



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 276 T2 2004.07.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 080 126 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 276.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/09107**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 918 851.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/055755**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **04.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **22.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 18/71**

**C08G 65/36, C08G 18/10**

(30) Unionspriorität:

**83125 P 27.04.1998 US**

(73) Patentinhaber:

**Essex Specialty Products, Inc., Auburn Hills,  
Mich., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, SE**

(72) Erfinder:

**MAHDI, Syed Z., Rochester Hills, US; HSIEH, W.,  
Harry, Troy, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR FIXIERUNG EINES FENSTERS AN EINEM SUBSTRAT UNTER VERWENDUNG  
VON EINER SILANFUNKTIONELLEN KLEBSTOFFZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Vorteile der US Provisional Application No. 60/083,125, eingereicht am 27. April 1998.

[0002] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verkleben eines Fensters mit einem Substrat unter Verwendung einer silanfunktionellen Klebstoffzusammensetzung, welche in der Lage ist, ohne die Notwendigkeit für einen Primer verwendet zu werden.

[0003] Polyurethandichtungszusammensetzungen werden typischerweise zum Verkleben von nicht-porösen Substraten, wie Glas, an nicht-poröse Substrate verwendet, diese sind beschrieben in dem US-Patent 4 374 237 und US-Patent 4 687 533. Das US-Patent 4 374 237 beschreibt ein Polyurethandichtungsmittel, enthaltend Urethanprepolymere, welche weiter mit sekundären Aminverbindungen, die zwei Silangruppen enthalten, umgesetzt worden sind. Das US-Patent 4 687 533 beschreibt ein Polyurethandichtungsmittel, enthaltend Urethanprepolymere, welche Silangruppen enthalten, die hergestellt worden sind durch Umsetzung eines Polyisocyanates, das wenigstens drei Isocyanatgruppen besitzt, mit weniger als einer Äquivalentmenge eines Alkoxysilans, das eine endständige Gruppe besitzt, die aktive Wasserstoffatome enthält, welche mit Isocyanatgruppen zur Bildung eines Isocyanatosilans, das wenigstens zwei nicht-umgesetzte Isocyanatgruppen enthält, in der Lage sind. In einer zweiten Stufe wird das Isocyanatosilan mit zusätzlichem Polyisocyanat gemischt, und das Gemisch wird mit einem Polyol zur Bildung eines Polyurethanprepolymeren umgesetzt, das endständige Isocyanatgruppen und anhängende Alkoxysilangruppen hat. Die EP 856 569 beschreibt die Verwendung von Polyoxyalkylenpolymerem, terminiert mit Silanen, die hieran gebundene hydrolysierbare Gruppen aufweisen, gemischt mit einem Polyoxyalkylenpolymeren, das nicht-vernetzende Gruppen aufweist, das zur Verklebung von Glas an Metall verwendet werden kann. Diese Klebstoffe hatten keinen kommerziellen Erfolg.

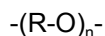
[0004] Wenn solche Dichtungsmittel jedoch zum Verbinden von Glassubstraten an mit Anstrich versehene Substrate verwendet werden, wie für die Fensterinstallation bei der Fahrzeugherstellung, kann jedoch die Überlappungsscherfestigkeit des verklebten Substrates geringer als erwünscht für Sicherheits- oder Strukturzwecke sein. Infolgedessen wird typischerweise ein getrennter Anstrichmittelpriemer, der eine Lösung von einem oder mehreren Silanen umfaßt, auf ein mit Anstrich versehenes Substrat vor dem Auftrag des Dichtungsmittels bei den meisten Zusammenbauvorgängen bei Kraftfahrzeugen zum Verkleben der Frontscheibe und der Rückscheibe aufgebracht. Die Verwendung eines Primers bei Zusammenbauvorgängen ist unerwünscht, da sie eine extra Stufe, zusätzliche Kosten, die Gefahr der Beschädigung der Anstrichoberfläche, falls auf einem unerwünschten Ort auf getropft, mit sich bringt und die Bedienung des Fließbandes für den Zusammenbau zusätzlichen Chemikalien aussetzt. Es wäre erwünscht, ein Dichtungsmittel bereitzustellen, das, falls an ein mit Anstrich versehenes Substrat verklebt und ausgehärtet, eine gute Bindung mit einer höheren Überlappungsscherfestigkeit liefert, insbesondere wenn es bei Abwesenheit eines Anstrichprimers verwendet wird.

[0005] Bei einer Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zum Verkleben eines Fensters in einem Fahrzeug. Das Verfahren umfaßt Auftragen eines Klebstoffes an ein Fenster, der ein Polymeres umfaßt, das ein flexibles Rückgrat hat und Silaneinheiten, die zur Silanolkondensation fähig sind, und einen Zinnkatalysator hat; Inkontaktbringen des Fensters mit einem Fensterrahmen eines Substrates, wobei der Klebstoff zwischen dem Fenster und dem Substrat angeordnet ist; und Ermöglichen der Feuchtigkeitsaushärtung des Klebstoffes. Dieses Verfahren ist besonders brauchbar, wenn das Substrat nicht mit Primer versehenes/versehene Metall, Kunststoff, Faserglas oder ein Verbundstoff, wahlweise beschichtet mit einer Beschichtung, ist.

[0006] Das Verfahren der Erfindung ermöglicht das Verkleben eines Fensters in einem Substrat ohne die Notwendigkeit für die Primerbehandlung der Oberfläche des Substrates, an das es verklebt wird. Dies ist besonders nützlich zum Verkleben von Fenstern in Kraftfahrzeugen.

[0007] Die Klebstoffzusammensetzung der Erfindung enthält ein Polymeres, das ein flexibles Rückgrat hat und Silaneinheiten, die zur Silanolkondensation fähig sind, besitzt. Das Polymeres mit einem flexiblen Rückgrat kann ein beliebiges Polymeres mit einem flexiblen Rückgrat sein, welches mit einem zur Silanolkondensation fähigen Silan funktionalisiert werden kann. Unter bevorzugten Polymerrückgraten sind Polyether, Polyurethane und Polyolefine. Unter mehr bevorzugten Polymerrückgraten sind die Polyether und Polyurethane, wobei die Polyether am meisten bevorzugt sind.

[0008] Noch mehr bevorzugt ist das Polymeres ein Polyether, der zur Silankondensation fähige Silaneinheiten hat. Bei einer Ausführungsform ist das in der Erfindung brauchbare Polymeres ein Polymeres, wie es in Yukimoto et al., US-Patent 4 906 707, Iwakiri et al., US-Patent 5 342 914, Yukimoto, US-Patent 5 063 270, Yukimoto et al., US-Patent 5 011 900 und Suzuki et al., US-Patent 5 650 467 beschrieben ist. Mehr bevorzugt sind solche Polymere Oxyalkylenpolymere, die wenigstens eine reaktive Siliziumgruppe pro Molekül enthalten. Das Oxyalkylenpolymere, welches in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, schließt Polymere ein, die eine Molekülkette besitzen, wiedergegeben durch die Formel (1):



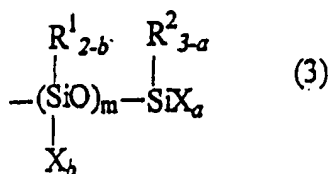
(1)

worin R eine zweiwertige Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt, und n die Zahl von sich wiederholenden Einheiten wiedergibt. Das Oxyalkylenpolymere kann eine gerade Kette oder eine verzweigte Struktur oder eine Mischstruktur hiervon haben. Unter dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit ist ein Oxyalkylenpolymere bevorzugt, das eine sich wiederholende Einheit besitzt, dargestellt durch die Formel (2):



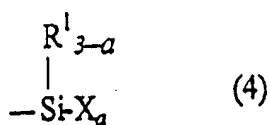
[0009] Das Polymere kann andere Monomereinheiten enthalten, umfaßt jedoch bevorzugt die Monomereinheit von Formel (1) in einem Anteil von wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt 80 Gew.-% oder mehr. Oxyalkylenpolymere mit einem Zahlendurchschnittsmolekulargewicht ( $M_n$ ) von 3000 oder mehr sind bevorzugt. Solche mit einem  $M_n$  von 3000 bis 50.000 sind noch mehr bevorzugt, und 3000 bis 30.000 sind am meistert bevorzugt. Bevorzugt ist das Verhältnis ( $M_w/M_n$ ), Gewichtsdurchschnittsmolekulargewicht ( $M_w$ ) zu Zahlendurchschnittsmolekulargewicht ( $M_n$ ), nicht höher als 1,6, was anzeigt, daß das Polymere eine extrem schmale Molekulargewichtsverteilung besitzt (d. h. es ist in hohem Maße monodispers). Das Verhältnis  $M_w/M_n$  ist mehr bevorzugt nicht höher als 1,5 und am meisten bevorzugt nicht höher als 1,4. Obwohl Molekulargewichtsverteilung nach verschiedenen Methoden gemessen werden kann, wird sie im allgemeinen durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

[0010] Die Terminologie "reaktive Siliziumgruppe" oder "zur Silanolkondensation fähiges, reaktives Silan" bedeutet eine Silizium enthaltende Gruppe, in welcher eine hydrolysierbare Gruppe oder eine Hydroxylgruppe an das Siliziumatom gebunden ist und welche durch Silanolkondensationsreaktion vernetzbar ist. Obwohl nicht hierauf beschränkt, werden typische reaktive Siliziumgruppen dargestellt durch Formel (3):



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jedes darstellt: eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Triorganosiloxygruppe, wiedergegeben durch  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ , worin jede der drei Gruppen  $\text{R}'$ , die gleich oder verschieden sein können, eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, falls zwei oder mehr von jeder der Gruppen  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  vorliegen, jede der Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein kann, und  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden von  $\text{R}^2$  sein kann; X unabhängig bei jedem Vorkommen eine Hydroxylgruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe ist, wenn zwei oder mehr Gruppen X vorhanden sind; a unabhängig bei jedem Vorkommen 0, 1, 2 oder 3, ist; und b unabhängig bei jedem Vorkommen 0, 1 oder 2 ist; und m = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 19 wiedergibt, worin a und b so ausgewählt sind, daß sie die Beziehung erfüllen:  $a + \Sigma b \geq 1$ .

[0011] Die durch X wiedergegebene hydrolysierbare Gruppe ist nicht besonders beschränkt, und sie ist aus konventionellen hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt. Spezifische Beispiele sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Ketoximatgruppe, eine Aminogruppe, eine Amidogruppe, eine Säureamidogruppe, eine Aminooxygruppe, eine Mercaptogruppe und eine Alkenyloxygruppe. Bevorzugt hierunter sind ein Wasserstoffatom, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Ketoximatgruppe, eine Aminogruppe, eine Amidogruppe, eine Aminooxygruppe, eine Mercaptogruppe und eine Alkenyloxygruppe. Eine Alkoxygruppe ist mehr bevorzugt, wobei eine Methoxy- oder Ethoxygruppe am meisten bevorzugt wegen der einfachen Handhabung als Folge ihrer milden Hydrolysierfähigkeit bevorzugt sind. Eine bis drei Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen können an ein Siliziumatom gebunden sein, und  $(a + \Sigma b)$  ist bevorzugt 1 bis 5. Wenn zwei oder mehr Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro reaktiver Siliziumgruppe vorliegen, können sie gleich oder verschieden sein. Die reaktive Siliziumgruppe kann ein oder mehrere Siliziumatome haben. Eine reaktive Siliziumgruppe, in der Siliziumatome unter Bildung von Siloxanbindungen aneinander gebunden sind, kann eine so große Anzahl wie 20 Siliziumatome haben. Unter dem Gesichtspunkt der Verfügbarkeit sind reaktive Siliziumgruppen bevorzugt, welche durch die unten wiedergegebene Formel (4) wiedergegeben werden:



worin  $\text{R}^1$ , X und a wie oben definiert sind.  $\text{R}^1$  ist bevorzugt eine Alkylgruppe, beispielsweise Methyl oder Ethyl; eine Cycloalkylgruppe, beispielsweise Cyclohexyl; eine Arylgruppe, beispielsweise Phenyl; eine Aralkylgruppe,

pe, beispielsweise Benzyl oder eine Triorganosiloxygruppe der Formel  $(R')_3SiO-$ , in welcher  $R'$  Methyl oder Phenyl ist.  $R^1$  und  $R'$  sind am meisten bevorzugt eine Methylgruppe.

[0012] Das Oxyalkylenpolymere enthält wenigstens eine und bevorzugt 1,1 bis 6 reaktive Siliziumgruppen pro Molekül. Falls die Anzahl der reaktiven Siliziumgruppe pro Molekül geringer als 1 ist, hat das Polymere unzureichende Aushärtbarkeit, was das Erreichen von zufriedenstellender Gummielastizität verhindert. Die reaktive Siliziumgruppe kann entweder an dem Ende oder innerhalb der Molekülkette des Oxyalkylenpolymeren angeordnet sein. Ein Oxyalkylenpolymere, das eine reaktive Siliziumgruppe am Molekülende hiervon aufweist, neigt zur Bereitstellung eines gummiartigen ausgehärteten Produktes mit hoher Zugfestigkeit und hoher Dehnung.

[0013] Das Oxyalkylenpolymere mit einer reaktiven Siliziumgruppe wird bevorzugt dadurch erhalten, daß eine reaktive Siliziumgruppe in das oben genannte Oxyalkylenpolymere, das eine funktionelle Gruppe aufweist, eingeführt wird. Verfahren für die Herstellung solcher Oxyalkylenpolymere sind in den US-Patenten angegeben. Solche Oxyalkylenpolymere, welche wenigstens eine reaktive Siliziumgruppe pro Molekül enthalten, können ebenfalls mit anderen Gruppen oder Polymeren umgesetzt werden, die mit solchem Oxyalkylenpolymerem, wie es in den oben genannten US-Patenten angegeben ist, reaktionsfähig sind.

[0014] Bei einer Ausführungsform ist das flexible Polymere, welches in der Klebstoffzusammensetzung verwendet wird, ein silyl-terminiertes Prepolymeres, hergestellt durch Inkontaktbringen eines Polyols, wie hier beschrieben, mit einem Isocyanatosilan, das wenigstens eine Silaneinheit hat, die hieran gebunden eine hydrolysierbare Einheit besitzt, unter solchen Bedingungen, daß die Hydroxyleinheiten des Polyols mit den Isocyanateinheiten des Isocyanatosilans reagieren, so daß eine endständige Silaneinheit auf dem Polyol angeordnet wird, bevorzugt wird das Inkontaktbringen ohne Zugabe von Katalysator durchgeführt.

[0015] Polyole, welche zur Herstellung des silyl-terminierten Prepolymeren verwendet werden können, schließen Polyole ein, die bei der Herstellung von Polyurethanprepolymeren brauchbar sind, die in Klebstoff- und Elastomeranwendungen einsetzbar sind, und die dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind. Bhat et al., US-Patent 5 672 652, siehe Spalte 4, Zeilen 5 bis 60, beschreiben die bei der Herstellung der silan-terminierten Prepolymere brauchbaren Polyole. Die Polyole werden durch Umsetzung eines Initiators, einer Verbindung mit einem oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen mit einem Alkylenoxid in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators unter geeigneten Bedingungen für das Alkylenoxid zur Reaktion mit einer oder mehreren Einheiten mit aktivem Wasserstoff des Initiators hergestellt, so daß eine Reihe von Ethereinheiten an den Initiator addiert werden, wodurch ein Polyol hergestellt wird. Initiatoren, welche in dieser Erfindung brauchbar sind, sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt. Bevorzugte Initiatorverbindungen, welche zur Herstellung der Polyole verwendet werden, haben 1 bis 8 aktive Wasserstoffe, bevorzugt 2 bis 8, mehr bevorzugt 2 bis 4 und am meisten bevorzugt 2 bis 3 aktive Wasserstoffe. Bevorzugte Initiatorverbindungen schließen beispielsweise ein: Alkohole, Glycole, Polyole mit niedrigem Molekulargewicht, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycoside, Zucker, Ethylendiamin und Diethylentriamin. Besonders geeignete Glycole schließen beispielsweise ein: Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol, 1,4-Butylenglycol, 1,2-Pentylenglycol, 1,3-Pentylenglycol, 1,4-Pentylenglycol, 1,5-Pentylenglycol, 1,6-Pentylenglycol, Neopentylglycol und verschiedene Hexandiole und Mischungen hiervon. Brauchbare Alkylenoxide schließen ein: Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid oder Mischungen hiervon. Die am meisten bevorzugten Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei Propylenoxid am meisten bevorzugt ist. Kombinationen der oben genannten Alkylenoxide können in statistischen Polymeren oder Blockpolymeren verwendet werden.

[0016] Bevorzugt sind die bei der Herstellung der silan-terminierten Prepolymere verwendeten Polyole Polyole mit hohem Molekulargewicht, hergestellt durch das Verfahren, welches umfaßt: zuerst Inkontaktbringen von einem oder mehreren Initiatoren mit einem oder mehreren Alkylenoxiden in Anwesenheit eines Katalysators, der Calcium aufweisende Gegenionen von Carbonat und ein  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Alkanoat umfaßt, in einem Lösungsmittel, das keine aktiven Wasserstoffatome enthält. Das Gemisch wird Bedingungen ausgesetzt, bei denen die Alkylenoxide mit der mehr als ein aktives Wasserstoffatom enthaltenden Verbindung reagieren. Bevorzugt wird das Verfahren derart durchgeführt, daß ein Polyol hergestellt wird, welches ein Äquivalentgewicht von 1000 bis 20.000, eine Polydispersität von 1,30 oder weniger, mehr bevorzugt 1,20 oder weniger, und einen rückständigen Calciumgehalt von 0 bis 2000 Teilen pro Million (ppm), bevorzugt von 0 bis 1000 ppm und mehr bevorzugt von 200 bis 1000 ppm hat. Der bei der Herstellung der Polyole verwendete bevorzugte Katalysator ist ein Calciumkatalysator, welcher sowohl Carbonat- als auch  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Alkanoatgegenionen enthält. Der Katalysator ist in einem Dispersionsmittel oder Lösungsmittel dispergiert oder aufgelöst, das keine aktiven Wasserstoffatome hat, fähig zur Initiierung eines Polyethers. Bevorzugt ist das Lösungsmittel oder Dispersionsmittel ein Kohlenwasserstoff oder eine Mischung von Kohlenwasserstoffen und mehr bevorzugt Mineralspirit. Bevorzugt sind die Alkanoatgegenionen  $C_8$ -Reste von organischen Säuren. Bei einer bevorzugten Ausführungsform stammen die Alkanoate von im wesentlichen reinen organischen Carbonsäuren ab. Bevorzugt sind die reinen Carbonsäuren synthetisch, da synthetische Carbonsäuren im allgemeinen höhere Reinheiten aufweisen. Die Carbonatgegenionen resultieren aus dem Kontakt des Calciums und der organischen Carbonsäure

mit Kohlendioxid. Das Verhältnis von Calciumionen zu Carbonsäureionen beträgt von 1,0 : 0,5 bis 1,0 : 1,0. Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen 1,0 : 0,5 und 1,0 : 0,9. Die Katalysatoren können hergestellt werden durch Inkontaktbringen des geeigneten Verhältnisses von Calciumhydroxid mit einer C<sub>6-10</sub>-Carbonsäure und Durchperlen von Kohlendioxid durch das Gemisch zur Bildung von Carbonateinheiten. Bei der Herstellung der bevorzugten Polyole mit hohem Molekulargewicht werden der Initiator und Alkylenoxide im allgemeinen ohne Verwendung des Lösungsmittels in Kontakt gebracht. Typischerweise erfolgt ein solches Inkontaktbringen bei Abwesenheit von Sauerstoff und atmosphärischer Feuchtigkeit unter einer Inertatmosphäre, wie Stickstoff oder Argon. Das Verhältnis von Initiator zu Polyol wird ausgewählt, um das gewünschte Molekulargewicht oder Äquivalentgewicht des Polyols zu erreichen. Dieses Verhältnis kann in einfacher Weise vom Fachmann berechnet werden. Die verwendete Katalysatormenge reicht aus, so daß der rückständige Katalysator, der in dem Polyol bei Abschluß der Reaktion zurückbleibt, 0 Teil pro Million oder größer, mehr bevorzugt 200 Teile pro Million oder größer, noch mehr bevorzugt 300 Teile pro Million oder größer und am meisten bevorzugt 400 Teile pro Million oder größer, sowie bevorzugt 2000 Teile pro Million oder weniger, mehr bevorzugt 1000 Teile pro Million oder weniger, noch mehr bevorzugt 800 Teile pro Million oder weniger und am meisten bevorzugt 400 Teile pro Million oder weniger beträgt. Bei einigen Ausführungsformen kann es erwünscht sein, den gesamten rückständigen Katalysator zu entfernen, falls der Katalysator nicht für eine weitere Reaktion benötigt wird und falls der Katalysator die Eigenschaften des letztlich erhaltenen Klebstoffes beeinträchtigen könnte. Dies kann dadurch erreicht werden, daß das Polyetherpolyol der Erfindung mit Magnesiumsilikat oder Phosphorsäure in Kontakt gebracht wird und das Polyol mit Diatomeenerde filtriert wird. Der Komplex des Calciumkatalysators und der Zusätze werden auf dem Filtermaterial entfernt. Bei solchen Ausführungsformen, bei denen das Calcium entfernt wird, können die resultierenden Teile pro Million des Katalysators, die in dem Polyol zurückbleiben, 0 betragen.

[0017] Die Reaktionsteilnehmer werden bei einer Temperatur von 90°C oder größer, mehr bevorzugt 100°C oder größer und am meisten bevorzugt 110°C oder größer, sowie bevorzugt bei einer Temperatur von 150°C oder weniger, mehr bevorzugt 130°C oder weniger und am meisten bevorzugt 120°C oder weniger umgesetzt. Die Reaktionsteilnehmer werden für eine ausreichende Zeit in Kontakt gehalten, um das gewünschte Polyol mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Die Reaktionsdauer wird durch die Einspeisungsrate, die Reaktorgröße, die Katalysatorkonzentration und die Temperatur gesteuert. Der Fachmann auf dem Gebiet kann die geeignete Zeit, basierend auf diesen Variablen, festlegen. Die nicht-umgesetzten Polyole und Initiatoren können aus der Reaktion durch Abstreifen hiervon unter Anwendung von dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannten Mitteln entfernt werden.

[0018] Das Polyetherpolyol hat vorzugsweise ein Gewichtsdschnittsmolekulargewicht von 2000 oder größer, mehr bevorzugt 3000 oder größer, noch mehr bevorzugt 6000 oder größer und am meisten bevorzugt 10.000 oder größer. Das resultierende Polyetherpolyol hat vorzugsweise ein Gewichtsdschnittsmolekulargewicht von 20.000 oder weniger, mehr bevorzugt von 16.000 oder weniger, noch mehr bevorzugt von 14.000 oder weniger und am meisten bevorzugt von 12.000 oder weniger. Das resultierende Polyol mit hohem Molekulargewicht hat bevorzugt eine Polydispersität von 1,2 oder weniger und mehr bevorzugt von 1,12 oder weniger. Bevorzugt entspricht das in der Erfindung verwendete Polyol der Formel 5:



worin:

R<sup>3</sup> der Rest einer Verbindung mit 1 bis 8 Wasserstoffatomen ist;

R<sup>4</sup> unabhängig bei jedem Vorkommen eine C<sub>1-6</sub> gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette ist;

q unabhängig bei jedem Vorkommen eine solche Zahl ist, daß das Äquivalentgewicht des Polyols von 1000 bis 20.000 beträgt; und

p unabhängig bei jedem Vorkommen von 1 bis 8 ist.

[0019] Bevorzugt ist R<sup>3</sup> eine C<sub>1-8</sub>-Alkyl- oder Cycloalkyleinheit oder Sauerstoff. Am meisten bevorzugt ist R<sup>3</sup> eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder Sauerstoff. R<sup>4</sup> ist bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und am meisten bevorzugt Wasserstoff oder Methyl. q ist unabhängig bei jedem Vorkommen eine solche Zahl, daß das Äquivalentgewicht des Polyols von 2000 bis 16.000, mehr bevorzugt von 5000 bis 16.000 und am meisten bevorzugt von 10.000 bis 14.000 beträgt. p ist bevorzugt 4 oder weniger und mehr bevorzugt 3 oder weniger.

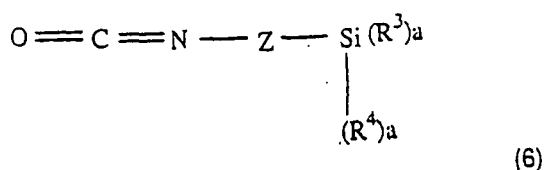
[0020] Die Polyole zeigen ebenfalls einen niedrigen Unsättigungsgehalt, bevorzugt 0,04 Milliäquivalent Unsättigung pro Gramm von Polyol oder weniger und mehr bevorzugt 0,02 Milliäquivalent Unsättigung pro Gramm von Polyol oder weniger.

[0021] Ebenfalls zu den brauchbaren Polyolen bei dieser Ausführungsform gehören Polymere mit einem Polyolefinrückgrat und endständigen Hydroxylgruppen. Beispiele solcher Polyole sind Kraton™ Polyethylen/Butylenpolymere mit endständigen Hydroxylgruppen wie Kraton™ Liquid L-2203 Polymeres.

[0022] Polyetherpolyole auf Polyalkylenoxidbasis, hergestellt unter Verwendung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren können ebenfalls in dieser Erfindung eingesetzt werden. Sie sind besonders attraktiv wegen ihres

niedrigen Unsättigungsgehaltes.

[0023] Die Polyole können mit einem Isocyanatosilan zur Herstellung von reaktiven siliziumfunktionellen Prepolymeren umgesetzt werden. Solche Isocyanatosilane erfordern eine Silangruppe mit einer hieran gebundenen hydrolysierbaren Einheit. Isocyanatosilane, die in der Erfindung brauchbar sind, sind im US-Patent Nr. 4 618 656 in Spalte 3, Zeilen 24 bis 34, angegeben. Vorzugsweise entsprechen solche Isocyanatosilane der Formel 6:



worin a, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> wie zuvor definiert sind. Z ist unabhängig bei jedem Vorkommen eine C<sub>1-40</sub> zweiwertige Hydrocarbyleinheit ist. Bevorzugt ist Z eine C<sub>1-20</sub> zweiwertige Hydrocarbyleinheit, bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkylen, mehr bevorzugt C<sub>1-3</sub>-Alkylen und am meisten bevorzugt Methylen.

[0024] Die Reaktion des Polyols mit einem organofunktionellen Silan kann unter Anwendung konventioneller Verfahren durchgeführt werden, wie den im US-Patent Nr. 4 625 012 beschriebenen Verfahren. Die Verwendung der oben beschriebenen Polyole mit hohem Molekulargewicht erlauben die Herstellung von silan-terminierten Polyethern durch Reaktion von Isocyanatosilanen mit den Polyolen ohne Zugabe von zusätzlichen Katalysatoren. Der rückständige Calciumkatalysator aus der oben beschriebenen Reaktionsfolge der Polyolbildung reicht zur Katalyse der Reaktion aus. Gewünschtenfalls kann ein Standardpolyurethankatalysator, wie die im US-Patent Nr. 4 625 012 in Spalte 5, Zeilen 14 bis 23, beschriebenen, zugesetzt werden. Die Reaktion des Isocyanatosilans mit einem Polyol kann bei einer Temperatur von 0°C oder größer, mehr bevorzugt 25°C oder größer, sowie bevorzugt 150°C oder geringer und am meisten bevorzugt 80°C oder geringer durchgeführt werden. Diese Reaktion wird bevorzugt unter einer Inertatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion wird fortschreiten gelassen, bis die gewünschte Silanfunktionalität erreicht ist. Wenn ein Polyol mit hohem Molekulargewicht verwendet wird, wird es bevorzugt, daß eine ausreichende Menge von Isocyanatosilan verwendet wird, um mit der gesamten Hydroxylfunktionalität des Polyols zu reagieren. Bei dieser Ausführungsform zeigt das resultierende Prepolymere ausgezeichnete physikalische Eigenschaften und Stabilität. Wenn das verwendete Polyol ein Polyol mit niedrigerem Molekulargewicht ist, ist die Verwendung einer geringeren als einer stöchiometrischen Menge des Isocyanatosilans, verglichen mit den Hydroxyleinheiten, erwünscht, so daß das resultierende Produkt einige rückständige Hydroxyleinheiten in dem hergestellten Prepolymeren hat. Dies ergibt ein Produkt, das bessere physikalische Eigenschaften beim Aushärten hat. Bei dieser Ausführungsform beträgt das Verhältnis von Hydroxyleinheiten zu Isocyanateinheiten des Isocyanatosilans bevorzugt von 0,75 : 1,0 bis 0,95 : 1,0.

[0025] Bei einer anderen Ausführungsform kann das Polymere ein Rückgrat auf Polyurethanbasis, das hydrolysierbare Silangruppen besitzt, sein. Solche Materialien sind in Chang, US-Patent Nr. 4 622 369 und Pohl, US-Patent 4 645 816 angegeben.

[0026] Bei einer anderen Ausführungsform kann das Rückgrat ein flexibles Polymeres wie ein Polyether oder Polyolefin sein, das hieran gebundene Siliziumeinheiten hat. Ein flexibles Polymeres mit Unsättigung kann mit einer Verbindung, welche eine ein Wasserstoff oder eine Hydroxyleinheit, gebunden an Silizium, besitzt, umgesetzt werden, wobei die Siliziumeinheit ebenfalls ein oder mehrere Kohlenstoffketten mit Unsättigung aufweist. Die Siliziumverbindung kann zu dem Polymeren zum Zeitpunkt der Unsättigung durch eine Hydrosilylierungsreaktion zugesetzt werden. Diese Reaktion ist beschrieben in Kawakubo, US-Patent 4 788 254, Spalte 12, Zeilen 38 bis 61, in den US 3 971 751; US 5 223 597; US 4 923 927; US 5 409 995 und US 5 567 833.

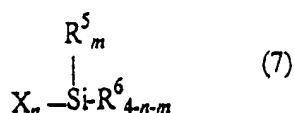
[0027] Das hergestellte Polymere kann in Anwesenheit eines Hydrosilylierungs-Vernetzungsmittels und eines Hydrosilylierungskatalysators vernetzt werden, wie im US-Patent 5 567 833 in Spalte 17, Zeilen 31 bis 57 und im US-Patent 5 409 995 beschrieben ist.

[0028] Das Prepolymere ist in der Klebstoffzusammensetzung in ausreichender Menge vorhanden, so daß der Klebstoff in der Lage ist, Glas an ein anderes Substrat, wie Metall, Kunststoff, einen Verbundstoff oder Fiberglas, zu binden. Bevorzugt sind die Substrate mit Anstrichen versehen, und mehr bevorzugt sind die Substrate mit säureresistenten Anstrichen versehen, wie mit Acrylmelaminsilan modifizierten Beschichtungen (DuPont Gen IV paints), Melamincarbamatbeschichtungen, Zweikomponentenurethanbeschichtungen und Säureepoxyaushärtbeschichtungen. Die Klebstoffe der Erfindung sind besonders gut zum Verkleben von Fenstern mit Acrylmelaminsilan modifizierten Beschichtungen (DuPont Gen IV paints). Bevorzugt liegt das Prepolymere in einer Menge von 30 Gew.-% oder größer, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, mehr bevorzugt von 40 Gew.-% oder größer, noch mehr bevorzugt von 45 Gew.-% oder größer und am meisten bevorzugt 50 Gew.-% oder größer vor. Mehr bevorzugt liegt das Prepolymere in einer Menge von 99,8 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, und am meisten bevorzugt von 85 Gew.-% oder weniger vor.

[0029] Die Klebstoffzusammensetzung umfaßt weiterhin einen oder mehrere Zinnkatalysatoren, welche die

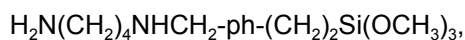
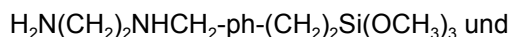
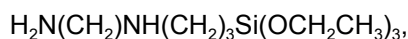
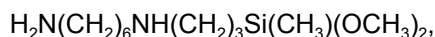
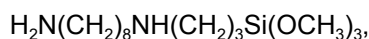
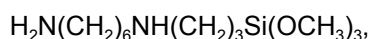
Silanolkondensationsreaktion katalysieren. Die für die Silanolkondensationsreaktion brauchbaren Katalysatoren sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Zu den bevorzugten Verbindungen, welche für Silanolkondensation brauchbar sind, gehören Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat; Zinn-carboxylate wie Zinnocetylrat oder Zinn-naphthenat; Reaktionsprodukte von Dialkylzinnoxiden und Phthalsäureestern oder Alkandionen; Dialkylzinndiacetylacetonate wie Dibutylzinndiacetylacetonat (üblicherweise auch bezeichnet als Dibutylzin-nacetylacetonat); Dialkylzinnoxide, wie Dibutylzinnoxid; Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren wie Zinn(II)-diacetat, Zinn(II)-dioctanoat, Zinn(II)-diethylhexanoat oder Zinn(II)-dilaurat; Dialkylzinn(IV)-dihalogenide wie Dimethylzinndichlorid; sowie Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-oleat, Zinn(II)-acetat oder Zinn(II)-laurat. Diese Silanolkondensationskatalysatoren können einzeln oder in Kombination mit 2 oder mehr verwendet werden. Bevorzugte Katalysatoren sind die Dialkylzinndicarboxylate, Dialkylzinnoxide, Dialkyl-bis-(acetylacetonate), Reaktionsprodukte von Dialkylzinnoxid und Phthalsäureestern oder einem Alkandion, Dialkylzinnhalogenide und Dialkylzinnoxide. Noch mehr bevorzugte Katalysatoren sind Dibutylzinndilaurat, Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dibutylzinndiacetat, Zinnocetylrat, Zinn-naphthenat, Reaktionsprodukte von Dibutylzinnoxid und Phthalsäureestern oder Pentandion, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinnoxid und Dimethylzinndichlorid. Die Menge von verwendetem Katalysator in der Formulierung ist diejenige Menge, welche die Aushärtung des Klebstoffes ohne Herbeiführung eines Abbaues des Klebstoffes nach dem Aushärten erleichtert. Die Katalysatormenge in der Klebstoffformulierung beträgt bevorzugt 0,01 Gew.-% oder größer, mehr bevorzugt 0,1 Gew.-% oder größer und am meisten bevorzugt 0,2 Gew.-% oder größer, sowie bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 0,4 Gew.-% oder weniger.

[0030] Die Klebstoffzusammensetzung kann weiterhin einen Härter für die Siloxeinheit umfassen. Eine solche Verbindung kann eine hydrolysierbare Siliziumverbindung sein, solche Verbindungen sind im US-Patent 5 541 266 angegeben. Brauchbare hydrolysierbare Siliziumverbindungen schließen solche ein, welche durch die Formel 7 wiedergegeben werden:



worin X eine hydrolysierbare Gruppe darstellt. R<sup>5</sup> stellt eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe dar, und es ist bevorzugt eine niedere Alkylgruppe. R<sup>6</sup> stellt eine einwertige organische Gruppe dar, welche eine Amino-gruppe oder eine Iminogruppe enthält und ein Verhältnis der Anzahl von Kohlenstoffatomen zu der Anzahl von Stickstoffatomen (Verhältnis C/N) von mehr als 3 hat. Das Verhältnis C/N beträgt vorzugsweise 4 oder noch mehr 3; m stellt 0, 1 oder 2 und bevorzugt 0 oder 1 dar. n stellt 1, 2 oder 3 dar, und (m + n) ist kleiner als 4 und bevorzugt ist (m + n) = 3. n ist bevorzugt 2 oder 3. Das Molekulargewicht der hydrolysierbaren Siliziumverbindung beträgt bevorzugt 1000 oder weniger. R<sup>6</sup> schließt R<sup>7</sup>N(R<sup>8</sup>)-R<sup>9</sup>-N(R<sup>10</sup>)-R<sup>11</sup> ein, worin R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit einem Gehalt von 2 oder mehr Kohlenstoffatomen darstellt und wenigstens einer der Reste R<sup>7</sup> und R<sup>9</sup> 4 oder mehr Kohlenstoffatome enthält. R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> stellen jedes ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe dar, bevorzugt eine Alkylgruppe mit einem Gehalt von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

[0031] Die spezifischen, jedoch nicht beschränkenden Beispiele der oben genannten hydrolysierbaren Siliziumverbindung sind unten gezeigt:



worin ph eine p-Phenylengruppe darstellt.

[0032] Die hydrolysierbare Siliziumverbindung wird in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-Teilen und bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Oxyalkylenpolymeren, das eine reaktive Siliziumgruppe hat und zur Vernetzung bei Siloxanbindungs-bildung fähig ist, verwendet. Falls sie 20 Gew.-Teile übersteigt, werden

die physikalischen Eigenschaften nach dem Aushärten negativ beeinträchtigt.

[0033] Weitere Beispiele solcher hydrolysierbaren Siliziumverbindungen, welche zur Vernetzung des siliziumreaktiven Polymeren fähig sind, sind im US-Patent 5 541 266 beschrieben. Andere dieser potentiellen Zusatzstoffe schließen organische Siliziumverbindungen B ein, wie sie im US-Patent 4 837 274, siehe Spalte 7, Zeilen 12 bis Spalte 9, Zeile 15, angegeben sind.

[0034] Die Klebstoffformulierung kann andere Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise in Klebstoffformulierungen verwendet werden, wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind. Der Klebstoff der Erfindung kann mit auf dem Fachgebiet bekannten Füllstoffen zur Verwendung in Klebstoffzusammensetzungen formuliert werden. Durch die Zugabe solcher Materialien können physikalische Eigenschaften wie Viskosität, Fließgeschwindigkeiten und das Durchsacken modifiziert werden. Um jedoch eine vorzeitige Hydrolyse der feuchtigkeitsempfindlichen Gruppen des Prepolymeren zu vermeiden, wird es bevorzugt, die Füllstoffe vor dem Zusammenmischen hiermit gründlich zu trocknen.

[0035] Wahlweise Komponenten für den Klebstoff der Erfindung schließen verstärkende Füllstoffe ein. Solche Füllstoffe sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohl bekannt, und sie schließen Ruß, Titandioxid, Calciumcarbonat, mit Tensid behandeltes Siliziumdioxid, Titanoxid, durch thermische Zersetzung hergestelltes Siliziumdioxid und Talk ein. Bevorzugte verstärkende Füllstoffe umfassen Ruß. Bei einer Ausführungsform kann mehr als ein verstärkender Füllstoff verwendet werden, von denen einer Ruß ist, und eine ausreichende Rußmenge wird verwendet, um die gewünschte schwarze Färbung des Klebstoffes bereitzustellen. Bevorzugt ist der einzig verwendete verstärkende Füllstoff Ruß. Die verstärkenden Füllstoffe werden in ausreichender Menge verwendet, um die Festigkeit des Klebstoffes zu erhöhen und dem Klebstoff thixotrope Eigenschaften zu erteilen. Bevorzugt liegt der verstärkende Füllstoff in einer Menge von 1 Gew.-Teil der Klebstoffzusammensetzung oder größer, mehr bevorzugt 15 Gew.-Teilen oder größer und am meisten bevorzugt 20 Gew.-Teilen oder größer vor. Bevorzugt liegt der verstärkende Füllstoff in einer Menge von 40 Gew.-Teilen der Klebstoffzusammensetzung oder weniger, mehr bevorzugt 35 Gew.-Teilen oder weniger und am meisten bevorzugt 33 Gew.-Teilen oder weniger vor.

[0036] Zu wahlweisen Materialien in der Klebstoffzusammensetzung gehören Tone. Bevorzugte Tone, welche in der Erfindung brauchbar sind, schließen Kaolin, mit Tensid behandelten Kaolin, kalzinierten Kaolin, Aluminiumsilikate und mit Tensid behandelte wasserfreie Aluminiumsilikate ein. Die Tone können in einer beliebigen Form eingesetzt werden, welche die Formulierung eines pumpfähigen Klebstoffes erleichtert. Bevorzugt liegt der Ton in Form eines pulverisierten Pulvers, von sprühgetrockneten Perlen oder fein gemahlenen Teilchen vor. Tone können in einer Menge von 0 Gew.-Teilen der Klebstoffzusammensetzung oder größer, mehr bevorzugt 1 Gew.-Teil oder größer und noch mehr bevorzugt 6 Gew.-Teilen oder größer verwendet werden. Bevorzugt werden die Tone in einer Menge von 20 Gew.-Teilen oder weniger der Klebstoffzusammensetzung und mehr bevorzugt 10 Gew.-Teilen oder weniger verwendet.

[0037] Die Klebstoffzusammensetzung dieser Erfindung kann weiterhin Weichmacher umfassen, um die rheologischen Eigenschaften bis zu einer gewünschten Konsistenz zu modifizieren. Solche Materialien sind bevorzugt frei von Wasser, inert gegenüber reaktiven Gruppen und verträglich mit dem in dem Klebstoff eingesetzten Polymeren. Geeignete Weichmacher sind auf dem Fachgebiet wohl bekannt, und bevorzugte Weichmacher schließen ein: Alkylphthalate, wie Dialkylphthalat, worin das Alkylphthalat linear mit gemischten C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>- und C<sub>11</sub>-Alkylgruppen ist, Diisononylphthalat, Diisododecylphthalat, Dioctylphthalat oder Dibutylphthalat, partiell hydriertes Terpen, kommerziell erhältlich als "HB-40", Trioctylphosphat, Epoxyweichmacher, Toluolsulfamid, Chlorparaffine, Adipinsäureester, Castoröl, Toluol, Xylol, n-Methylpyrrolidinon und Alkyl-naphthaline. Die bevorzugten Weichmacher sind die Phthalate. Die mehr bevorzugten Weichmacher sind die Dialkylphthalate, worin die Alkylgruppe gemischt linear C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> und C<sub>11</sub> ist, Diisononylphthalat oder Diisododecylphthalat. Die Weichmachermenge in der Klebstoffzusammensetzung ist diejenige Menge, welche die gewünschten rheologischen Eigenschaften ergibt und welche ausreichend ist, um den Katalysator und andere Komponenten in dem System zu dispergieren und die gewünschte Viskosität zu ergeben. Die hierin angegebenen Mengen schließen solche Mengen ein, die während der Herstellung des Prepolymeren und während des Compoundierens des Klebstoffes zugesetzt werden. Bevorzugte Weichmacher werden in der Klebstoffzusammensetzung in einer Menge von 0 Gew.-Teilen oder größer, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, mehr bevorzugt 5 Gew.-Teilen oder größer, noch mehr bevorzugt 10 Gew.-Teilen oder größer und am meisten bevorzugt 20 Gew.-Teilen oder größer verwendet. Der Weichmacher wird bevorzugt in einer Menge von 45 Gew.-Teilen oder weniger, bezogen auf die Gesamtmenge der Klebstoffzusammensetzung, mehr bevorzugt 40 Gew.-Teilen oder weniger, noch mehr bevorzugt 30 Gew.-Teilen oder weniger und am meisten bevorzugt 25 Gew.-Teilen oder weniger verwendet.

[0038] Der Klebstoff dieser Erfindung kann weiterhin Stabilisatoren umfassen, welche zum Schutz der Klebstoffzusammensetzung vor Feuchtigkeit wirken, wodurch das Voranschreiten und die vorzeitige Vernetzung des zur Vernetzung fähigen Polymeren in der Klebstoffformulierung gehemmt wird. Zu solchen Stabilisatoren gehören Hydrocarbylalkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan, Diethylmalonat und Alkylphenolalkylate. Solche Stabilisatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 Gew.-Teilen oder größer, bezogen auf das Gesamt-



gewicht der Klebstoffzusammensetzung, bevorzugt 0,5 Gew.-Teilen oder größer und mehr bevorzugt 0,8 Gew.-Teilen oder größer verwendet. Solche Stabilisatoren werden in einer Menge von 5,0 Gew.-Teilen oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, mehr bevorzugt 2,0 Gew.-Teilen oder weniger und am meisten bevorzugt 1,4 Gew.-Teilen oder weniger verwendet.

[0039] Wahlweise kann die Klebstoffzusammensetzung weiter ein Thixotrop umfassen. Solche Thixotrope sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt, und sie schließen ein: Aluminiumoxid, Kalkstein, Talk, Zinkoxide, Schwefeloxide, Calciumcarbonat, Perlit, Schiefermehl, Salz (NaCl) und Cyclodextrin. Der Thixotrop kann zu dem Klebstoff der Zusammensetzung in einer ausreichenden Menge zugesetzt werden, um die gewünschten rheologischen Eigenschaften zu ergeben. Bevorzugt ist der Thixotrop in einer Menge von 0 Gew.-Teilen oder größer, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, bevorzugt 1 Gew.-Teil oder größer vorhanden. Bevorzugt ist der wahlweise Thixotrop in einer Menge von 10 Gew.-Teilen oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, und mehr bevorzugt 2 Gew.-Teilen oder weniger vorhanden.

[0040] Bei einigen Ausführungsformen ist es erwünscht, einen Haftpromotor zu der Zusammensetzung zuzugeben. Ein Haftpromotor kann zur Verbesserung der Haftung an entweder dem Glas oder der Oberfläche des Substrates, an welche das Glas geklebt werden soll, zugesetzt werden. Haftpromotoren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, können verwendet werden. Unter bevorzugten Haftpromotoren für das Verkleben an beschichtete Oberflächen, wie solchen, die mit üblicherweise in der Kraftfahrzeugindustrie verwendeten Gen IV Anstrichmitteln beschichtet sind, sind die Aminoalkoxysilane, Vinylalkoxysilane, Isocyanatoalkoxysilane und isocyanuratsfunktionelle Alkoxysilane. Mehr bevorzugte Haftpromotoren schließen ein: gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, n-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan, n-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, Bis-(gamma-trimethoxysilylpropylamin), n-Phenyl-gamma-aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan, gamma-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, Tris-(gamma-trimethoxysilylpropyl)isocyanurat, Vinyltriethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan. Solche Haftpromotoren sind in einer ausreichenden Menge vorhanden, um die Haftung des Klebstoffes an dem Glas oder der anderen Substratoberfläche bis zu dem gewünschten Grad zu fördern, üblicherweise bestimmt durch Testen der Überlappungsscherfestigkeit und der Art des Versagens der Verklebung an dem Substrat. Bevorzugt beträgt die Menge von Haftpromotor 10 Gew.-Teile oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, mehr bevorzugt 5 Gew.-Teile oder weniger und am meisten bevorzugt 2 Gew.-Teile oder weniger. Bevorzugt beträgt die Menge von Haftpromotor 0,01 Gew.-Teile oder größer, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, mehr bevorzugt 0,1 Gew.-Teile oder größer und am meisten bevorzugt 0,5 Gew.-Teile oder größer.

[0041] Die Klebstoffzusammensetzung kann ebenfalls auf dem Fachgebiet bekannte Wärmestabilisatoren enthalten. Zu bevorzugten Wärmestabilisatoren gehören alkylsubstituierte Phenole, Phosphite, Sebacate und Cinnamate. Zu mehr bevorzugten Wärmestabilisatoren gehören Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacat, Irgafox-168, Ethylen-bis(oxyethylen)bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(methylhydrocinnamat), Tetrakisisodecyl-4,4'-isopropylidendiphosphit und butyliertes Hydroxytoluol. Die bevorzugte Klasse von Wärmestabilisatoren sind die Sebacate wie Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacat. Bevorzugt beträgt die Menge von Wärmestabilisatoren 5 Gew.-Teile oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, mehr bevorzugt 2 Gew.-Teile oder weniger und am meisten bevorzugt 1,0 Gew.-Teil oder weniger. Bevorzugt beträgt die Menge von Wärmestabilisator 0,01 Gew.-Teil oder größer, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffes, und am meisten bevorzugt 0,5 Gew.-Teile oder größer.

[0042] Andere Komponenten, welche üblicherweise in Klebstoffzusammensetzungen verwendet werden, können in der Klebstoffzusammensetzung dieser Erfindung benutzt werden. Solche Materialien sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt, und sie können Ultraviolettstabilisatoren und Antioxidantien einschließen.

[0043] Wie hier verwendet, beziehen sich alle Gewichtsteile relativ zu den Komponenten der Klebstoffzusammensetzung auf 100 Gesamtgewichtsteile der Klebstoffzusammensetzung, und alle Gewichtsprozentsätze sind auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung bezogen. Die Abdichtungszusammensetzung dieser Erfindung kann durch Vermischen der Komponenten miteinander unter Anwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Mitteln formuliert werden. Im allgemeinen werden die Komponenten in einem geeigneten Mischer gemischt. Ein solches Vermischen wird bevorzugt in einer Inertatmosphäre und bei Abwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit zur Verhütung von vorzeitiger Reaktion durchgeführt. Es kann vorteilhaft sein, irgendeinen Weichmacher zu dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Prepolymeren zuzugeben, so daß ein solches Gemisch in einfacher Weise gemischt und gehandhabt werden kann. Alternativ können die Weichmacher während des Mischens aller Komponenten zugesetzt werden. Sobald die Abdichtungszusammensetzung formuliert ist, wird sie in einem geeigneten Behälter abgepackt, so daß sie vor atmosphärischer Feuchtigkeit geschützt ist. Kontakt mit atmosphärischer Feuchtigkeit würde vorzeitiges Vernetzen des Prepolymeren ergeben.

[0044] Die Dichtungszusammensetzung der Erfindung wird dazu verwendet, um poröse und nicht-poröse

Substrate miteinander zu verkleben. Die Dichtungszusammensetzung wird auf die Glasoberfläche aufgetragen, und danach wird sie mit einem zweiten Substrat in Kontakt gebracht. Danach wird der Klebstoff Aushärtbedingungen ausgesetzt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das andere Substrat ein Kunststoff-, Metall-, Fiberglas- oder Verbundstoffsubstrat, das wahlweise mit Anstrich versehen sein kann. Dieses Verfahren ist besonders effektiv für Substrate, die mit einem säureresistenten Anstrichmittel angestrichen sind. Bei bevorzugten Ausführungsformen werden die Oberflächen, auf welche der Klebstoff aufgetragen wird, vor dem Auftrag gereinigt, siehe beispielsweise US-Patente 4 525 511, 3 707 521 und 3 779 794. Das Glas wird durch Reinigen der Oberfläche, auf welche die Klebstoffzusammensetzung aufgebracht werden soll, präpariert. Ein Abwischen mit Lösungsmittel kann zu diesem Zweck benutzt werden. Im allgemeinen wird ein Textilmaterial oder eine andere Einrichtung mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Reinigung der Oberfläche benutzt. Danach kann ein Primer auf den Teil des Fensters, auf welche der Klebstoff aufgetragen werden soll, aufgebracht werden. Glasprimer und Auftragsmethoden für solche Primer sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Typischerweise wird der Primer mit einer Bürste oder mittels eines Roboters aufgebracht. Ein Primer ist nicht erforderlich, wenn der Klebstoff so formuliert ist, daß die Notwendigkeit für einen Primer ausgeschlossen wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Substrat ein Gebäude oder ein Kraftfahrzeug. Der Klebstoff wird bevorzugt als ein Wulst auf den Teil des Glases abgelagert, der in das Substrat eingeklebt werden soll. Der Wulst kann nach einer beliebigen, dem Fachmann auf dem Gebiet bekannten Methode abgelagert werden. Bei einer Ausführungsform kann der Wulst unter Verwendung einer Spritzpistole oder eines ähnlichen Typs von von Hand zu bedienender Auftragsvorrichtung abgelagert werden. Bei einer anderen Ausführungsform kann der Wulst durch eine Extrusionsvorrichtung wie eine Roboter-Extrusionsvorrichtung abgelagert werden. Der Klebstoff wird auf dem Teil des Fensters angeordnet, der mit der Struktur, in welcher es eingeklebt werden soll, in Kontakt gebracht. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Klebstoff um etwa den Umfang einer Fläche des Fensters angeordnet. Typischerweise liegt der Klebstoff in Form eines Wulstes vor, der längs des Umfangs des Fensters angeordnet ist. Bevorzugt ist der Wulst eine profilierte Form längs der Querschnittsebene. Bei der Ausführungsform, bei welcher das Glas Fensterglas, vorgesehen zur Verwendung in Kraftfahrzeugen ist, wird der Wulst auf den Abschnitt des Glases aufgetragen, der mit dem Flansch des Automobilfensters in Kontakt kommen soll. Das Fenster kann dann in die Struktur eingesetzt werden, wobei der Klebstoff sowohl das Fenster als auch die Struktur, in welche das Fenster eingeklebt werden soll, kontaktiert. Dieses Kontaktieren wird mit Hilfe von dem Fachmann wohlbekannten Mitteln durchgeführt. Insbesondere kann das Glas in der Struktur von Hand angeordnet werden, unter Zuhilfenahme eines Roboters. Im allgemeinen werden die Dichtungsmittel der Erfindung bei Umgebungstemperatur in Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit aufgetragen. Exposition gegenüber atmosphärischer Feuchtigkeit reicht aus, um das Aushärten des Dichtungsmittels zu erreichen. Das Aushärten kann weiterhin durch Zufuhr von Wärme zu dem aushärtenden Dichtungsmittel mittels Konvektionswärme oder Mikrowellenerhitzung beschleunigt werden. Vorzugsweise wird das Dichtungsmittel der Erfindung so formuliert, daß eine Arbeitszeit von 6 Minuten oder größer, mehr bevorzugt von 10 Minuten oder größer bereitgestellt wird. Bevorzugt beträgt die Arbeitszeit 15 Minuten oder weniger und mehr bevorzugt 12 Minuten oder weniger. Weiterhin zeigt der Klebstoff der Erfindung eine Aushärtgeschwindigkeit nach 6 Stunden von 50 psi (3,45 mPa) oder größer, mehr bevorzugt 70 psi (4,83 mPa) oder größer nach 6 Stunden, und mehr bevorzugt 100 psi (6,90 mPa) oder größer nach 6 Stunden. [0045] Molekulargewichte, wie hier beschrieben, werden nach der folgenden Arbeitsweise bestimmt: Bestimmung unter Verwendung des Gelpermeationschromatographen Waters Modell 590. Diese Einheit ist mit einem Multiwellenlängendetektor und einem Differentialrefraktometer zur Messung des Elutionsvolumens verbunden. Eine Kolonne von Styrogel wird für den Größenausschluß verwendet, und sie kann Molekulargewichte von 250 bis 50.000 bestimmen. Das Molekulargewicht des Prepolymeren wird dann durch Messung des Elutionsvolumens durch diese Kolonne unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel bestimmt. Das Molekulargewicht wird dann aus einer Eichkurve von Molekulargewicht gegen Elutionsvolumen, die aus einer Polystyrol-Polyethylenglycolkolonne erhalten wurde, berechnet. Die angegebenen Molekulargewichte sind Gewichts-durchschnittsmolekulargewichte, falls nichts anderes angegeben ist.

[0046] Die folgenden Beispiele werden zur vollständigeren Erläuterung der Erfindung gegeben, und sie sollen den Umfang des Anspruchs nicht einschränken. Falls nichts anderes angegeben ist, sind alle Angaben in Teilen und Prozentsätzen in Gewicht.

[0047] Die folgenden sind Tests, die bei den hergestellten Dichtungsmitteln angewandt wurden.

[0048] Ein Dichtungsmittelwulst mit einer Größe von 6,3 mm (Breite) × 6,3 mm (Höhe) × 76,2 mm (Länge) wird auf einem Stück eines Panels mit säureresistentem Anstrich von 101,6 mm × 101,6 mm angeordnet, und die Anordnung wird für eine spezifische Zeit bei Bedingungen von 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit ausgehärtet. Der ausgehärtete Wulst wird dann mit einem Rasierblatt bis zu der mit Anstrich versehenen Oberfläche in einem Winkel von 45° geschnitten, während das Ende des Wulstes mit einem Winkel von 180° zurückgezogen wird. Kerben werden alle 3 mm auf der mit Anstrich versehenen Oberfläche eingeschnitten. Das Ausmaß der Haftung wird als Versagen des Verklebens (AF) und/oder als Versagen des Zusammenhalts (CF) eingestuft. Im Fall von Versagen des Verklebens kann der ausgehärtete Wulst von der mit Anstrich versehenen

Oberfläche abgetrennt werden, während bei Versagen des Zusammenhalts eine Trennung innerhalb des Dichtungsmittelwulstes als Ergebnis von Schneiden und Ziehen auftritt. Das getestete, mit Anstrich versehene Substrat kann wie angeliefert verwendet werden, oder es kann durch Abwischen mit Isopropanol (IPA) oder Naphtha (NP) behandelt werden. Für das Dichtungsmittel der Erfindung entwickelt sich das Verkleben eines Dichtungsmittels eher an dem behandelten Substrat als an einem nicht-behandelten.

[0049] Ein Dichtungsmittel von annähernd 6,3 mm Breite × 8 mm Höhe wird längs der Breite des Glases und annähernd 6 mm bis 12 mm von dem mit Primer versehenen Ende aufgetragen. Das mit Anstrich versehene Substrat wird unmittelbar auf dem Dichtungsmittel angeordnet, und die Probe wird unter Bedingungen von 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit für 5 Tage aushärten gelassen. Die Probe wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 1 Zoll/Minute (2,5 cm/min) mit einem Instron-Tester abgezogen.

#### Beispiel 1 Herstellung eines Polyetherdiols mit hohem Molekulargewicht

[0050] Eine Mischung von 97,3 Gramm Polyglycol P1000, einem Polypropylenoxiddiol mit MW = 1000, aus welchem praktisch der gesamte Katalysator (KOH) entfernt worden war, und von 9,73 g 10% Calcium, CEM ALL D10 (50 Gew.-% Calciumisooctat in Mineralspiritträger, und welches keine Glycoletherstabilisatoren enthält, erhältlich von OMG Americas, Cleveland, Ohio) wurde in einem trockenen, mit Dampf erhitztem und gerührtem Druckreaktor angeordnet, der dann mit Stickstoff mehrere Male gespült wurde. Die Mischung wurde auf 100°C erhitzt, und 1.985 Gramm Propylenoxid wurden unter raschem Rühren zugesetzt. Das Produkt war eine Flüssigkeit mit einem Äquivalentgewicht von 5.218, bestimmt mittels einer Naßmethode für Hydroxylanalyse. Das Zahlendurchschnittsmolekulargewicht des Produktes war 9.978, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polyglycolstandard sowie mit einer Polydispersität von 1,1, bestimmt durch Größenausschlußchromatographie (Gelpermeationschromatographie).

#### Beispiel 2 Herstellung von silyl-terminiertem Polyether mit hohem Molekulargewicht

[0051] In einem getrockneten, erhitzten, mit Stickstoff gespülten und mechanisch gerührten 500 Milliliter Rundkolben wurden 134,94 Gramm des Produktes von Beispiel 1, 6,33 Gramm Silquest A1310, gamma-Iso-cyanatopropyltriethoxysilan, und 1,52 Gramm Dibutylzinndilaurat eingegeben. Das Gemisch wurde auf 100°C unter Rühren erhitzt und unmittelbar auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Ein Film von 30 mil wurde auf Glasplatten ausgezogen. Der Film wurde über Nacht durch Feuchtigkeit aushärten gelassen. Der Film war nach 24 Stunden frei von Klebrigkeit. Der Film wurde in einer Kammer von 70% Feuchtigkeit für 5 Tage eingesetzt und dann in einen Ofen bei 50°C über Nacht eingesetzt. Der ausgehärtete Film hatte eine Zugfestigkeit von 73 psi, einen Modul von 35 psi und eine Bruchdehnung von 347%.

#### Beispiele 3 bis 7

[0052] Durch Feuchtigkeit aushärtbare Dichtmittelzusammensetzungen wurden unter wasserfreien Bedingungen durch Kompoundieren von unten beschriebenen, silylierten Prepolymeren mit den unten beschriebenen Komponenten hergestellt. Die Komponenten, ausgenommen Ruß, wurden in einen 2 Gallon Planetenmischer eingegeben und für 20 Minuten unter Vakuum gemischt, dann wurde getrockneter Ruß zugegeben und für 20 Minuten unter Vakuum eingemischt. Abschließend wurde der Klebstoff in Kunststoffschläuche abgefüllt. Jedes Dichtungsmittel wurde auf Haftung an mit Primer versehenem Glas, mit Primer versehenem Anstrichmittel, nicht mit Primer versehenem DuPont Gen IV Anstrichmittel, nicht mit Primer versehenem Zweikomponentenurethananstrichmittel und nicht mit Primer versehenem Diamantbeschichtung Anstrichmittel unter Anwendung des Quick Knife Haftungstests getestet. Die Dichtungsmittel wurden ebenfalls auf Zugfestigkeit, Dehnung und Überlappungsscherfestigkeit getestet. Die Formulierungskomponenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Formulierungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, und die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 1

Prepolymeres A	Kaneka S-303H methoxysilyl-terminierter Polyether auf Polypropylenoxidbasis
Prepolymeres B	Prepolymeres von Beispiel 2
Prepolymeres C	Kaneka SAX-400 trifunktioneller Polypropylenoxidpolyether mit Dimethoxymethylsilylendgruppen mit einem Molekulargewicht von 20.000
Weichmacher	Palatinol 711P, gemischter verzweigter Alkylphthalatweichmacher
Katalysator	Neostann U-220 Dibutylzinnbisacetylacetonat
Stabilisator A	Silquest A-171 Vinyltrimethoxysilan
Haftpromotor A	Silquest A-1120 n-Butyl(aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan
Haftpromotor B	Silquest A-174 gamma-Methylacryloxypropyltrimethoxysilan
Haftpromotor C	Silquest A-187 gamma-Glycidyltrimethoxypropylsilan
Wärmestabilisator B	

Tabelle 2

Beispiel/ Komponente	3	4	5	6	7
Prepolymeres A	43,96	46,28	46,82		
Prepolymeres B				49,25	
Prepolymeres C					55,6
Weichmacher	20,35	21,03	21,28	21,10	15
Katalysator	0,44	0,46	0,47	0,45	0,40
Stabilisator A		0,76	1,71	0,70	
Haftpromotor A	1,14				1*
Haftpromotor B	0,73				
Haftpromotor C		1,17		1,10	
Ruß	33,38	30,30	30,66	27,40	27
Wärmestabilisator B					1

\* DAMO-D Haftpromotor von Huls, gleiche chemische Zusammensetzung wie Haftpromotor A.

Tabelle 3

Beispiel/ Test	3	4	5	6	7
Quick Knife- Haftung	100% CF				
Glasprimer	100% CF	100% CF	100% CF	100% CF	
Anstrichprimer	100% CF	100% CF	100% CF	100% CF	
Gen. IV	100% CF	100% CF	100% CF	100% CF	100% CF 332 psi
Zweikomponen- tenanstrich	100% CF				
Diamant- Beschichtung	100% CF				100% CF 506 psi
Aushärtrate					
1,5 Stunde psi		5		34	
3 Stunde psi		40		56	
6 Stunde psi		134		134	
Zugfestigkeit, psi	1028			1025	
Dehnung, Prozentsatz	378			423	
Überlappungs- scherung, MPa	2,4			3,4	

## Beispiel 8 Synthese von silyliertem Prepolymeren

[0053] Ein silyliertes Polyetherprepolymeres wurde durch gründliches Vermischen von 2366,2 Gramm (0,388 äq.) Polypropylenglycoldiol, das ein Hydroxyläquivalentgewicht von 6100 hat, mit 83,8 Gramm (0,409 äq.) Isocyanatopropyltrimethoxysilan hergestellt. Die Reaktion wurde in einem Reaktionsbehälter bei 75°C unter einem Stickstoffpolster für 4 Stunden durchgeführt, bis keine Isocyanatgruppen mehr mittels Infrarotanalysen festgestellt werden konnten. 1050 Gramm Dialkylphthalatweichmacher, enthaltend gemischte C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>- und C<sub>11</sub>-lineare Alkylgruppen, wurde zu dem Gemisch zugesetzt und gründlich eingemischt. Die Viskosität des Reaktionsgemisches bei 23°C war 17.700 cPs.

## Beispiel 9 Synthese von silyliertem Prepolymeren

[0054] Ein silyliertes Polyetherprepolymeres wurde durch gründliches Mischen von 2355,4 Gramm (0,438 äq.) Polypropylenglycoltriol, das ein Hydroxyläquivalentgewicht von 5.373 hatte, mit 94,7 Gramm (0,462 äq.) Isocyanatopropyltrimethoxysilan hergestellt. Die Reaktion wurde in einem Reaktionsbehälter bei 75°C unter Stickstoffpolster für 4 Stunden durchgeführt, bis keine Isocyanatgruppen mittels Infrarotanalysen festgestellt werden konnten.

[0055] 1.050 Gramm des Dialkylphthalatweichmachers wurden zu dem Gemisch zugesetzt und gründlich eingemischt. Die Viskosität des Reaktionsgemisches bei 23°C betrug 67.800 cPs.

## Beispiele 10–13

[0056] Silylierte Polyetherprepolymere wurden durch Umsetzung von gemischten Diolen, welche Polypropylen-glycoldiole mit Äquivalentgewichten von 6.100 und 1.000 enthielten, mit Isocyanatopropyltrimethoxysilan hergestellt. Die Reaktion wurde in einem Reaktionsbehälter durch zuerst Erhitzen auf 75°C, dann auf 85°C unter Stickstoffpolster für 4 Stunden, bis keine Isocyanatgruppen mittels Infrarotanalyse mehr nachgewiesen werden konnten, durchgeführt. Ein Dialkylphthalatweichmacher wurde zu jedem Gemisch zugesetzt und gründlich eingemischt. Die Mengen der Reaktionsteilnehmer, des verwendeten Weichmachers und die Viskositätswerte sind im folgenden aufgelistet.

Tabelle 4

	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
Polypropylen-glycoldiol, ÄG=6100	950	900	850	800
Polypropylen-glycoldiol, ÄG=1000	50	100	150	200
Isocyanatopropyltrimethoxysilan	45,9	54,9	54,6	72,8
Dialkylphthalat-Weichmacher	448	452	456	460
Gesamt	1493,9	1506,9	1510,6	1532,8
Viskosität 23°C, cPs	15800	14290	11600	9760

## Beispiele 14–17 Kompoundieren der Prepolymere

[0057] Die oben beschriebenen silylierten Prepolymere wurden mit Vinyltrimethoxysilan, gamma-Glycidoxypolytrimethoxysilan, Katalysator und Ruß kompoundiert. Die Prepolymere, das Vinyltrimethoxysilan, das gamma-Glycidoxypolytrimethoxysilan, der Katalysator wurden in einen 2 Gallon Planetenmischer eingegeben und für 20 Minuten unter Vakuum gemischt, dann wurde getrockneter Ruß zugesetzt und für 20 Minuten unter Vakuum eingemischt. Abschließend wurde der Klebstoff in Kunststoffschläuche abgefüllt. Die Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften einiger hergestellter Klebstoffe sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5

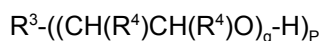
	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17
Prepolymere in Beispiel 8	1169,6	877,2	584,8	292,4
Prepolymere in Beispiel 9	0,0	292,4	584,8	877,2
Vinyltrimethoxysilan	16,0	16,0	16,0	16,0
gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	11,2	11,2	11,2	11,2
Dibutylzinn- bis(acetylacetonat)	3,2	3,2	3,2	3,2
Ruß	400,0	400,0	400,0	400,0
Gesamt	1600,0	1600,0	1600,0	1600,0
Zugfestigkeit, psi	683	610	512	470
Dehnung, %	351	299	222	191
Lagermodul, 25°C	10,23	8,12	7,22	4,72
Aushärtrate, 23°C, 50% rel.F.				
3 Stunden	15,8	35,8	75,4	87,1
6 Stunden	43,7	69,5	137,6	140,3

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Einkleben eines Fensters in eine Struktur, welches umfaßt:  
Auftragen eines Klebstoffes an ein Fenster, der umfaßt:  
einen Polyether, der Silaneinheiten hat, die zur Silanolkondensation fähig sind, wobei der Polyether ein Molekulargewicht von 6.000 oder größer hat,  
einen Katalysator, der 1,0 Gew.-% oder weniger eines Dialkylzinndicarboxylates, eines Dialkylzinnoxids, eines Dialkyl-bis-(acetylacetonates), eines Reaktionsproduktes von Dialkylzinnoxid und Phthalsäureester oder eines Dialkyldions, Dialkylzinnehalogenid und Dialkylzinnoxid umfaßt; und  
2,0 Gew.-Teile oder weniger pro 100 Gew.-Teile von Klebstoff eines Aminoalkylsilans;  
Anordnen des Klebstoffes zwischen dem Fenster und dem nicht mit Primer versehenen Fensterrahmen der Struktur; und Ermöglichen der Feuchtigkeitsaushärtung des Klebstoffes.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Polyether ein Molekulargewicht von 10.000 oder größer hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem der Haftpromotor gamma-Rminopropyltrimethoxysilan, n-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan, n-(2-Amino-ethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, Bis-(gamma-trimethoxysilylpropylamin), n-Phenyl-gamma-amino-propyltrimethoxysilan ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem die nicht mit Primer versehene Struktur Metall, Kunststoff oder ein Verbundmaterial, wahlweise beschichtet mit einer Beschichtung, ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem der Polyether ein Polyalkylenoxidether ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem das Polymere ein Polyol mit hohem Molekulargewicht ist, hergestellt durch die Reaktion von einer oder mehreren Verbindungen, die ein oder mehrere aktive Wasserstoff-

atome besitzen, mit einem oder mehreren Alkylenoxiden in Anwesenheit eines Katalysators, der aus Calcium aufweisenden Gegenionen von Carbonat und einem C<sub>6-10</sub>-Alkanoat besteht, in einem Lösungsmittel, das keine aktiven Wasserstoffatome enthält, wobei das hergestellte Polyol ein Äquivalentgewicht von 1.000 bis 20.000, eine Polydispersität von 1,30 oder weniger und einen Gehalt an rückständigem Katalysator von 0 bis 1.000 ppm hat.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem das Polymere ein Polyol entsprechend Anspruch 1 ist, das der Formel entspricht:



worin:

R<sup>3</sup> der Rest einer Verbindung mit 1 bis 8 aktiven Wasserstoffatomen oder Sauerstoff ist;

R<sup>4</sup> unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff oder eine C<sub>1-8</sub> gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette ist;

q unabhängig bei jedem Vorkommen eine solche Zahl ist, daß das Äquivalentgewicht des Polyols von 2.000 bis 16.000 beträgt;

p unabhängig bei jedem Vorkommen von 1 bis 8 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem:

R<sup>3</sup> unabhängig bei jedem Vorkommen eine C<sub>1-8</sub>-Alkyl- oder Cycloalkyleinheit oder Sauerstoff ist;

R<sup>4</sup> unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist; und

p unabhängig bei jedem Vorkommen von 4 oder weniger ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem:

R<sup>4</sup> unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff oder Methyl ist; und

p unabhängig bei jedem Vorkommen von 3 oder weniger ist.

10. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem der rückständige Katalysator ein Calciumsalz ist und in einer Menge von 200 bis 1.000 ppm vorliegt, und das Polyol eine Polydispersität von 1,20 oder weniger und einen Unsättigungsgrad von 0,04 mÄq/g oder weniger hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen