bezeichnet. Das für die Aushärtungsreaktion benötigte Wasser kann entweder aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), durch die Reaktion von Borsäure (B) mit Amin (C) gebildet werden
- 10 oder die Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, z. B. durch Bestreichen oder durch Besprühen oder es kann der Zusammensetzung bei der Applikation eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, z. B. in Form einer wasserhaltigen Paste, die bspw. über einen Statikmischer eingemischt wird.
- 15 Die erfindungsgemäßen organischen Prepolymeren P mit Organosilicium-Endgruppen der Formel (I) werden insbesondere durch Umsetzung von entsprechenden Prepolymeren mit geeigneten Silylierungsmitteln erhalten. Hierbei eignen sich als Silylierungsmittel insbesondere
- 20 1. primäre und/oder sekundäre Aminoalkoxysilane; α oder γ Stellung
z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$
 $\text{RNH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$
 $\text{RNH}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$
- 25 Wobei R eine Alkylgruppe oder Arylgruppe mit ein bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Propyl, Butylgruppe (n-, iso-, sec-), Cyclohexyl, Phenyl und Naphthyl darstellt,
2. Isocyanatoalkoxysilane; α oder γ Stellung
3. Produkte erhalten durch Michael Addition primärer Aminoalkoxysilane in α - und
- 30 γ -Stellung und Ringschluss zum Hydantoin, z.B. US 5364955.

Es können aber auch Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen im Prepolymer P vorhanden sein.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform sind als Silylierungsmittel-Komponente insbesondere Aminogruppen oder Isocyanatgruppen enthaltende Alkoxy silane von Interesse. Als Aminogruppen enthaltende Alkoxy silane sind insbesondere Verbindungen geeignet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, 3-Amino-2-methylpropyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-methyldimethoxysilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-
- 40

dimethoxymethylsilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethylmethoxydimethylsilan, Aminomethyl-triethoxysilan, Aminomethyl-diethoxymethylsilan, Aminomethyl-ethoxydimethylsilan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, N-Ethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-Ethyl-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, N-Butyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-amino-2-methylpropyl-tri-methoxysilan, N-Methyl-3-amino-2-methylpropyl-dimethoxymethylsilan, N-Ethyl-3-amino-2-methylpropyl-dimethoxymethylsilan, N-Ethyl-3-aminopropyl-dimethoxy-methylsilan, N-Ethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-Phenyl-4-aminobutyl-trimethoxysilan, N-Phenyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Phenyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Cyclohexyl-aminomethyl-di-methoxymethylsilan, N-Cyclohexyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Methyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Methyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Ethyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Ethyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Propyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Propyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-Butyl-aminomethyl-dimethoxymethylsilan, N-Butyl-aminomethyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-amino-propyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-amino-propyl-methyldimethoxysilan, 3-[2-(2-Aminoethylamino)-ethylamino]-propyl-trimethoxysilan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(dimethoxy(methyl)silylpropyl)amin, Bis(trimethoxysilylmethyl)amin, Bis(dimethoxy(methyl)silylmethyl)amin, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, N-Methyl[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]carbamate, N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamate, N-Dimethoxy(methyl)silyl-methyl-carbamate sowie deren Analoga mit Ethoxy- oder Isopropoxygruppen oder n-Propoxygruppen oder n-Butoxygruppen oder iso-Butoxygruppen oder sec.-Butoxygruppen anstelle der Methoxygruppen am Silicium.

Als Isocyanatgruppen enthaltende Alkoxy silane sind insbesondere Verbindungen geeignet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isocyanatopropyltriethoxysilan, Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, Isocyanatomethyltrimethoxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldiethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldimethylmethoxysilan oder Isocyanatomethyl-dimethylethoxysilan, sowie deren Analoga mit Isopropoxy- oder n-Propoxygruppen.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat n in der Formel (I) den Wert 0 oder 1, so dass insbesondere Tri- bzw. Dialkoxy silylgruppen vorliegen. Der besondere Vorteil von Dialkoxy silylgruppen liegt darin, dass die entsprechenden Zusammensetzungen nach der Aushärtung elastischer und weicher sind als Trialkoxy silylgruppen enthaltende Systeme. Sie sind deshalb insbesondere für eine Anwendung als Dichtstoffe geeignet. Darüber hinaus spalten sie bei der Aushärtung weniger Alko-

hol ab und bieten deshalb auch unter physiologischen Gesichtspunkten einen Anwendungsvorteil. Mit Trialkoxysilylgruppen hingegen lässt sich ein höherer Vernetzungsgrad erreichen, was besonders vorteilhaft ist, wenn nach der Aushärtung eine harte, feste Masse gewünscht wird. Darüber hinaus sind Trialkoxysilylgruppen reaktiver, ver-

5 netzen also schneller und senken somit die benötigte Menge an Katalysator, und sie weisen Vorteile beim "kalten Fluss" auf. In einer besonderen Ausführungsform hat n somit den Wert 0.

Es ist erfindungswesentlich Borsäure und/oder Borsäureester in einer Menge zwischen

10 0,01 bis 3,0 Gew.-% einzusetzen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Die Einsatzmenge hat hierbei einen wesentlichen Einfluss auf die Offene-Zeit des Systems sowie die Geschwindigkeit der Durchhärtung. Je nach gewünschter Offener-Zeit des erfindungsgemäßen Systems haben sich 0,05 bis 2,0 Gew.-% der Borsäure und/oder Borsäureester, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusamme-

15 nsetzung als bevorzugt erwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Borsäureester um mindestens eine Verbindung aus der Reihe Borsäuretri-C₁-C₆-alkylester, insbesondere Borsäuretrimethylester, Borsäuretriethyl ester und/oder Borsäuretripropylester, Ester

20 von Diolen, wie 2-Butoxy-2-bora-1,3-dioxolan, 2-Ethoxy-4,5-dimethyl-[1.3.2]-dioxaborolan, 1-Aza-5-bora-4,7,13-trioxa-bicyclo[3.3.3]undecan, 4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan, gemischte Borsäureester von Aminoalkoholen und Diolen, wie z. B. 2-(2'-Aminoethoxy)-4,5-dimethyl-[1.3.2]-dioxaborolan, Ester von Säuren, wie Triacetylborat, oder Chelate der Oxalsäure oder Weinsäure.

25 Weiterhin hat die Wahl der Amin-Komponente und deren Einsatzmenge in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wesentlichen Einfluss auf die Offene-Zeit des Systems sowie die Geschwindigkeit der Durchhärtung. Je nach gewünschter Offener-Zeit des erfindungsgemäßen Systems haben sich 0,05 bis 2,0 Gew.-% der Amin-

30 Komponente, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung als bevorzugt erwiesen. Bei der Amin-Komponente (C) kann es sich bevorzugt um mindestens ein Amin aus der Reihe Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Laurylamin, Dibutylamin, Triethylamin, Cyclohexylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Diethyltriethylamin, 3-(Dimethylamino)-1-propylamin, Pentamethyldiethyl-

35 lentiarnin, Benzylamin, aminofunktionelle Silane, insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(β-Aminoethyl)aminopropylmethyldiethoxysilan und N-(β-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan) und heterocyclische organische Amine

40 handeln, insbesondere N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylpiperazin, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), N-(2-Hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornan, 1,8-Diazadicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N-Dodecyl-2-

- methylimidazol, N-Methylimidazol, 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Methylmorpholin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(4-morpholino)ethyl)amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)propyl)amin, Tris(2-(4-morpholino)butyl)amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino)ethyl)amin, Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino)ethyl)amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morphinopropylpyrrolidon, N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) und Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether, Piperazine, wie N,N-Dimethylpiperazin, Guanidine, wie N,N,N',N'-Tetramethylguanidin, Diphenylguanidin und N,N-Diethyl-N',N'-dipropyl-N''-(4-chlorphenyl)-guanidin.
- 15 Bei der Amin-Komponente kann es sich weiterhin um eine Verbindung handeln, welche erst in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein Amin freisetzt. Insbesondere kann es sich dabei um ein latentes Amin handeln. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare latente Amine sind Ketimine, hergestellt aus primären Aminen und Ketonen. Geeignete Ketone sind beispielsweise Aceton, Methylethlyketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Methylamylketon, Diethylketon, Dipropylketon, Cyclohexanon. Weitere verwendbare latente Amine sind Aldimine, insbesondere Umsetzungsprodukte von primären Aminen mit Aldehyden und Enamine, hergestellt aus sekundären Aminen und Aldehyden oder Ketonen und Oxazolidine, hergestellt aus Aminoalkoholen und Isocyanaten). Als Amine können die 20 Amine eingesetzt werden, welche bereits als Komponente C beschrieben sind.
- 25

- In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung die Amin-Komponente (C) in einer Matrix eingeschlossen, wobei es sich insbesondere um ein Einkomponenten-System handelt. Die Amin-Komponente (C) liegt hierbei bevorzugt in verkapselter Form vor. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Amin-Komponente (C) und die Matrix als Kern-Schale-Kapsel oder als Matrix-Kapsel vor. Insbesondere weist die Kapsel oder die Matrix-Kapsel einen Durchmesser von 50 bis 3000 µm, bevorzugt 100 bis 1500 µm, insbesondere 200 bis 1000 µm, auf.
- 30
- 35 Bevorzugt handelt es sich bei der Matrix um ein quellbares Polymerisat wie Polyacrylsäure, wasserlösliche sulfogruppenhaltige Copolymeren, wie beispielsweise in der WO 2007093392 beschrieben, oder um eine anorganische Matrix wie Silica, Titanoxide, Kieselgel, anorg-org. Hybridmaterialien, lösliche Salze, wie Calciumchlorid, Alginat, Carrageen, Gellan gum, Amylosen und Chitosan. Je nach eingesetzter Matrix kann die 40 Amin-Komponente (C) in den erfindungsgemäßen Mischungen durch die Einwirkung von Umgebungsfeuchtigkeit, Scherenergie, Strahlung und/oder pH-Änderungen freige-

setzt werden.

Es kann auch vorteilhaft sein mindestens zwei Amine als Amin-Komponente (C) einzusetzen, wobei es sich bei einem Amin bevorzugt um einen Haftvermittler aus der Reihe
5 der bereits genannten aminofunktionellen Silane handelt.

Als besonders geeignet haben sich Amine aus der Reihe Butylamin, Hexylamin, Triethylamin, Octylamin, Laurylamin, Dibutylamin, 3-(Dimethylamino)-1-propylamin, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), N-(2-Hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornan, 1,8-
10 Diazadicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU) und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en erwiesen.

Das molare Verhältnis von Borsäure und/oder Borsäureestern zu der Amin-Komponente kann in weiten Bereichen frei variiert werden. Es ist vorteilhaft, wenn das Verhältnis von 1: 0,003 bis 1: 300, insbesondere 1:0,05 bis 1:20 und besonders bevorzugt 1 : 0,1 bis 1 : 10 beträgt.
15

Durch entsprechende Wahl des Verhältnisses von Amin zu Borsäureester und/oder Borsäure und der Einsatzmenge bezogen auf die Gesamtzusammensetzung kann die Offene-Zeit in weiten Grenzen eingestellt werden. Insbesondere beträgt diese zwischen 0,5 Minuten und 3 Tagen, bevorzugt 5 min bis 10 h und insbesondere bevorzugt 20 10 Minuten bis 1 Stunde.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Systems ist die anschließend schnelle Durchhärtung. Die Durchhärtungsgeschwindigkeit wurde, wie in den Beispielen beschrieben, gemessen. Die Geschwindigkeit der Durchhärtung kann in weiten Bereichen variiert werden und ist abhängig von der Art und Menge der Borsäurekomponente und der Aminkomponente. Es können mittlere Durchhärtungsgeschwindigkeiten für 10 mm von weniger als 2 Tagen erreicht werden.
25

Bei dem organischen Prepolymeren P kann es sich bevorzugt um mindestens eine Polymerverbindung auf Basis von Acrylaten, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polymethacrylaten und Polyester handeln. Die Prepolymere können darüber hinaus auch Polyorganosiloxan-blöcke enthalten, die beispielsweise eingebaut werden durch Hydrosilylierung von H-terminierten Polyorganosiloxanen an Vinyl-Gruppen tragende Polymerbausteine. Weiterhin können die Polyorganosiloxane reaktive Gruppen enthalten, über welche das Polyorganosiloxan kovalent in das organische Prepolymer P eingebaut ist. Bevorzugte reaktive Gruppen sind hier primäre und sekundäre Aminogruppen, Hydroxygruppen, Carboxy- und Epoxygruppen, Trialkoxysilane sowie (Meth)acrylatgruppen.
30
35
40 Handelt es sich bei dem Grundgerüst der organischen Prepolymeren P um Polyurethane und Polyharnstoffe sind diese aus mindestens einer Polyol- bzw. Polyamin-Komponente sowie einer Polyisocyanatkomponente aufgebaut und können optional

Kettenverlängerer enthalten.

Die Herstellungsweise der Polyurethan- oder Polyharnstoff-Prepolymere ist für die vorliegende Erfindung nicht kritisch. Es kann sich somit um einen einstufigen Prozess

5 handeln, wobei die Polyole und/oder Polyamine, Polyisocyanate und Kettenverlängerer gleichzeitig miteinander zur Reaktion gebracht werden, was bspw. in einer Batch-Reaktion geschehen kann, oder es kann sich um einen zweistufigen Prozess handeln, in dem bspw. zunächst ein Prepolymer gebildet wird, welches im Anschluss mit Kettenverlängerern zur Reaktion gebracht wird.

10

Die Polyurethane oder Polyharnstoffe können auch noch weitere Struktureinheiten enthalten, insbesondere kann es sich hierbei um Allophanate, Biuret, Uretdion oder Cyanurate handeln. Die vorgenannten Gruppen sind allerdings nur Beispiele, wobei die erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyharnstoffe auch weitere Struktureinheiten 15 enthalten können. Auch der Grad der Verzweigung ist für die vorliegende Erfindung unkritisch, so dass sowohl lineare als auch hochverzweigte Polymere eingesetzt werden können.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das molare Verhältnis der im Polymer enthaltenen Isocyanat-Komponente zu der Summe der Polyol- bzw. Polyamin-Komponente 0,01 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 1,8.

25

Bei der Isocyanat-Komponente handelt es sich bevorzugt um eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Verbindung, bevorzugt um ein Diiso-

30

cyanat oder Triisocyanat, wobei es sich auch um Mischungen dieser Verbindungen handeln kann. Hierbei ist es als bevorzugt anzusehen, dass es sich um Hexamethyl-

lendiisocyanat-1,6 (HDI), HDI Dimer, HDI Trimer, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI)

und/oder 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polymeres MDI,

35

Carbodiimid-modifiziertes 4,4'-MDI, m-Xylylendiisocyanat (MXDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), 4,4'-

Dicyclohexylmethandiisocyanat (H12MDI), Naphthalin-1,5-Diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H6XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, 1,6-

40

Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan (IMCI) sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C12DI) handelt. Weiterhin kann es sich um 4-Dichlorophenyl diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 4-Chloro-1,3-phenylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylenediisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,5-Tetrahydronaphthalendiisocyanat, Triisocyanatotoluol, Methylenbis(cyclohexyl)-2,4'-

diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat handeln. Insbesondere sind Polyisocyanate mit zwei oder drei Isocyanatgruppen pro Molekùl geeignet. Es kann sich aber auch um Mischungen von Polyisocyanaten handeln, wobei die durchschnittliche Anzahl der Isocyanatgruppen in der Mischung insbesondere bei 2,1 bis 2,3, 2,2 bis 2,4

- oder 2,6 bis 2,8 liegen kann. Derivatisierte Polyisocyanate können ebenfalls verwendet werden, beispielsweise sulfonierte Isocyanate, blockierte Isocyanate, Isocyanurate und Biuret-Isocyanate.

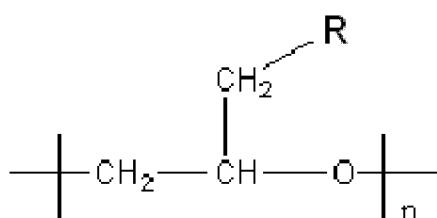
Bei der Polyol- bzw. Polyamin-Komponente handelt es sich bevorzugt um Polyethoxy-

- 10 resterpolyol, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polybutadienpolyole und Polycarbonatpolyole, wobei es sich auch um Mischungen dieser Verbindungen handeln kann. Die Polyole und/oder Polyamine enthalten bevorzugt zwischen zwei und 10, besonders bevorzugt zwischen zwei und drei Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 32 und 30000, besonders bevorzugt zwischen 90 und 18000 g/mol. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen. Als typische Beispiele wären difunktionelle Polypropylenglykole zu nennen. Es können auch bevorzugt Hydroxylgruppen aufweisende statistische Copolymeren und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden.

15 20 Geeignete Polyetherpolyole sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyether, wie die unter Verwendung von Startermolekülen hergestellten Polyole mittels KOH- oder DMC- Katalyse aus Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin.

25 Konkret eignen sich insbesondere auch Poly(oxytetramethylen)glykol (Poly-THF), 1,2-Polybutylenglykol, oder deren Mischungen. Insbesondere geeignet sind Polypropylenoxid, Polyethylenoxid und Butylenoxid und deren Mischungen. Ein weiterer als Polyolkomponente einsetzbarer Copolymerotyp, der endständig Hydroxylgruppen aufweist, ist gemäß der allgemeinen Formel (herstellbar z.B. mittels "Controlled" High-Speed

30 Anionic Polymerization gemäß Macromolecules 2004, 37, 4038-4043):



in welcher R gleich oder verschieden ist und bevorzugt durch OMe, OiPr, Cl oder Br repräsentiert wird.

- 35 Weiterhin eignen sich als Polyol-Komponente insbesondere die bei 25°C flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyesterdi- bzw. polyole, die durch Kondensation

- von Di- oder Tricarbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und/oder Dimerfettsäure, mit niedermolekularen Diolen, Triolen oder Polyolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol,
- 5 Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Pentaerythritol und/ oder Trimethylolpropan, herstellbar sind.

Eine weitere geeignete Gruppe der Polyole sind die Polyester z.B. auf der Basis von

10 Caprolacton, welche auch als "Polycaprolactone" bezeichnet werden. Weitere einsetzbare Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole sowie Polyole auf Basis pflanzlicher Öle und ihrer Derivate, wie Rizinusöl und dessen Derivate oder epoxidiertes Sojabohnenöl. Außerdem kommen Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate in Frage, welche durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z. B. Diphenylcarbonat, Dime-

15 thylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich sind. Besonders eignen sich z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A, Glyzerin, Trimethylolpropan,

20 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 1,3,4,6-Dianhydrohexite. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, welche u.a. unter dem Handelsnamen „Poly-bd®“ käuflich sind, können als Polyol-Komponente ebenso wie deren hydrierten Analoga dienen. Weiterhin kommen Hydroxy-funktionelle Polysulfide, welche unter dem Handelsnamen „Thiokol® NPS-25 282“ vertrieben werden, sowie hydroxy-funktionelle Polysiloxane in Frage.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Polyamin-Komponente eignen sich insbesondere Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine, wie N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, Säurehydrazide der Adipinsäure, Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure, Terephthalsäure, Semicarbazidoalkylen-hydrazide, wie 13-Semicarbazidopropionsäurehydrazid, Semicarbazidoalkylen-carbazinester, wie z. B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester und/ oder Aminosemicarbazid-Verbindungen, wie 13-Aminoethylsemicarbazidocarbonat. Weiterhin eignen sich zur Herstellung der Polyurethane und Polyharnstoffe Polyamine basierend auf Polyestern, Polyolefinen, Polyacetalen, Polythioethern, Polyethercarbonaten, Polyethyleneterephthalaten, Polyesterramiden, Polycaprolactamen, Polycarbonaten, Polycaprolactonen und Polyacrylaten, welche mindestens zwei Amingruppen aufweisen. Polyamine, z.B. solche, die unter dem Handelsnamen Jeffamine® (es handelt sich um Polyetherpolyamine) vertrieben werden, sind auch geeignet.

40 Als Polyol-Komponente und/oder Polyamin-Komponente kommen auch die als sogenannte Kettenverlänger bekannten Spezies in Frage, welche bei der Herstellung von

Polyurethanen und Polyharnstoffen mit überschüssigen Isocyanatgruppen reagieren, normalerweise ein Molekulargewicht (Mn) von unter 400 aufweisen und häufig in Form von Polyolen, Aminopolyolen oder aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Polyaminen vorliegen.

5

Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise:

- Alkandiole, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3-Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexanediol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Hexylenglykol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexanediol, Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- or 1,6-Hexandiol, Neopentylhydroxypivalat, Neopentylglycol, Dipropylene glycol, Diethyleneglycol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexanediol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Phenyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Propyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-Di-tert-butyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-propyl-1,3-propandiol, 1-Dihydroxymethylbicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethyl-1,3-propanediol, 2,2-Dipropyl-1,3-propandiol, 2-Cyclohexyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexanediol, 2,5-Diethyl-2,5-hexandiol, 2-Ethyl-5-methyl-2,5-hexanediol, 2,4-Dimethyl-2,4-pentandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 1,4-Bis(2'-hydroxypropyl)benzol, und 1,3-Bis(2'-hydroxypropyl)benzol und
 - δ-Hydroxybutyl-ε-hydroxy-capronsäureester, ω-Hydroxyhexyl-γ-hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-(β-hydroxyethyl)-ester oder Terephthalsäure-bis-(β-hydroxyethyl)-ester und
 - Aliphatische Diamine, aromatische Diamine und alicyclische Diamine, insbesondere Methylenediamin, Ethylenediamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Cadaverin (1,5-Diaminopentan), 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Aminoethylethanolamin, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Octamethylene-diamin, m- or p-Phenylendiamin, 1,3- oder 1,4-Xylylendiamin, hydriertes Xylylendiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 4,4'-Methylen-bis-(ortho-chloroanilin), Di-(methylthio)-toluoldiamin, Diethyltoluoldiamin, N,N'-Dibutylamindiphenylmethan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Isomerengemische von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, Diethylentriamin, und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan sowie
 - Ethanolamin, Hydrazinethanol, 2-[(2-Aminoethyl)amino]ethanol.
- 40 Schließlich soll erwähnt sein, dass die Polyol-Komponente und/oder Polyamin-Komponente Doppelbindungen enthalten können, welche z.B. aus langkettenigen, aliphatischen Carbonsäuren oder Fettalkoholen resultieren können. Eine Funktionalisierung

mit olefinischen Doppelbindungen ist z. B. auch durch den Einbau vinylischer oder allylischer Gruppen möglich. Diese können beispielsweise von ungesättigten Säuren wie Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren jeweiligen Estern stammen.

5

Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist es, dass es sich bei der Polyol-Komponente und/oder Polyamin-Komponente um Polypropylendiol, Polypropylentriol, Polypropylene-polyol, Polyethylendiol, Polyethylentriol, Polyethylenpolyol, Polypropylendiamin, Polypropylentriamin, Polypropylene-polyamin, Poly-THF-diamin, Polybutadiendiol, Polyesterdiol, Polyestertriol, Polyesterpolyol, Polyesteretherdiol, Polyesterethertriol, Polyesteretherpolyol, besonders bevorzugt Polypropylendiol, Polypropylentriol, Poly-THF-diol, Polyhexandiolcarbamatdiol, Polycaprolactamdiol und Polycaprolactamtriol handelt. Weiterhin kann es sich auch um Mischungen der genannten Verbindungen handeln.

- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyurethane oder Polyharnstoffe Polyole mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 18000, insbesondere 2000 bis 12000 und besonders bevorzugt 3000 bis 9000 g/mol. Bei diesen Polyolen handelt es sich besonders bevorzugt um Poly-THF-diol, Polypropylenglycol sowie statistische Copolymeren und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylene-
20 xids. Als bevorzugt haben sich hierbei die Polyetherpolyole erwiesen, welche durch KOH-Katalyse hergestellt wurden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Kettenverlängerer Diole mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500, insbesondere 85 bis 200 eingesetzt, wobei die Dioligomere von Glycolen besonders bevorzugt sind. Hinsichtlich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist es
25 weiterhin besonders vorteilhaft, wenn die Polyurethane oder Polyharnstoffe 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und/oder 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) enthalten, insbesondere Isomerengemische des TDI, wobei ein 2,4-Isomerenanteil von über 40% besonders bevorzugt ist.
- 30 Die Polyurethane oder Polyharnstoffe können auch Vernetzer-Komponenten, Kettenstopper-Komponenten und weitere reaktive Komponenten enthalten. Einige Vernetzer wurden bereits unter den Kettenverlängerern mit mindestens drei reaktiven Wasserstoffen aufgeführt. Insbesondere kann es sich um Glycerin, Tetra(2-hydroxypropyl)ethylendiamine, Pentaerythritol, Trimethylolpropen, Sorbitol, Sucrose,
35 Triethanolamin und Polymere mit mindestens drei reaktiven Wasserstoffen handeln (z.B. Polyetheramine mit mindestens drei Amingruppen, polymere Triole usw.). Als Kettenstopper kommen insbesondere Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffen in Frage, wie Monoole, Monoamine, Monothiole und Monocarbonsäuren. In einer speziellen Ausführungsform werden Monoole eingesetzt, wobei C₁- bis C₁₂-Alkohole (insbesondere Methanol bis Dodecylalkohol), höhere Alkohole, Polymere wie etwa Polyether und Polyester mit einer OH-Gruppe und Struktureinheiten wie Glycerin oder Saccharose, in denen alle bis auf eine OH- Gruppe umgesetzt wurden, wobei bei der Umset-
- 40

zung keine weiteren reaktiven Wasserstoffe eingeführt wurden.

In einer besonders UV beständigen Variante werden als Polyolkomponente bevorzugt Polyester mit mindestens zwei OH-Gruppen, Polycarbonate mit mindestens zwei OH-
5 Gruppen, Polycarbonatester mit mindestens zwei OH-Gruppen, PolyTHF, Polypropylenglykol, statistische Copolymeren und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthaltend Polyurethane können weiterhin
10 Lichtschutzmittel enthalten, insbesondere vom Hals-Typ. Beispielhaft sei das 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin genannt.

Handelt es sich bei dem Grundgerüst des organischen Prepolymeren P um Acrylate sind hierunter Verbindungen zu verstehen, welche mindestens ein Monomer aus der
15 Reihe der Acrylsäureester und Methacrylsäureester enthalten, wobei bevorzugt mindestens 70 Gew.-% des Polymers aus mindestens einer Verbindung der Reihe der Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Styrole besteht.

Bei den Monomeren der Acrylat-Komponente handelt es sich bevorzugt um mindestens eine Verbindung aus der Reihe Ethyldiglycolacrylat, 4-tert. Butylcyclohexylacrylat, Dihydrocyclopentadienylacrylat, Lauryl(meth)acrylat, Phenoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Cyanoacrylate, Citraconat, Itaconat und deren Derivate, (Meth)acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, n-Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Propylheptylacrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, iso Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Toluyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Methoxyethyl(meth)acrylat, 3-Methoxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylate, γ -(Methacryloyloxypropyl)trimethoxysilan, Ethyleneoxid Addukte von (Meth)acrylsäure, Trifluoromethylmethyl(meth)acrylat, 2-Trifluoromethylethyl(meth)acrylat, 2-Perfluoroethylmethylethyl(meth)acrylat, 2-Perfluoroethyl-2-perfluorobutylethyl(meth)acrylat, 2-Perfluoroethyl(meth)acrylat, Perfluoromethyl(meth)acrylat, Diperfluoromethylmethyl(meth)acrylat, 2-Perfluoromethyl-2-perfluoroethylmethyl(meth)acrylat, 2-Perfluorohexylethyl(meth)acrylat, 2-Perfluorodecylethyl(meth)acrylat und 2-Perfluorohexadecylethyl(meth)acrylat.
30 In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um zwei oder mehrere Monomere aus der Reihe n-Butylacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure und Methylmethacrylat.
35

In einer weiteren Ausführungsform werden Copolymeren aus mindestens zwei aller vorgenannten Monomeren eingesetzt, wobei das Verhältnis in der Form gewählt wird, dass die erhaltenen Copolymeren die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften für den jeweiligen Einsatzzweck aufweisen. Dem Fachmann sind geeignete Copolymeren mit den gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften bekannt. Insbesondere sind für Kleb- und Dichtstoffe Copolymeren aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat bevorzugt, welche in einem molaren Verhältnis eingesetzt werden, in denen das erhaltene Copolymer eine Glasübergangstemperatur besitzt, welche zwischen denen der entsprechenden Homopolymere liegt. Insgesamt kann es sich bei den Acrylaten der vorliegenden Erfindung sowohl um Copolymer als auch um Homopolymere handeln.

Die Acrylsäure-Polymeren können weiterhin auch andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten. Als Beispiele seien hier mono- und polyungesättigte Kohlenwasserstoffmonomere, Vinylester (bspw. Vinylester von C₁- bis C₆-gesättigten Monocarbonsäuren), Vinylether, monoethylenisch ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren und Alkylester dieser Mono- und Polycarbonsäuren (bspw. Acrylsäureester und Methacrylsäureester wie etwa C₁- bis C₁₂-Alkyl und insbesondere C₁- bis C₄-Alkylester), Aminomonomere und Nitrile, Vinyl- und Alkylvinylidene und Amide von ungesättigten Carbonsäuren genannt. Weiterhin kommen ungesättigte Kohlenwasserstoff-Monomere umfassend Styrol-Verbindungen (bspw. Styrol, carboxyliertes Styrol und alpha-Methylstyrol), Ethylen, Propylen, Butylen und konjugierte Diene (Butadien, Isopren und Copolymeren von Butadien und Isopren) in Frage. Bezüglich der Vinyl- und Halogenvinylidenmonomere seien Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid und Vinylidenfluorid genannt. Beispiele für die Vinylester umfassen aliphatische Vinylester, wie etwa Vinylformat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylvaleriat, Vinylcaproat und Allylester der gesättigten Monocarbonsäuren wie Allylacetat, Allylpropionat und Allyllactat. Hinsichtlich der Vinylether seien Methylvinylether, Ethylvinylether und N-Butylvinylether genannt. Typische Vinylketone umfassen Methylvinylketone, Ethylvinylketone und Isobutylvinylketone. Beispiele für die Dialkylester der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat, Di-octylmaleat, Diisooctylmaleat, Dinonylmaleat, Diisodecylmaleat, Ditridecylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Dipropylfumarat, Dibutylfumarat, Dioctylfumarat, Diisooctylfumarat, Didecylfumarat, Dimethylitaconat, Diethylitaconat, Dibutylitaconat und Dioctylitaconat. Insbesondere handelt es sich bei den monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren um Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure und Crotonsäure. Bei den monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren seien Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citronensäure genannt. Als monoethylenisch ungesättigte Tricarbonsäuren können im Hinblick auf die vorliegende Erfindung bspw. Aconitsäure und deren halogensubstituierte Derivate eingesetzt werden. Des Weiteren können die Anhydride und Ester der vorgenannten Säuren (bspw. Maleinsäureanhydrid und Citronensäureanhydrid) eingesetzt werden. Beispiele für Nitrile von ethylenisch ungesättig-

ten Mono-, Di- und Tricarbonsäuren umfassen Acrylonitril, α -Chloracrylonitril und Methacrylonitril. Bei den Amiden der Carbonsäuren kann es sich um Acrylamide, Methacrylamide und andere α -substituierte Acrylamide und N-substituierte Amide bspw. N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethylacrylamid, alkylierte N-Methylolacrylamide und N-
5 Methylolmethacrylamide (bspw. N-Methoxymethylacrylamid und N-Methoxymethylmethacrylamid) handeln. Als Aminomonomere können substituierte und unsubstituierte Aminoalkylacrylate, Hydrochloridsalze der Aminomonomere und Methacrylate wie etwa β -Aminoethylacrylat, β -Aminoethylmethacrylat, Dimethylamino-methylacrylat, β -Methylaminoethylacrylat und Dimethylaminomethylmethacrylat einge-
10 setzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien hinsichtlich der kationischen Monomere α - und β -ethylenisch ungesättigte Verbindungen genannt, welche sich zur Polymerisation eignen und primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthalten, bspw. Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat oder organische
15 und anorganische Salze dieser Verbindungen und/oder Alkylammonium-Verbindungen wie etwa Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, β -Acetamidodiethylaminoethylacrylatchlorid und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid. Diese kationischen Monomere können alleine oder in Kombination mit den vorgenannten weiteren Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für hydroxy-
20 haltige Monomere seien noch die β -Hydroxyethylacrylate, β -Hydroxypropylacrylate, γ -Hydroxypropylacrylate und β -Hydroxyethylmethacrylate genannt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymere P auf Basis von Acrylaten sind aus mindestens einer Acrylat-Komponente und mindestens zwei Organosilicium-Endgruppen
25 aufgebaut. Die Acrylate können beispielsweise aus der Umsetzung von alkenyl-terminierten Acrylaten durch Hydrosilylierung erhalten werden, wobei die alkenyl-terminierten Acrylate über Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) hergestellt werden können oder aus der Umsetzung von alkenyl-terminierten Acrylaten mit Organosilicium-Endgruppen enthaltenden Monomer, wobei die alkenyl-terminierten Acrylate
30 über Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) hergestellt werden können. Auch andere kontrollierte Radikalpolymerisationen wie NMP (Nitroxide-mediated Polymerisation), SET (Single electron transfer-Polymerisation) oder RAFT (Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation) sind geeignet.

- 35 Werden die Organosilicium-Endgruppen durch Hydrosilylierung an die Acrylat-Komponente gebunden, so eignen sich Alkoxsilan-Verbindungen, insbesondere Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Methyldioethoxysilan, Methyldimethoxysilan und Phenyl-dimethoxysilan.
40 Werden die Organosilicium-Endgruppen durch ein Monomer an die Acrylat-Komponente gebunden, so eignen sich als Monomer insbesondere 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-

(Meth)acryloxypropyltriethoxsilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldiethoxsilan, (Meth)acryloxymethyltrimethoxsilan, (Meth)acryloxymethyl-methyldimethoxsilan, (Meth)acryloxymethyltriethoxsilan und (Meth)acryloxymethyl-methyldiethoxsilan.

- 5 Die erfindungsgemäßen organischen Prepolymere P mit Organosilicium-Endgruppen auf Basis von Acrylaten besitzen bevorzugt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 500 und 200000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 5000 und 100000 g/mol.
- 10 Es kann sich bei dem Grundgerüst der organischen Prepolymeren P auch um Polyether handeln. Seit einiger Zeit sind beispielsweise Baudichtstoffe auf dem Markt, welche sogenanntes MS-Polymer[®] der Kaneka Corp. und/oder Excestar der Asahi Glass Chemical Corp. enthalten, wobei "MS" für "modified silicone" steht. Diese Alkoxy silan-terminierten Polyether sind für die vorliegende Erfindung besonders geeignet. Es handelt sich dabei um Polymere, welche aus Polyetherketten mit Alkoxy silan-Endgruppen bestehen, hergestellt durch die Hydrosilylierung von endständigen Doppelbindungen. Die Alkoxy silan-Endgruppen bestehen aus einem an die Polyetherkette gebundenen Silizium, an welches zwei Alkoxygruppen und eine Alkylgruppe bzw. drei Alkoxygruppen gebunden sind.
- 15
- 20 Als Polyetherkomponente eignen sich unter anderem die unter Verwendung von Startermolekülen hergestellten Polyole aus Styrooxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin. Insbesondere geeignet sind Polypropylenoxid, Polybutylenoxid, Polyethylenoxid und Tetrahydrofuran oder deren Mischungen. Hierbei sind insbesondere Molekulargewichte zwischen 500 und 100000 g/mol, besonders 3000 und 20000 g/mol bevorzugt.
- 25
- 30 Zur Einführung der Doppelbindungen wird der Polyether mit organischen Verbindungen enthaltend ein Halogenatom ausgewählt aus der Gruppe Chlor, Brom oder Jod sowie einer endständigen Doppelbindung umgesetzt. Insbesondere eignen sich hierfür Allylchloride, Allylbromide, Vinyl(chloromethyl)benzol, Allyl(chloromethyl)benzol, Allyl(bromomethyl)benzol, Allyl(chloromethyl)ether, Allyl(chloromethoxy)benzol, Butenyl(chloromethyl)ether, 1,6-Vinyl(chloromethoxy)benzol, wobei insbesondere Allylchlorid bevorzugt eingesetzt wird.
- 35
- 35 Die so erhaltenen Polyether mit endständigen Doppelbindungen werden durch Hydrosilylierung zu Polyethern mit Alkoxy silan-Endgruppen umgesetzt. Als Hydrosilyierungsmittel eignen sich hierbei insbesondere Trimethoxsilan, Triethoxsilan, Methyl diethoxsilan, Methyldimethoxsilan und Phenyldimethoxsilan.
- 40
- Neben den Komponenten (A), (B) und (C) kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung, je nach Einsatzzweck, zusätzliche weitere Komponenten enthalten. Insbesonde-

re handelt es sich um mindestens einen weiteren Inhaltsstoff aus der Reihe Hilfs- und Zusatzstoffe, Dispergiermittel, Filmbildehilfsmittel, Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Wasserfänger, Haftvermittler, Katalysatoren, Weichmacher, Licht- und Alterungsschutzmittel, Flammschutzmittel und/oder Biozide.

5 Dies können insbesondere die folgenden Komponenten sein:

- Haftvermittler bspw. Epoxysilane, Anhydridosilane, Addukte von Silanen mit primären Aminosilanen, Ureidosilane, Aminosilane, Diaminosilane, sowie deren Analoga als Monomer oder Oligomer und Harnstoffsilane; z.B. Dynasylan AMEO, Dynasylan AMMO, Dynasylan DAMO-T, Dynasylan 1146, Dynasylan 1189, Silquest A-Link 15, Epoxidharze, Alkyltitanate, Titanelate, aromatische Polyisocyanate, Phenolharze;
- Wasserfänger z. B. Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, α -funktionelle Silane wie N-(Silylmethyl)-O-methyl-carbamate, insbesondere N-(Methyldimethoxy-silylmethyl)-O-methyl-carbamate, (Methacryloxyethyl)silane, Methoxymethylsilane, N-Phenyl-, N-Cyclohexyl- und N-Alkylsilane, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsieb;
- Katalysatoren wie Bismut-organische Verbindungen oder Bismut-Komplexe. Als Metallkatalysatoren kommen weiterhin Titan-, Zirkon-, Zink-, Sn- und Lithiumkatalysatoren sowie Metallcarboxylate in Frage, wobei auch Kombinationen verschiedener Metallkatalysatoren eingesetzt werden können;
- Licht- und Alterungsschutzmittel, welche insbesondere als Stabilisatoren gegen Wärme, Licht und UV-Strahlung wirken, beispielsweise phenolische Antioxidanzien welche als Radikalfänger fungieren, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, 2,6-Di-tert-butylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol, 2,2'-Methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Butylen-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol), 5-Tetrakis[methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methane und 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane und Antioxidanzien auf Basis von Aminen (beispielsweise Phenyl- β -naphthylamin, α -Naphthylamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Phenothiazin und N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine)
- 35 - Flammschutzmittel;
- Biozide, wie bspw. Algizide, oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen;
- Füllstoffe, z. B. gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche ggf. mit Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen beschichtet sind, z.B. Stearate, insbesondere feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat, Ruße, insbesondere industriell hergestellte Ruße, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, insbesondere hochdisperse

Kieselsäure aus Pyrolyseprozessen, PVC-Pulver oder Hohlkugeln. Bevorzugte Füllstoffe sind Ruß, Calciumcarbonate, wie bspw. gefällte oder natürliche Kreidetypen wie Omyacarb® der Fa. Omya, Ultra P-Flex® der Fa. Specialty Minerals Inc, Socal® U1S2, Socal® 312, Winnofil® 312 der Fa. Solvay, Hakuenka® der Fa. Shiraishi, hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen sowie Kombinationen aus diesen Füllstoffen. Ebenfalls geeignet sind Mineralien wie Kieselerde, Talk, Calciumsulfat (Gips) in Form von Anhydrit, Halbhydrat oder Dihydrat, Quarzmehl, Kieselgel, gefälltes oder natürliches Bariumsulfat, Titandioxid, Zeolith, Leucit, Kalifeldspat, Biotid, die Gruppe der Soro-, Cyclo-, Ino-, Phyllo- und Hectosilicate, die Gruppe der schwerlöslichen Sulfate wie Gips, Anhydrit oder Schwerspat sowie Calciummineralien wie Calcit, pulverförmige Metalle (beispielsweise Aluminium, Zink oder Eisen) und Bariumsulfat;

- Rheologie-Modifizierer, wie bspw. Verdickungsmittel, z. B. Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite, Silicone, Polysiloxane, hydriertes Rizinusöl, Metallseifen, wie Calciumstearat, Aluminumstearat, Bariumstearat, pyogene Kieselsäure sowie Poly(oxy-1,2-ethandiyil)- α -hydro- Ω -hydroxy-polymer mit Oxy-1,2-ethandiyil- α -hydro- Ω -hydroxy-nonyl-phenoxyglycidylether Oligomeren und 5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Hydroxyethylcellulose oder Polyacrylsäure-Polymere und Copolymere;

- Oberflächenaktive Substanzen wie bspw. Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel, Entschäumer und Dispergiermittel;

- Fasern, bspw. aus Kohlenstoff, Cellulose, Polyethylen oder Propylen;

- Pigmente, bspw. Titandioxid;

- Lösemittel wie etwa Wasser, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol, Lösungsmittel auf Basis von Estern wie Ethylacetat, Butylacetat, Allylacetat und Celluloseacetat und Lösungsmittel auf Basis von Ketonen wie Methylethylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon sowie Aceton, Alkoholen wie z. B. Isononylkohol und Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Lösungsmittel

sowie weitere Substanzen welche sich für den jeweiligen Einsatzzweck, insbesondere im Bereich der Kleb- und Dichtstoffe sowie Beschichtungen, eignen.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um Kleb- und Dichtstoffe oder Beschichtungen, können diese Weichmacher enthalten. Derartige Weichmacher werden bspw. in der WO 2008/027463 auf Seite 19, Zeile 5 bis Seite 20, Zeile 9 offenbart. Auf die WO 2008/027463 wird hiermit Bezug genommen und deren Inhalt wird hiermit in die Anmeldung aufgenommen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen härten bei Kontakt mit Wasser aus. Die Aushärtung erfolgt je nach Temperatur, Art des Kontaktes, der Menge der Feuchtigkeit und des Gewichtsanteils der Komponenten (B) und (C) und ggf. weiterer Katalysatoren
5 unterschiedlich schnell. Bei der Aushärtung mittels Luftfeuchtigkeit wird zunächst eine Haut an der Oberfläche der Zusammensetzung gebildet. Die sog. Hautbildungszeit stellt demnach ein Maß für die Aushärtungsgeschwindigkeit dar. Typischerweise ist eine derartige Hautbildungszeit von bis zu 3 Stunden bei 23 °C und 50 %iger relativer Luftfeuchtigkeit erstrebenswert. Für spezielle Anwendungszwecke kann aber auch eine
10 längere Hautbildungszeit vorteilhaft sein.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der Borsäureester (B) eingesetzt werden, handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung um ein Einkomponenten-System. Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Härtung
15 einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei es sich bei (B) um Borsäureester handelt, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem vorliegt und der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzt wird.

Es ist vorteilhaft, darauf zu achten, dass die eingesetzten Komponenten in einem Ein-
20 komponenten-System die Lagerstabilität der Zusammensetzung nicht beeinträchtigen, d. h. dass sie während der Lagerung die zur Vernetzung führende Reaktion der in der Zusammensetzung enthaltenen Organosilicium-Endgruppen nicht in signifikantem Ausmaß auslösen. Insbesondere bedeutet dies, dass solche weiteren Komponenten bevorzugt kein oder höchstens Spuren von Wasser enthalten. Es kann daher sinnvoll
25 sein, gewisse Komponenten vor dem Einmischen in diese Zusammensetzungen chemisch oder physikalisch zu trocknen. Ist dies nicht möglich oder nicht gewünscht, kann es in diesen Fällen vorteilhaft sein, die Zusammensetzung als Zweikomponenten-System auszuführen, wobei die Komponente oder die Komponenten, welche die Lagerstabilität nachteilig beeinflussen, getrennt von dem organischen Polymer (A) in die
30 zweite Komponente formuliert werden.

Ein Zweikomponenten-Systeme ist insbesondere von Vorteil, wenn es sich bei (B) um Borsäure handelt, wobei Amin (C) getrennt von Borsäure (B) formuliert werden kann. Hierbei kann die eine Komponente des Zweikomponentensystems bevorzugt das organische Prepolymer P (A) und Amin (C) enthalten, während die zweite Komponente Borsäure (B) enthält. Es ist aber auch möglich, dass die eine Komponente des Zweikomponentensystems das organische Prepolymer P (A) und Borsäure (B) enthält, während die zweite Komponente Amin (C) umfasst. Enthält die Zusammensetzung weitere Bestandteile, welche die Lagerstabilität nachteilig beeinflussen, können diese ebenfalls
35 getrennt von organische Prepolymer P (A) in die zweite Komponente formuliert werden.
40

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei es sich bei (B) um Borsäure handelt, welche getrennt von der Amin-Komponente (C) in einem Zweikomponentensystem vorliegt und die Komponenten miteinander gemischt werden.

5

Der Einsatz von Borsäure (B) hat den Vorteil, dass die Härtung in Abwesenheit von Umgebungsfeuchtigkeit durchgeführt werden kann. Wasser wird hierbei durch die Reaktion der Borsäure (B) mit Amin (C) freigesetzt. Hierdurch ist es möglich die Zusammensetzung in Form von dickeren Schichten oder Strukturen auszuhärten, welche einen inneren Bereich aufweisen, der relativ weit von der Oberfläche der Struktur entfernt ist. Bei der Härtung durch Umgebungsfeuchtigkeit ist die Härtung derartiger Strukturen schwierig, da die Feuchtigkeit über eine weitere Strecke durch die Struktur diffundieren muss. Sobald der äußere Bereich durchgehärtet ist kann eine weitere Diffusion in das innere der Struktur stark verlangsamt werden, wodurch die Durchhärtung des Systems eine lange Zeit in Anspruch nimmt. Nach dem homogenen Vermischen des erfindungsgemäßen Zweikomponentensystems wird Wasser hingegen im gesamten System gleichmäßig durch die Reaktion von Borsäure (B) und Amin (C) freigesetzt. Die Durchhärtung des Systems ist somit unabhängig von der mit der Zusammensetzung geformten Struktur. Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei die Härtung in Abwesenheit von Umgebungsfeuchtigkeit durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung Borsäure (B), welche in einer Matrix eingeschlossen ist, wobei es sich insbesondere um ein Einkomponenten-System handelt. Die Borsäure liegt hierbei bevorzugt in verkapselter Form vor. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Borsäure und die Matrix als Kern-Schale-Kapsel oder als Matrix-Kapsel vor. Insbesondere weist die Kapsel oder die Matrix-Kapsel einen Durchmesser von 50 bis 3000 µm, bevorzugt 100 bis 1500 µm, insbesondere 200 – 1000 µm, auf.

30

Bevorzugt handelt es sich bei der Matrix um ein quellbares Polymerisat wie Polyacrylsäure, wasserlösliche sulfogruppenhaltige Copolymeren, wie beispielsweise in der WO 2007093392 beschrieben, oder um eine anorganische Matrix wie Silica, Titanoxide, Kieselgel, anorg-org. Hybridmaterialien, lösliche Salze, wie Calciumchlorid, Alginat, Carrageen, Gellan gum, Amylosen und Chitosan. Je nach eingesetzter Matrix kann die Borsäure in den erfindungsgemäßen Mischungen durch die Einwirkung von Umgebungsfeuchtigkeit, Scherenergie, Strahlung und/oder pH-Änderungen freigesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei es sich bei (B) um Borsäure handelt, welche in einer Matrix eingeschlossen ist, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem vorliegt und der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzt wird.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei die Amin-Komponente (C) in einer Matrix eingeschlossen ist, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem

- 5 vorliegt und die Zusammensetzung Bedingungen ausgesetzt wird unter denen die Amin-Komponente (C) aus der Matrix freigesetzt wird.

Ein weiterer Aspekt ist ein Verfahren zur Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei die Amin-Komponente (C) ein latentes Amin ist, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem

- 10 vorliegt und die Zusammensetzung Bedingungen ausgesetzt wird unter denen das Amin freigesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Form von Ein- oder Zweikomponentensystemen können unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geeigneten Verpa-

- 15 ckung oder Anordnung wie bspw. einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis zu einigen Jahren aufbewahrt werden, ohne dass sie sich in ihren Anwendungseigenschaften oder in ihren Eigenschaften nach der Aushärtung in einem für den Gebrauch relevanten Ausmaß verändern. Üblicherweise wird die Lagerstabilität über die Messung der Viskosität, der Auspressmenge oder der
- 20 Auspresskraft ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verfügen im ausgehärteten Zustand über eine hohe mechanische Festigkeit bei einer hohen Dehnbarkeit sowie über gute Haftungseigenschaften. Dadurch eignen sie sich für eine Vielzahl von Anwendungen,

- 25 insbesondere als elastischer Klebstoff, als elastischer Dichtstoff oder als elastische Beschichtung. Insbesondere eignen sie sich für Anwendungen, welche eine schnelle Aushärtung erfordern und hohe Anforderungen an die Dehnbarkeit stellen, bei gleichzeitig hohen Anforderungen an die Haftungseigenschaft und die Festigkeit.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der Zusammensetzung als Kleb- oder Dichtstoff zur Herstellung von stoffschlüssigen Verbindungen zwischen Fügeteilen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung verfügt im ausgehärteten Zustand über eine hohe mechanische Festigkeit bei einer hohen Dehnbarkeit sowie über gute Haftungseigenschaften. Dadurch eignet sie sich für eine Vielzahl von Anwendungen, insbesondere als elastischer Klebstoff, als elastischer Dichtstoff oder als elastische Beschichtung. Insbesondere eignet sie sich für Anwendungen, welche eine lange Offen-Zeit und schnelle Aushärtung erfordern und hohe Anforderungen an die Dehnbarkeit stellen bei gleichzeitig hohen Anforderungen an die Haftungseigenschaften und die Festigkeiten.
- 35

- 40 Geeignete Anwendungen sind bspw. die stoffschlüssigen Verbindungen zwischen Fügeteilen aus Beton, Mörtel, Glas, Metall, Keramik, Kunststoff und/oder Holz. In einer

besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den Fügeteilen zum einen um eine Oberfläche und zum anderen um einen Teppichbelag, einen PVC-Belag, ein Laminat, einen Gummibelag, einen Korkbelag, einen Linoleumbelag, einen Holzbelag, z.B. Parkett, Dielen, Schiffsdecken oder Fliesen. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung für das Verfugen von Natursteinen verwendet werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtstoffe für die Fertigung oder Reparatur von industriellen Gütern oder Konsumgütern eingesetzt werden sowie für das Abdichten oder Verkleben von Bauteilen im Hoch- oder Tiefbau sowie insbesondere im Sanitärbereich. Im speziellen kann es sich bei den Fügeteilen um Teile im Auto-, Trailer-, LKW-, Wohnwagen-, Zug-, Flugzeug-, Schiff- und Gleisbau handeln.

Ein Klebstoff für elastische Verklebungen in diesem Bereich wird bevorzugt in Form einer Raupe in einer im Wesentlichen runden oder dreieckigen Querschnittsfläche aufgetragen. Elastische Verklebungen im Fahrzeugbau sind bspw. das Ankleben von Teilen wie Kunststoffabdeckungen, Zierleisten, Flansche, Stossstangen, Führerkabinen oder andere Anbauteile an die lackierte Karosserie eines Transportmittels oder das Einkleben von Scheiben in die Karosserie.

Ein bevorzugter Anwendungsbereich im Hoch- und Tiefbau sind Hochbaufugen, Bodenfugen, Dehnfugen oder Dichtfugen im Sanitärbereich. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die beschriebene Zusammensetzung als elastischer Kleb- oder Dichtstoff eingesetzt. Als elastischer Klebstoff weist die Zusammensetzung typischerweise eine Bruchdehnung von mindestens 50 % und als elastischer Dichtstoff von mindestens 300 % bei Raumtemperatur auf.

Für eine Anwendung der Zusammensetzung als Dichtstoff für bspw. Fugen im Hoch- oder Tiefbau oder für eine Anwendung als Klebstoff für elastische Verklebungen bspw. im Fahrzeugbau weist die Zusammensetzung vorzugsweise eine pastöse Konsistenz mit strukturviskosen Eigenschaften auf. Ein solcher pastöser Dichtstoff oder Klebstoff wird mittels einer geeigneten Vorrichtung auf das Fügeteil aufgetragen. Geeignete Methoden zum Auftragen sind bspw. die Applikation aus handelsüblichen Kartuschen, welche manuell oder mittels Druckluft betrieben werden oder aus einem Fass oder Hobbock mittels einer Förderpumpe oder einer Exzentrerschneckenpumpe, ggf. mittels eines Applikationsroboters.

Die Fügeteile können bei Bedarf vor dem Applizieren des Kleb- oder Dichtstoffes vorbehandelt werden. Derartige Vorbehandlungen umfassen insbesondere physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren bspw. Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dgl. oder Behandeln mit Reinigern oder Lösemitteln oder das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer Haftvermittlerlösung oder eines Primers.

Bei der Anwendung als Klebstoff wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung entweder auf das eine oder das andere Fügeteil oder auf beide Fügeteile appliziert. Danach werden die zu klebenden Teile gefügt, worauf der Klebstoff aushärtet. Es ist jeweils darauf zu achten, dass das Fügen der Teile innerhalb der eingestellten Offen-Zeit

- 5 erfolgt, um zu gewährleisten, dass die beiden Fügeteile verlässlich miteinander verklebt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, wobei a) Polymer P und optional mindestens eine Verbin-

- 10 dung aus der Reihe Füllstoff, Thixotropiermittel, Weichmacher, Antioxidans und UV-Absorber vorgelegt wird, b) eine Amin-Komponente und optional mindestens eine Verbindung aus der Reihe Lösungsmittel und Haftvermittler zugesetzt wird und, c) Borsäure und/oder Borsäureester und ggf. weitere Komponenten zugesetzt wird, wobei die Komponenten homogen gemischt werden.

15

Soll die Zusammensetzung lagerfähig sein und enthält c) Borsäure, so wird diese bevorzugt nicht zugemischt und in Form einer zweiten Komponente und ggf. mit weiteren Komponenten gemischt, bereitgestellt.

- 20 Es ist aber auch möglich eine einkomponentige, lagerfähige Zusammensetzung bereitzustellen, bei der c) Borsäure umfasst, wenn es sich bei dem Amin um ein latentes Amin oder ein verkapseltes Amin handelt.

- 25 Für das erfindungsgemäße Herstellverfahren ist es als bevorzugt anzusehen, dass die eingesetzten Komponenten während des gesamten Prozesses, miteinander gemischt bzw. in Bewegung gehalten werden. Alternativ können die eingesetzten Komponenten auch erst am Ende des Herstellverfahrens homogen miteinander gemischt werden. Als Mischeinrichtungen eignen sich alle dem Fachmann hierfür bekannten Vorrichtungen, insbesondere kann es sich um einen statischen Mischer, Planetenmischer, horizontalen Turbulentmischer (Fa. Drais), Planetendissolver bzw. Dissolver (Fa. PC Laborsysteme), Intensivmischer und/oder Extruder handeln.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung kann diskontinuierlich bspw. in einem Planetenmischer durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, das Verfahren kontinuierlich zu betreiben, wobei sich hierfür insbesondere Extruder als geeignet erwiesen haben. Hierbei wird das Bindemittel in den Extruder gegeben und flüssige sowie feste Zuschlagsstoffe zudosiert.

- 35 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Borsäure und/oder Borsäureestern und einer Amin-Komponente als Kondensationskatalysator in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um einen Kleb- oder Dichtstoff oder einer Beschichtung.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, im Vergleich zum Stand der Technik, eine über einen weiten Bereich einstellbare Of-

fen-Zeit aufweisen und anschließend sehr schnell durchhärten. Weiterhin ist es bei der

- 5 Verwendung von Borsäure und Aminen möglich, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen unabhängig von der Umgebungsfeuchtigkeit zu härten, was insbesondere bei größeren Schichtdicken vorteilhaft ist. Durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung konnte somit die gestellte Aufgabe in vollem Umfang gelöst werden.

10

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Synthese des Silan-terminierten Polyurethan-Präpolymers (SPU-Präpolymer)

- 5 600 g PPG 8000 (Acclaim® 8200, Bayer AG) werden mit 28,34 g Isophorondiisocyanat (Vestanat IPDI, Evonik Industries AG) vermischt und auf 95°C aufgeheizt. Dann werden 150 ppm Katalysator (Dibutylzinn-dilaurat, Air Products and Chemicals Inc.) unter Rühren zugetropft. Nach 1,5 h werden wieder 110 ppm Katalysator zugegeben. Nach 2 h beträgt der NCO-Wert (durch Titration bestimmt) 0,7 % und es werden 0,103 mol
 10 eines Aminogruppen enthaltenden Trialkoxsilans (N-Butylaminopropyltrimethoxysilan, DN1189, Evonik Industries AG) zugegeben. Nach 15 min werden 1 Gew.-% Vinyltrimethoxysilan (Dynasylan VTMO, Evonik Industries AG) zugegeben und langsam auf RT abkühlen gelassen. Man erhält eine klare, farblose Flüssigkeit.

15 Synthese des latenten Hexylamins

- 20,0 g Methylisobutylketon werden in 100 ml Toluol gelöst und bei 60–100 °C wird langsam eine Lösung von 20,2 g Hexylamin in 100 ml Toluol zugetropft und 12 h refluxiert und dabei mit einem Wasserabscheider das Wasser, das bei der Umsetzung entsteht, abgeschieden. Dann wird das Toluol abdestilliert. Man erhält eine braune, niedrigviskose Flüssigkeit (34 g).

Herstellung eines Dichtstoffes mit dem SPU-Präpolymer und Aushärtung25 Zusammensetzung der Dichtstoffe:

	Komponente	Gew.-%
	Jayflex DIUP (Exxon Mobil Corp.)	15
	Socal U1S2 (Solvay Chemicals GmbH)	51
30	Aerosil R202 (Evonik Industries AG)	2
	SPU Präpolymer	30
	Dynasilan 1146 (Evonik Industries AG)	1
	Dynasilan VTMO (Evonik Industries AG)	1
35	Die Komponenten werden nacheinander mit einem Speedmixer™ je 90 s bei 3540 U/min homogen vermischt, zuletzt wird der Katalysator zugegeben und nochmals 60 s bei 3540 U/min gemischt.	

Katalysator

Vergleichsbeispiel 1	0,1 Gew.-% BNT-CAT 440 (Zinn-Katalysator)
Vergleichsbeispiel 2	0,2 Gew.-% BNT-CAT 440 (Zinn-Katalysator)
Beispiel 1	0,2 Gew.-% Borsäure gelöst in 1,8 Gew.-% Ethanol, 0,2 Gew.-% Hexylamin
Beispiel 2	0,4 Gew.-% Borsäure gelöst in 3,6 Gew.-% Ethanol, 0,2 Gew.-% latentes Hexylamin
Beispiel 3	0,4 Gew.-% Borsäure gelöst in 3,6 Gew.-% Ethanol, 0,2 Gew.-% DBU
Beispiel 4	0,4 Gew.-% Triethyl-borat
Beispiel 5	0,4 Gew.-% Triethylborat, 0,2 Gew.-% DBU

5

Der Dichtstoff wird bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit 10 Tage ausgehärtet und Prüfkörper ausgestanzt und die Zugfestigkeit gemäß DIN 53504 bestimmt.

Die Hautbildezeit wurde wie folgt bestimmt:

- 10 Ca. 2 g Dichtstoff wurden auf einer Platte ca. 1 cm dick aufgestrichen und bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit gelagert. Durch periodische Berührung der Dichtstoffoberfläche mit dem Ende eines Holzspatels wurde derjenige Zeitpunkt ermittelt, bei dem sich eine an der Spatelspitze anhaftende Haut von der Oberfläche hochziehen lässt.

15

Die Durchhärtungsgeschwindigkeit wurde wie folgt bestimmt:

- Die Zusammensetzung wurde in die Aussparung einer Teflonform mit keilförmiger Aussparung appliziert und mittels Holzspatel abgestrichen. Nach 24 Stunden bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit wurde vom dünnen Ende des Keiles her der nun vernetzte Klebstoff von der Teflonform sorgfältig abgehoben, bis zu der Stelle (d.h. Dicke), an welcher auf der geneigten Keilaussparungsfläche unausgehärteter Klebstoff gefunden wird. Aufgrund der Abmessungen kann so die Aushärtungsschichtdicke als Maß für die Durchhärtungsgeschwindigkeit ermittelt werden.
- 20

25

Ergebnisse

5

Durchhärtung (Keillänge [cm]):

Tage	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
0	0	0	0	0	0	0	0
1	10,2	9,3	11	0	30	0	9,8
2	13,5	13	19,5	30		8	14,1
3	16,5	16,3	26,2			12,7	19
4	19,6	18,9	30			17,3	20,1
5	21,7	21,5				18	21,7
6	26,6	25,8				19,6	24,8
7	28,5	30				21,8	28,5
8	30					26,4	30
9						30	

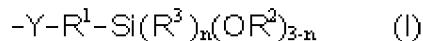
10

	Ver-gleichs-beispiel 1	Ver-gleichs-beispiel 2	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Hautbildezeit [min]	64	18	> 200	> 200	131	>200	78
Durchhärtung Keil [Tage]	8	7	4	2	1	9	9
Dehnung [%]	265	257	191	174	326	153	292
Zugfestigkeit [N/mm ²]	2,4	2,4	2,8	2,9	3,0	2,0	3,0
Kraft bei 100% Dehnung [N/mm ²]	1,6	1,6	1,9	2,0	1,8	1,5	2,0

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- (A) mindestens 5 Gew.-% eines organischen Prepolymeren P mit mindestens zwei
5 durch Wasser vernetzbaren Organosilicium-Endgruppen,
(B) 0,01 bis 3,0 Gew.-% Borsäure und/oder Borsäureester und
(C) 0,01 bis 3,0 Gew.-% einer Amin-Komponente.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer P Organosilicium-Endgruppen der Formel (I),
10

wobei Y repräsentiert wird durch eine bivalente Bindegruppe

15 R¹ repräsentiert wird durch eine divalente Kohlenwasserstoffeinheit mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
OR² gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkoxygruppe, wobei R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt und/oder OR² eine Phenoxygruppe, eine Naphtyloxygruppe, eine
20 Phenoxygruppe, welche an der ortho-, metha- und/oder para-Position substituiert ist, mit einer C₁-C₂₀ Alkyl-, Alkylaryl-, Alkoxy-, Phenyl-, substituierten Phenyl-, Thioalkyl-, Nitro-, Halogen-, Nitril-, Carboxyalkyl-, Carboxyamid-, -NH₂ und/oder NH R⁴-Gruppe, worin R⁴ eine lineare, verzweigte oder zyklische C₁-C₂₀ Alkylgruppe darstellt,

25 R³ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkyl, Alkenyl, Arylen, Arylalkyl oder Alkylaryl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoffatome enthalten können,

n repräsentiert wird durch 0, 1 oder 2,

30 umfasst.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y repräsentiert wird durch -N(C=O)-, -NR-, -NH- oder -S- oder Organopolysiloxan,

R repräsentiert wird durch eine Alkylgruppe oder Arylgruppe mit ein bis 20 Kohlenstoffatomen

35 OR² gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert wird durch eine Alkoxygruppe, wobei R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt.

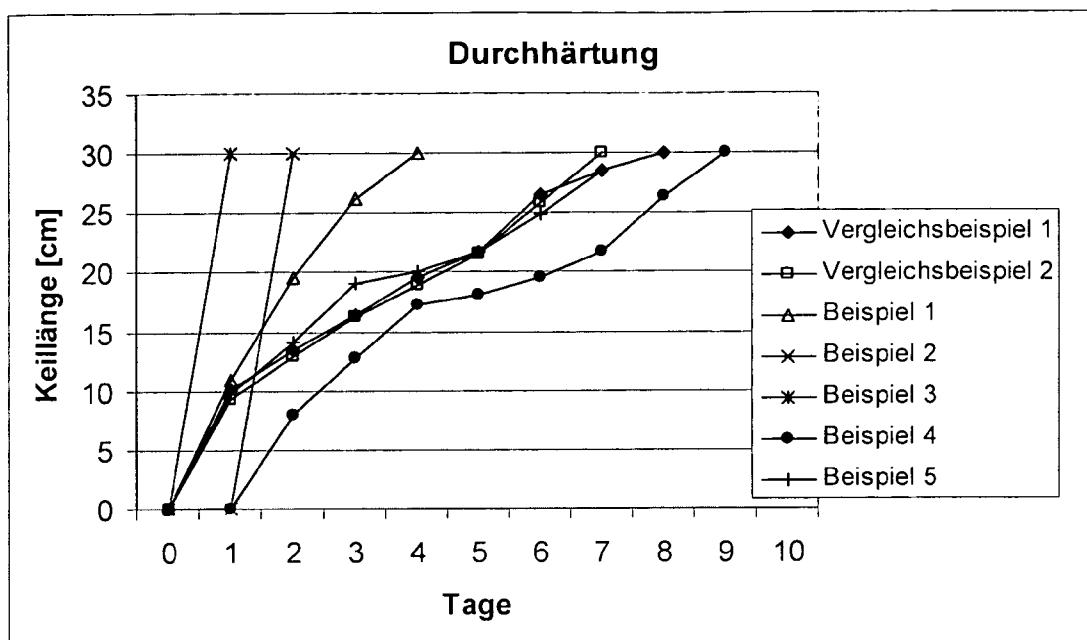
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
40 dass das molare Verhältnis von Borsäure und/oder Borsäureestern zu der Amin-Komponente 1: 0,003 bis 1: 300 beträgt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Borsäureester um mindestens eine Verbindung aus der Reihe Borsäuretri-C₁-C₆-alkylester, Ester von Diolen, gemischte Borsäureester von Aminoalkoholen und Diolen sowie Ester von Säuren handelt.
- 10 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Prepolymeren P um mindestens eine Polymerverbindung auf Basis von Acrylaten, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyethern und Polyester handelt.
- 15 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Amin-Komponente um mindestens ein Amin aus der Reihe Butylamin, Hexylamin, Triethylamin, Octylamin, Laurylamin, Dibutylamin, 3-(Dimethylamino)-1-propylamin, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), N-(2-Hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornan, 1,8-Diazadicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU) und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und/oder mindestens ein latentes Amin aus der Reihe der Ketimine, Aldimine, Enamide und Oxyzolidine handelt.
- 20 25 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens einen weiteren Inhaltsstoff aus der Reihe Hilfs- und Zusatzstoffe, Dispergiermittel, Filmbildhilfsmittel, Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Wasserfänger, Haftvermittler, Katalysatoren, Weichmacher, Licht- und Alterungsschutzmittel, Flammschutzmittel und/oder Biozide enthält.
- 30 25 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Kleb- oder Dichtstoff oder eine Beschichtung handelt.
10. Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es sich bei (B) um Borsäure handelt, welche getrennt von der Amin-Komponente (C) in einem Zweikomponentensystem vorliegt und die Komponenten miteinander gemischt werden.
- 35 11. Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Härtung in Abwesenheit von Umgebungsfeuchtigkeit durchgeführt wird.
12. Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es sich bei (B) um Borsäureester handelt, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem vorliegt und der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzt wird.
- 40 13. Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es sich bei (B) um Borsäure handelt, welche in einer Matrix eingeschlossen ist, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem vorliegt und die Zusam-

mensetzung Bedingungen ausgesetzt wird unter denen die Borsäure aus der Matrix freigesetzt wird.

14. Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Amin-Komponente (C) in einer Matrix eingeschlossen ist, die Zusammensetzung als Einkomponentensystem vorliegt und die Zusammensetzung Bedingungen ausgesetzt wird unter denen die Amin-Komponente (C) aus der Matrix freigesetzt wird.
- 10 15. Verwendung von Borsäure und/oder Borsäureestern und einer Amin-Komponente als Kondensationskatalysator in einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Figur



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L101/10 C09D201/10 C09J201/10
 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)
C08L C09D 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 practical, 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	JP 2009 203470 A (KONISHI CO LTD) 10 September 2009 (2009-09-10)	1-9,12, 14,15
A	page 9, paragraph 35 page 11; example 4; table 2 -----	10,11,13
A	JP 2 102267 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 13 April 1990 (1990-04-13) claim 1 -----	1-15
A	WO 2009/027124 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; KOSCHABEK RENE [DE];) 5 March 2009 (2009-03-05) page 13; examples -----	1-15
A	JP 2009 191119 A (KANEKA CORP) 27 August 2009 (2009-08-27) example 1 -----	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 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 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
26 January 2012	03/02/2012
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 Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/070999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2009203470	A 10-09-2009	NONE		
JP 2102267	A 13-04-1990	JP 2102267 A 13-04-1990 JP 2631880 B2 16-07-1997		
WO 2009027124	A1 05-03-2009	CN 101372546 A 25-02-2009 DE 102007040246 A1 26-02-2009 EP 2181162 A1 05-05-2010 TW 200927817 A 01-07-2009 US 2011144226 A1 16-06-2011 WO 2009027124 A1 05-03-2009		
JP 2009191119	A 27-08-2009	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070999

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L101/10 C09D201/10 C09J201/10
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C09D 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	JP 2009 203470 A (KONISHI CO LTD) 10. September 2009 (2009-09-10)	1-9,12, 14,15
A	Seite 9, Absatz 35 Seite 11; Beispiel 4; Tabelle 2 -----	10,11,13
A	JP 2 102267 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 13. April 1990 (1990-04-13) Anspruch 1 -----	1-15
A	WO 2009/027124 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; KOSCHABEK RENE [DE];) 5. März 2009 (2009-03-05) Seite 13; Beispiele -----	1-15
A	JP 2009 191119 A (KANEKA CORP) 27. August 2009 (2009-08-27) Beispiel 1 -----	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" 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

26. Januar 2012

03/02/2012

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

Barrère, Matthieu

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2009203470	A 10-09-2009	KEINE	
JP 2102267	A 13-04-1990	JP 2102267 A JP 2631880 B2	13-04-1990 16-07-1997
WO 2009027124	A1 05-03-2009	CN 101372546 A DE 102007040246 A1 EP 2181162 A1 TW 200927817 A US 2011144226 A1 WO 2009027124 A1	25-02-2009 26-02-2009 05-05-2010 01-07-2009 16-06-2011 05-03-2009
JP 2009191119	A 27-08-2009	KEINE	