



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 03 931 T2** 2006.01.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 451 123 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 03 931.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/37936**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 782 379.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/048067**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **12.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 27/04** (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

B08B 7/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

334133 P **29.11.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

König & Köster Patentanwälte, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:

SAMURKAS, Andon, Shelby Township, US; WU, Ziyang, Farmington Hills, US; TOBIN, C., Sean, Livonia, US; HEBERER, P., Daniel, Rochester Hills, US

(54) Bezeichnung: **METHODE ZUM VERBINDEN EINER GLASSCHEIBE MIT EINEM SUBSTRAT OHNE VERWENDUNG EINES PRIMERS**

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] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden einer Fensterscheibe mit einem Substrat unter Verwendung eines Klebstoffs, ohne daß eine Grundierung notwendig ist.

[0002] Dichtungsmassen aus Polyurethan werden normalerweise verwendet, um nichtporöse Substrate wie zum Beispiel Glas mit nichtporösen Substraten zu verbinden. Sie werden beschrieben in dem US-Patent 4,374,237 und dem US-Patent 4,687,533. Das US-Patent Nr. 4,374,237 beschreibt eine Dichtungsmasse aus Polyurethan, die Urethanvorpolymeren enthält, die mit sekundären Aminverbindungen, die zwei Silangruppen enthalten, weiter umgesetzt wurden. Das US-Patent 4,687,533 beschreibt eine Dichtungsmasse aus Polyurethan, die Urethanvorpolymeren enthält, die Silangruppen enthalten, die hergestellt wurden durch Umsetzen eines Polyisocyanats mit mindestens drei Isocyanatgruppen mit weniger als einer äquivalenten Menge eines Alkoxysilans mit einer Endgruppe, die aktive Wasserstoffatome enthält, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, um ein Isocyanatosilan zu bilden, das mindestens zwei nichtumgesetzte Isocyanatgruppen aufweist. In einem zweiten Schritt wird das Isocyanatosilan mit weiterem Polyisocyanat gemischt, und die Mischung wird mit einem Polyol umgesetzt, um ein Polyurethanvopolymer mit Isocyanatendgruppen und Alkoxysilanseitengruppen zu bilden.

[0003] Wenn solche Dichtungsmassen jedoch verwendet werden, um Glassubstrate mit lackierten Substraten zu verbinden, wie zum Beispiel zur Fenstermontage bei der Fahrzeugfertigung, kann es sein, daß die Überlappungsscherfestigkeit des verklebten Substrats geringer ist als dies aus Sicherheits- oder Konstruktionsgründen wünschenswert ist. Infolgedessen wird bei den meisten Fahrzeugmontagevorgängen normalerweise vor dem Aufbringen der Dichtungsmasse eine separate Lackgrundierung, die aus einer Lösung von einem oder mehreren Silanen oder Isocyanaten besteht, auf ein lackiertes Substrat aufgebracht, um die Windschutzscheibe und die Heckscheibe zu verkleben. Die Verwendung einer Grundierung bei Montagevorgängen ist insoweit unerwünscht, als sie einen zusätzlichen Schritt, zusätzliche Kosten, und das Risiko einer Verunstaltung der lackierten Oberfläche mit sich bringt, wenn sie auf eine unerwünschte Stelle tropft, und die Arbeiter an der Montagestraße werden weiteren Chemikalien ausgesetzt.

[0004] Kfz-Erstausrüster (OEMs) haben an die Lacklieferanten den Wunsch geäußert, robustere säurebeständige Lacksysteme zu liefern, die rauen Umweltbedingungen standhalten können. Diese Lacksysteme sind wegen der erhöhten Chemikalienbeständigkeit der Lacke schwer zu verkleben. Ein Problem bei der Entwicklung eines Klebstoffs, der sich mit diesen Lacksystemen auf einem Kraftfahrzeug verbindet, besteht darin, daß es viele verschiedene chemische Zusammensetzungen der Lacke gibt. Beispiele für Lacke, die schwer zu verkleben sind, sind das silanierte Urethanmelamin von DuPont, die Carbamatmelaminlacke von PPG und die säurebeständigen Acrylmelaminlacke von DuPont. Gebrauch wird also ein Verfahren zum Verbessern der Adhäsion von Klebstoffen an lackierten Substraten.

[0005] Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zum Verbinden von Glas mit einem Substrat, ohne daß die Oberfläche des Substrats grundiert werden muß. Bei dem Verfahren wird zunächst die Oberfläche des Substrats mit Luftplasma behandelt, auf die Oberfläche des Substrats oder auf die Oberfläche der Glasscheibe wird ein Klebstoff aufgebracht, der sich mit dem behandelten Substrat und dem Glas verbinden kann, und die Glasscheibe und das Substrat werden mit dem zwischen dem Substrat und der Glasscheibe angeordneten Klebstoff in Kontakt gebracht, und der Klebstoff wird aushärten gelassen. Vorzugsweise ist das Substrat eine Kunststoffoberfläche oder mit einer Beschichtung versehen. Bevorzugte Klebstoffe sind Klebstoffe auf Polyurethanbasis.

[0006] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich Glas mit einem Substrat verbinden, ohne daß man vor dem Aufbringen des Klebstoffs eine Grundierung auf dem Substrat verwenden muß. Das Verfahren ist besonders wirksam beim Erleichtern der Verbindung von Glas mit beschichteten Substraten oder mit Kunststoffsubstraten, insbesondere Substraten mit säurebeständigen Beschichtungen wie zum Beispiel der Carbamatbeschichtung von PPG oder der Beschichtung aus Hydroxymelamin, silanisiertem Melamin und silanisiertem Urethanmelamin von DuPont.

[0007] Das hierin verwendete Luftplasma bezeichnet einen mit einer großen Menge an Energie geladenen Luftstrom. Luftplasma verhält sich wie ein Gas, und es sendet Licht aus und enthält freie Ionen und Elektronen, wobei die Moleküle und Ionen sehr energiereich sind. Vorzugsweise ist der Strom ein homogener, flammenartiger Nullspannungsplasmastrahl. Wenn Luftplasma mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche eines Gegenstands gerichtet wird, reagiert das Plasma mit der Oberfläche, um sie zu reinigen und die Oberfläche zu aktivieren. Man nimmt an, daß die Oberfläche aktiviert wird, indem Polymerketten aufgebrochen und polare

Gruppen und aktive Radikale erzeugt werden. Der Sauerstoff in dem energiereichen Plasma reagiert außerdem mit Verunreinigungen wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche von Substraten. Eine bevorzugte Vorrichtung zum Aufbringen des Luftplasmas ist ein bei Plasmacreat[®] North America Inc., Mississauga, Ontario, Canada, erhältliches Flume[™] Plasma System. Das Flume[™] Plasma System wird in einer Freiluftumgebung unter atmosphärischen Bedingungen mit Atmosphärendruck aufgebracht. Das Plasma wird durch eine kontrollierte elektrische Entladung im Inneren einer Düse erzeugt. Das Plasma wird durch einen durch die Düse strömenden Luftstrom von normaler Luft aus der Düse auf eine Substratoberfläche ausgestoßen. Vorzugsweise besteht die Luftzufuhr aus öl- und wasserfreier Druckluft. Für die elektrische Entladung in der Düse wird eine Innenelektrode mit 3 bis 5 kV und ein Plasmagenerator von mindestens FG1001 mit 1 KW verwendet, der mit 480 oder 600 V Drehstrom von 30 A gespeist wird. Die Düsendrehzahl beträgt vorzugsweise mindestens 1000 U/min.

[0008] Der Schlüssel zur Verbesserung der Adhäsion des Klebstoffs an dem Substrat besteht in der Erhöhung der Oberflächenspannung der beschichteten Oberfläche. Da jede Beschichtung und jeder Klebstoff verschieden ist, läßt sich nicht für alle Systeme ein spezifischer Schwellenwert der Oberflächenspannung definieren. Dennoch ist eine Oberflächenspannung über 40 dyn und vorzugsweise über 45 dyn von Vorteil. Ein weiteres Ziel der Behandlung ist die Verbesserung der Oberflächenchemie der Beschichtung, um die Zahl der reaktionsfähigen Stellen auf der Oberfläche zu erhöhen. Der Begriff reaktionsfähige Stellen bezeichnet die Zahl funktioneller Gruppen auf der Oberfläche (wie zum Beispiel aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen und Hydroxylgruppen), die mit den Isocyanatgruppen des Klebstoffs reagieren. Um das gewünschte Ziel zu erreichen, können mehrere Parameter verändert werden. Im allgemeinen erhöht eine längere Expositionszeit die Oberflächenspannung und die Verfügbarkeit funktioneller Gruppen auf der Oberfläche. Wenn dagegen die Expositionszeit zu lang ist, kann die Oberfläche beschädigt werden und die Adhäsion des Klebstoffs wird negativ beeinflusst. Die Expositionszeit wird nachfolgend in Abhängigkeit von der Bandgeschwindigkeit diskutiert. Eine zweite Größe, die die Adhäsion beeinflusst, ist der Abstand zwischen der Düse des Luftplasmastrahls und dem Substrat. Akzeptable Abstände werden nachfolgend definiert. Im allgemeinen kann man sagen, je näher die Düse an dem Substrat, um so besser die Adhäsionsleistung des Klebstoffs, aber wenn sie zu nahe an das Substrat kommt, wird die Adhäsion negativ beeinflusst. Das Substrat sollte wünschenswerterweise mit dem gelben Anteil des Plasmas in Kontakt stehen. Eine weitere Größe, die die Adhäsion beeinflusst, ist das Energieniveau, mit dem der Plasmastrahl beaufschlagt wird. Die Adhäsion nimmt mit steigender Energie zu bis zu einem Punkt, an dem die Energie so hoch ist, daß die Beschichtung beschädigt wird. Dies sind unabhängige Größen, und jede muß unter Berücksichtigung der Höhe der anderen eingestellt werden. Ferner kann der Klebstoff so gewählt werden, daß die Adhäsion an dem behandelten Substrat verbessert wird, und die spezifischen Einzelheiten werden im Folgenden erläutert.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Plasmastrom in einem Abstand der Strahldüse zu dem Substrat von mindestens 3 mm, vorzugsweise mindestens 6 mm und nicht größer als 25 mm, mehr bevorzugt nicht größer als 20 mm und vorzugsweise nicht größer als 12 mm auf das Substrat aufgebracht. Der Plasmastrom wird mit einer Geschwindigkeit von 1,5 Metern (m) oder mehr pro Minute, vorzugsweise 10 m/min oder mehr und vorzugsweise 75 m/min oder weniger, mehr bevorzugt 25 m/min oder weniger und am meisten bevorzugt 20 m/min oder weniger auf das Substrat aufgebracht. Alternativ kann das Substrat mehrmals der Plasmabehandlung unterzogen werden. Die Substratoberfläche wird dem Plasmastrahl lange genug ausgesetzt, um die gewünschte Oberflächenspannung zu erreichen. Dies kann mit Hilfe einer langsamen Bandgeschwindigkeit, mit mehreren Durchgängen oder mit einer Kombination davon erreicht werden. Der hierin verwendete Begriff "mehrere" bedeutet mehr als 1. Wenn mehr als eine Behandlung bzw. mehr als ein Durchgang verwendet wird, werden vorzugsweise 2 bis 3 Behandlungen oder Durchgänge verwendet und mehr bevorzugt 2 Durchgänge oder Behandlungen. Mehrere Durchgänge oder Behandlungen bedeutet, daß das Substrat mehr als einmal mit einem oder mehreren Plasmastrahlen in Kontakt gebracht wird. Nach der Behandlung wird der Klebstoff auf die behandelte Oberfläche aufgebracht. Der Klebstoff kann unabhängig auf die Oberfläche aufgebracht werden und das Glas kann danach mit dem Klebstoff in Kontakt gebracht werden. Alternativ kann der Klebstoff auf die Glasoberfläche aufgebracht werden, und der Klebstoff auf dem Glas wird dann mit der behandelten Oberfläche in Kontakt gebracht.

[0010] Der Plasmastrom kann von Hand mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht werden oder kann an einem Roboter befestigt sein und mittels Roboter aufgebracht werden. Alternativ kann das Substrat auf einem beweglichen Förderband angeordnet sein und unter einer oder mehreren feststehenden oder rotierenden Plasmastrahldüsen hindurchgeführt werden. Der Plasmastrom wird vorzugsweise in einer Breite von mindestens ¼ Inch (6,35 cm) bis mindestens 5 Inch (12,7 cm), vorzugsweise 4 Inch (10,16 cm) oder weniger und mehr bevorzugt 1 Inch (2,54 cm) oder weniger aufgebracht, je nach dem verwendeten Modell. Es kann eine Serie von mehr als einem Plasmastrahl auf das Substrat aufgebracht werden, wenn die gewünschte Behandlungs-

breite größer ist als die Breite einer Düse.

[0011] Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nützliche Klebstoff kann jeder dem Fachmann auf dem Gebiet des Verbindens von Glas mit Substraten bekannte Klebstoff sein. Zu den geeigneten Klebstoffen gehören Klebstoffe auf Polyurethanbasis mit funktionellen Isocyanatgruppen, Polysulfidklebstoffe und Klebstoffe mit funktionellen Siloxangruppen. Zu den bevorzugten Klebstoffen auf Polyurethanbasis mit funktionellen Isocyanatgruppen gehören jene, die in den folgenden Patenten offenbart sind: US-Patent 3,707,521 von De Santis; US-Patent 4,625,012 von Rizk; US-Patent 4,687,533 von Rizk; US-Patent 4,758,648 von Rizk et al.; US-Patent 4,780,520 von Rizk et al.; US-Patent 5,063,269 von Hung; US-Patent 5,623,044 von Chiao; US-Patent 5,603,798 von Bhat; US-Patent 5,672,652 von Bhat; US-Patent 5,792,811 von Bhat; US-Patent 5,922,809 von Bhat et al.; US-Patent 5,976,305 von Bhat et al.; US-Patent 5,817,860 von Rizk et al.; US-Patent 5,852,137 von Hsieh et al.; US-Patent 6,015,475 von Hsieh et al.; US-Patent 6,001,214 von Hsieh et al.; US-Patent 6,133,398 von Bhat et al.; US-Patentanmeldung Nr. 09/498,084 von Wu et al., eingereicht am 4. Februar 2000 (PCT-Veröffentlichung WO 0046320) mit dem Titel "Polyurethane Sealant Compositions". Die Polyurethan-klebstoffe umfassen vorzugsweise ein Polyurethanvorpolymer, das aktiven Wasserstoff und/oder funktionelle Isocyanatgruppen aufweist; einen Katalysator zum Härten der funktionellen Gruppen. Viele der Polyurethan-klebstoffe härten aus, indem sie mit Luftfeuchtigkeit reagieren, wenngleich auch noch andere wohlbekannte Härtungsmittel verwendet werden können. Die Polyurethanklebstoffe können noch andere Zusätze wie zum Beispiel Haftvermittler, UV-Stabilisatoren, Kohleschwarz, Füllstoffe, Weichmacher und thixotrope Substanzen enthalten, die dem Fachmann wohlbekannt sind.

[0012] Vorzugsweise hat der Klebstoff einen Isocyanatgehalt von 0,3 Gew.-% oder mehr, mehr bevorzugt 0,5 Gew.-% oder mehr und noch mehr bevorzugt 0,75 Gew.-% oder mehr, und vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger und mehr bevorzugt 2,5 Gew.-% oder weniger.

[0013] Das Vorpolymer ist in der Klebstoffzusammensetzung in ausreichender Menge vorhanden, so daß der Klebstoff Glas mit einem anderen Substrat wie zum Beispiel Metall, Kunststoff, einem Verbundstoff oder Glasfaser verbinden kann. Vorzugsweise sind die Substrate lackierter oder farbiger Kunststoff, und mehr bevorzugt sind die Substrate mit säurebeständigen Lacken lackiert, wie zum Beispiel mit Silan modifizierte Acrylmelaminbeschichtungen (DuPont), Melamincarbamatbeschichtungen, zweiteilige Urethanbeschichtungen oder säurebeständige Epoxidharzbeschichtungen. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe eignen sich besonders gut zum Verkleben von Fensterscheiben mit den silanierten Carbamatmelaminlacken von DuPont und den Melamincarbamatlacken von PPG. Vorzugsweise ist das Vorpolymer, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, in einer Menge von 30 Gewichtsteilen oder mehr, mehr bevorzugt von 40 Gewichtsteilen oder mehr, noch mehr bevorzugt von 45 Gewichtsteilen oder mehr und am meisten bevorzugt von 50 Gewichtsteilen oder mehr vorhanden. Mehr bevorzugt ist das Vorpolymer, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs, in einer Menge von 99,8 Gewichtsteilen oder weniger und am meisten bevorzugt von 85 Gewichtsteilen oder weniger vorhanden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird die Mischung eines Polymers mit hohem Molekulargewicht und eines Polymers mit niedrigem Molekulargewicht verwendet.

[0014] Klebstoffe, die einen durch den Isocyanatprozentsatz definierten höheren Isocyanatgehalt haben, verbinden sich besser mit behandelten nichtgründierten Beschichtungen. Ferner verbessert die Verwendung eines Katalysators, der die Reaktion zwischen den Isocyanat- und Hydroxylgruppen begünstigt, die Verbindung des Klebstoffs mit ungründierten behandelten, beschichteten Substraten. Vorzugsweise ist der Katalysator ein Zinnkatalysator, der die Reaktion zwischen den Isocyanat- und Hydroxylgruppen begünstigt. Zu bevorzugten Zinnkatalysatoren, die die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen begünstigen, zählen die in US 5,852,137 offenbarten, Zinn-carboxylate und Dialkylzinnacetylacetonate wie zum Beispiel Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-oxalat; Dibutylzinnoxid; Dibutylzinn-bis(methylmaleat), Dibutylzinn-bis(acetylacetonat). Der Zinnkatalysator ist, was den Zinngehalt angeht, in einer Menge von 30 Teilen pro Million oder mehr, mehr bevorzugt in einer Menge von 50 Teilen pro Million oder mehr vorhanden, bezogen auf das Gewicht der Dichtungsmasse. Der Organozinnkatalysator ist, bezogen auf das Gewicht der Dichtungsmasse, in einer Menge von 0,1 Gewichtsteilen Zinngehalt oder weniger, mehr bevorzugt von 0,5 Gewichtsteilen oder weniger und am meisten bevorzugt von 0,1 Gewichtsteilen oder weniger vorhanden.

[0015] Die Klebstoff-Formulierung kann noch andere Zusätze enthalten, die bei dem Fachmann bekannten Klebstoff-Formulierungen allgemein üblich sind. Der erfindungsgemäße Klebstoff kann mit Füllstoffen formuliert werden, die in der Technik zur Verwendung in Klebstoffzusammensetzungen bekannt sind. Durch die Zugabe solcher Materialien können physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel Viskosität, Fließgeschwindigkeit und Durchhang modifiziert werden. Um jedoch die vorzeitige Hydrolyse der feuchtigkeitsempfindlichen Gruppen des Vorpolymeren zu verhindern, sollten die Füllstoffe vor dem Beimischen vorzugsweise gründlich ge-

trocknet werden.

[0016] Optionale Komponenten des erfindungsgemäßen Klebstoffs sind verstärkende Füllstoffe. Solche Füllstoffe sind dem Fachmann wohlbekannt und umfassen Kohleschwarz, Titandioxid, Calciumcarbonat, oberflächenbehandeltes Siliciumdioxid, Titanoxid, Quarzstaub und Talkum. Bevorzugte verstärkende Füllstoffe umfassen Kohleschwarz. Bei einer Ausführungsform kann mehr als ein verstärkender Füllstoff verwendet werden, wovon einer Kohleschwarz ist, und es wird eine ausreichende Menge Kohleschwarz verwendet, um dem Klebstoff die gewünschte schwarze Farbe zu verleihen. Die verstärkenden Füllstoffe werden in ausreichender Menge verwendet, um die Festigkeit des Klebstoffs zu erhöhen und dem Klebstoff thixotrope Eigenschaften zu verleihen. Vorzugsweise ist der verstärkende Füllstoff in einer Menge von 1 Gewichtsteil der Klebstoffzusammensetzung oder mehr, mehr bevorzugt von 15 Gewichtsteilen oder mehr und am meisten bevorzugt von 20 Gewichtsteilen oder mehr vorhanden. Vorzugsweise ist der verstärkende Füllstoff in einer Menge von 40 Gewichtsteilen der Klebstoffzusammensetzung oder weniger, mehr bevorzugt von 35 Gewichtsteilen oder weniger, und am meisten bevorzugt von 33 Gewichtsteilen oder weniger vorhanden.

[0017] Zu optionalen Materialien in der Klebstoffzusammensetzung gehören Tone. Bevorzugte Tone, die bei der Erfindung von Nutzen sind, umfassen Kaolin, oberflächenbehandelten Kaolin, gebrannten Kaolin, Aluminiumsilicate und oberflächenbehandelte wasserfreie Aluminiumsilicate. Die Tone können in jeder Form verwendet werden, die die Formulierung eines pumpfähigen Klebstoffs erleichtert. Vorzugsweise liegt der Ton in Form eines pulverisierten Pulvers, sprühgetrockneter Kügelchen oder fein gemahlener Teilchen vor. Tone können in einer Menge von 0 Gewichtsteilen der Klebstoffzusammensetzung oder mehr, mehr bevorzugt von 1 Gewichtsteil oder mehr und noch mehr bevorzugt von 6 Gewichtsteilen oder mehr verwendet werden. Vorzugsweise werden die Tone in einer Menge von 20 Gewichtsteilen der Klebstoffzusammensetzung oder weniger und mehr bevorzugt von 15 Gewichtsteilen oder weniger verwendet.

[0018] Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung kann ferner Weichmacher umfassen, um die rheologischen Eigenschaften zu einer gewünschten Konsistenz zu modifizieren. Solche Materialien sind vorzugsweise frei von Wasser, inert gegenüber reaktionsfähigen Gruppen und kompatibel mit dem in dem Klebstoff verwendeten Polymer. Geeignete Weichmacher sind in der Technik wohlbekannt, und bevorzugte Weichmacher umfassen Alkylphthalate wie zum Beispiel Dialkylphthalat, wobei das Alkylphthalat linear ist mit gemischten C₇-, C₉- und C₁₁-Alkylgruppen, Diisononylphthalat, Diisododecylphthalat, Dioctylphthalat oder Dibutylphthalat, teilweise hydriertes Terpen, im Handel erhältlich als "HB-40", Trioctylphosphat, Epoxidweichmacher, Toluol-Sulfamid, Chlorparaffine, Adipinsäureester, Rizinusöl, Lösungsmittel, n-Methylpyrrolidinon und Alkyl-naphthaline. Die bevorzugten Weichmacher sind die Phthalate. Die bevorzugteren Weichmacher sind die Dialkylphthalate, wobei die Alkylgruppe gemischtes lineares C₇-, C₉- und C₁₁-Alkyl, Diisononylphthalat oder Diisododecylphthalat ist. Die Menge an Weichmacher in der Klebstoffzusammensetzung ist diejenige Menge, die die gewünschten rheologischen Eigenschaften verleiht und die ausreicht, um den Katalysator und sonstige Komponenten in dem System zu verteilen und die gewünschte Viskosität zu verleihen. Die hierin offenbarten Mengen umfassen jene Mengen, die während der Herstellung des Vorpolymers und während des Aufbereitens des Klebstoffs zugegeben werden. Vorzugsweise werden Weichmacher in der Klebstoffzusammensetzung, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, in einer Menge von 0 Gewichtsteilen oder mehr, mehr bevorzugt von 5 Gewichtsteilen oder mehr, noch mehr bevorzugt von 10 Gewichtsteilen oder mehr und am meisten bevorzugt von 20 Gewichtsteilen oder mehr verwendet. Der Weichmacher wird, bezogen auf die Gesamtmenge der Klebstoffzusammensetzung, vorzugsweise in einer Menge von 45 Gewichtsteilen oder weniger, mehr bevorzugt von 40 Gewichtsteilen oder weniger, noch mehr bevorzugt von 30 Gewichtsteilen oder weniger und am meisten bevorzugt von 25 Gewichtsteilen oder weniger verwendet.

[0019] Der erfindungsgemäße Klebstoff kann ferner Stabilisatoren umfassen, die die Klebstoffzusammensetzung vor Feuchtigkeit schützen können, wodurch das Polymer, das sich in der Klebstoff-Formulierung vernetzen kann, am Wachsen gehindert wird und sich nicht vorzeitig vernetzen kann. Zu solchen Stabilisatoren gehören Hydrocarbylalkoxysilane wie zum Beispiel Vinyltrimethoxysilan, Diethylmalonat, para-Toluolsulfonylisocyanat, Benzylchlorid, Alkylorthoformiate und Alkylphenolalkylate. Solche Stabilisatoren werden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebstoffzusammensetzung, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gewichtsteilen oder mehr, vorzugsweise von 0,3 Gewichtsteilen oder mehr und mehr bevorzugt von 0,5 Gewichtsteilen oder mehr verwendet. Solche Stabilisatoren werden, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung in einer Menge von 5,0 Gewichtsteilen oder weniger, mehr bevorzugt von 2,0 Gewichtsteilen oder weniger und am meisten bevorzugt von 1,4 Gewichtsteilen oder weniger verwendet.

[0020] Fakultativ kann die Klebstoffzusammensetzung ferner eine thixotrope Substanz umfassen. Solche thixotrope Substanzen sind dem Fachmann wohlbekannt und umfassen Aluminiumoxid, Kalkstein, Talkum, Zink-

oxide, Schwefeloxide, Calciumcarbonat, Perlit, Schiefermehl, Salz (NaCl) und Cyclodextrin. Die thixotrope Substanz kann dem Klebstoff der Zusammensetzung in einer ausreichenden Menge zugesetzt werden, um ihm die gewünschten rheologischen Eigenschaften zu verleihen. Vorzugsweise ist die thixotrope Substanz, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, in einer Menge von 0 Gewichtsteilen oder mehr, vorzugsweise von 1 Gewichtsteil oder mehr vorhanden. Vorzugsweise ist die optionale thixotrope Substanz, bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung, in einer Menge von 10 Gewichtsteilen oder weniger und mehr bevorzugt von 2 Gewichtsteilen oder weniger vorhanden.

[0021] Bei einigen Ausführungsformen ist es wünschenswert, der Zusammensetzung zusätzlich einen Haftvermittler zuzugeben. Ein Haftvermittler kann zugegeben werden, um die Adhäsion entweder an der Glasscheibe oder an der Oberfläche des Substrats, mit dem die Glasscheibe verklebt wird, zu verbessern. Es können dem Fachmann bekannte Haftvermittler verwendet werden. Zu den bevorzugten Haftvermittlern zur Adhäsion an beschichteten Oberflächen, zum Beispiel jenen, die mit den in der Kraftfahrzeugindustrie allgemein üblichen Lacken vom Typ Gen IV beschichtet sind, zählen Vinylalkoxysilane, Isocyanatoalkoxysilane, Alkoxysilane mit funktionellen Isocyanatgruppen und aliphatische Isocyanate. Mehr bevorzugte Haftvermittler umfassen γ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan, γ -Isocyanatopentyltrimethoxysilan, γ -Isocyanatopentylmethyldimethoxysilan, γ -Isocyanatopentyltriethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypentylmethyldimethoxysilan, Tris(γ -trimethoxysilylpropyl)isocyanurat, Vinyltriethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan. Beispiele für bevorzugtes aliphatisches Isocyanat in Haftvermittlern umfassen Anlagerungsprodukte, Dimere und Trimere von 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und hydriertes MDI (Methylendiphenylisocyanat). Solche Haftvermittler sind in ausreichender Menge vorhanden, um die Adhäsion des Klebstoffs an der Glasscheibe oder sonstigen Substratoberfläche auf das gewünschte Maß zu verbessern, das normalerweise ermittelt wird durch Prüfen der Überlappungsscherfestigkeit und der Art des Versagens der Verbindung mit dem Substrat. Vorzugsweise beträgt die Menge des Haftvermittlers 10 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs; mehr bevorzugt 5 Gewichtsteile oder weniger und am meisten bevorzugt 3 Gewichtsteile oder weniger. Vorzugsweise beträgt die Menge des Haftvermittlers 0,01 Gewichtsteile oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs; mehr bevorzugt 0,1 Gewichtsteile oder mehr und am meisten bevorzugt 0,5 Gewichtsteile oder mehr.

[0022] Die Klebstoffzusammensetzung kann außerdem in der Technik bekannte Wärmestabilisatoren enthalten. Zu den bevorzugten Wärmestabilisatoren zählen alkylsubstituierte Phenole, Phosphite, Sebacate und Cinnamate. Zu den mehr bevorzugten Wärmestabilisatoren zählen Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacat, Irgafox-168, Ethylen-bis(oxyethylen)-bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-(methylhydrocinnamat), Tetrakis-isodecyl-4,4'-isopropylidendiphosphit und butyliertes Hydroxytoluol. Die bevorzugte Klasse von Wärmestabilisatoren sind die Sebacate wie zum Beispiel Phosphite und Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacat. Bevorzugte Phosphite sind Arylorganophosphite, Alkylarylorganophosphite oder Alkylorganophosphate, wobei Alkylarylorganophosphit bevorzugt wird, zum Beispiel C₁₀-Alkyl-Bisphenol A-Phosphit und Phenyl-diisodecylphosphite. Vorzugsweise beträgt die Menge an Wärmestabilisator 5 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs; mehr bevorzugt 2 Gewichtsteile oder weniger und am meisten bevorzugt 1,0 Gewichtsteile oder weniger. Vorzugsweise beträgt die Menge an Wärmestabilisator 0,01 Gewichtsteile oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs; und am meisten bevorzugt 0,5 Gewichtsteile oder mehr.

[0023] Weitere bei Klebstoffzusammensetzungen allgemein übliche Komponenten können bei der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung verwendet werden. Solche Materialien sind dem Fachmann wohl bekannt und können UV-Stabilisatoren und Antioxidantien einschließen.

[0024] Im vorliegenden Zusammenhang sind alle für die Komponenten der Klebstoffzusammensetzung angegebenen Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Klebstoffzusammensetzung insgesamt, und alle Gewichtsprozentsätze sind bezogen auf das Gewicht der Klebstoffzusammensetzung. Die bei der Erfindung nützliche Dichtungsmasse kann formuliert werden, indem man die Komponenten unter Verwendung in der Technik wohlbekannter Mittel miteinander vermischt. Im allgemeinen werden die Komponenten in einem geeigneten Mischer gemischt. Dieses Mischen wird vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre und ohne Luftfeuchtigkeit durchgeführt, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern. Es kann vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Vorpolymer Weichmacher zuzugeben, so daß sich diese Mischung leicht mischen und verarbeiten läßt. Alternativ können die Weichmacher während des Mischens aller Komponenten zugegeben werden. Sobald die Dichtungsmasse formuliert ist, wird sie in einem geeigneten Behälter verpackt, so daß sie vor Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Der Kontakt mit Luftfeuchtigkeit könnte zu einem vorzeitigen Vernetzen des Vorpolymer führen.

[0025] Nach der Behandlung des Substrats mit dem Plasmastrom wird die Dichtungsmasse auf die Glas-

berfläche oder das sonstige Substrat, vorzugsweise die Glasoberfläche, aufgebracht und wird danach mit einem zweiten Substrat in Kontakt gebracht. Danach wird der Klebstoff Härtingsbedingungen ausgesetzt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das andere Substrat ein Kunststoff-, Metall-, Glasfaser- oder Verbundstoffsubstrat, das fakultativ lackiert sein kann. Dieses Verfahren ist besonders wirksam bei Substraten, die mit einem säurebeständigen Lack lackiert sind. Bei bevorzugten Ausführungsformen werden die Oberflächen, auf die der Klebstoff aufgebracht wird, vor dem Aufbringen gereinigt, siehe zum Beispiel die US-Patente 4,525,511; 3,707,521 und 3,779,794. Die Glasscheibe wird vorbereitet, indem die Oberfläche, auf die die Klebstoffzusammensetzung aufzubringen ist, gereinigt wird. Dazu kann sie mit einem Lösungsmittel abgewischt werden. Im allgemeinen wird ein Tuch oder eine sonstige Vorrichtung mit einem geeigneten Lösungsmittel zum Reinigen der Oberfläche verwendet. Vorzugsweise wird das Substrat nicht grundiert bzw. ist ungrundiert, bevor die Plasmabehandlung und der Klebstoff auf die Oberfläche aufgebracht werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Substrat ein Gebäude oder ein Automobil. Der Klebstoff wird vorzugsweise als Strang auf den mit dem Substrat zu verklebenden Teil der Glasscheibe aufgebracht. Der Strang kann nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren aufgebracht werden. Bei einer Ausführungsform kann der Strang mit einer Klebepistole oder einer ähnlichen Art von manueller Applikationsvorrichtung aufgebracht werden. Bei einer anderen Ausführungsform kann der Strang durch eine Extrusionsvorrichtung wie zum Beispiel einen Extrusionsroboter aufgebracht werden. Der Klebstoff befindet sich an dem Teil der Fensterscheibe, der mit der Struktur, in die diese eingeklebt wird, in Kontakt kommen wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform befindet sich der Klebstoff am Umfang einer Seite der Fensterscheibe. Normalerweise hat der Klebstoff die Form eines am Umfang der Fensterscheibe befindlichen Strangs. Vorzugsweise hat der Strang entlang der Querschnittsebene eine profilierte Form. Bei der Ausführungsform, wo das Glas eine zur Verwendung in Automobilen bestimmte Fensterscheibe ist, wird der Strang auf den Teil der Glasscheibe aufgebracht, der mit dem Flansch bzw. dem gekapselten Formteil des Autofensters in Kontakt gebracht werden soll. Die Fensterscheibe kann dann in die Struktur eingesetzt werden, wobei der Klebstoff sowohl die Fensterscheibe als auch die Struktur berührt, in die die Fensterscheibe einzukleben ist. Dieser Kontakt kann mit dem Fachmann wohlbekannten Mitteln hergestellt werden. Insbesondere kann die Glasscheibe von Hand oder mit Hilfe eines Roboters in die Struktur eingesetzt werden. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Klebstoffe bei Umgebungstemperatur in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit aufgebracht. Das Vorhandensein von Luftfeuchtigkeit reicht aus, damit der Klebstoff aushärtet. Das Aushärten kann weiter beschleunigt werden, indem man die aushärtende Dichtungsmasse auf eine dem Fachmann bekannte Weise mit Wärme beaufschlagt, zum Beispiel mit Konvektionswärme oder durch Mikrowellenheizung. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Dichtungsmasse so formuliert, daß sich eine Arbeitszeit von 5 Minuten oder mehr ergibt, vorzugsweise 10 Minuten oder mehr. Vorzugsweise beträgt die Arbeitszeit 15 Minuten oder weniger und mehr bevorzugt 12 Minuten oder weniger. Ferner zeigt der erfindungsgemäße Klebstoff nach drei Tagen oder nach dem Aushärten bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit einen Überlappungsdruck gemäß SAE J1529 von 360 psi (2,48 mPa) oder mehr und mehr bevorzugt von 500 psi (3,45 mPa) oder mehr. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Klebstoffe eine klebfreie Zeit von 30 Minuten oder weniger. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Klebstoffe in einem Test gemäß SAE 1722 und ohne Grundierung der Karosserie nach 3 Stunden eine Hochzugfestigkeit von 75 psi (0,52 mPa).

[0026] Die hierin beschriebenen Molekulargewichte werden nach dem folgenden Verfahren ermittelt: ermittelt mit dem Waters-Gelchromatographen Modell 590. Dieses Gerät ist mit einem Mehrfach-Wellenlängendetektor und mit einem Differentialrefraktometer verbunden, um das Elutionsvolumen zu messen. Eine Säule mit Styrogel wird zum Größenausschluß verwendet, und man kann damit Molekulargewichte von 250 bis 50.000 ermitteln. Das Molekulargewicht des Vorpolymer wird dann ermittelt, indem man das Elutionsvolumen in dieser Säule unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel mißt. Das Molekulargewicht wird dann anhand einer aus einer Polystyrol-Polyethylen-Glycol-Säule erhaltenen Kalibrierkurve des Molekulargewichts im Vergleich zum Elutionsvolumen berechnet. Die angegebenen Molekulargewichte sind gewichtsgemittelte Molekulargewichte, wenn nicht anders angegeben.

Spezifische Ausführungsformen

[0027] Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um die Erfindung ausführlicher zu veranschaulichen, und sollen den Umfang der Ansprüche nicht einschränken. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentsätze Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent. Alle angegebenen Gewichtsteile sind bezogen auf insgesamt 100 Gewichtsteile in der Klebstoff-Formulierung.

[0028] Die folgenden Tests wurden für die hergestellten Dichtungsmassen verwendet.

Quick Knife Adhesion Test

[0029] Ein Strang aus Dichtungsmasse von 6,3 mm (Breite) × 6,3 mm (Höhe) × 76,2 mm (Länge) wurde auf ein 101,6 mm × 101,6 mm großes Stück einer mit säurebeständigem Lack lackierten Platte aufgebracht, und diese Einheit wurde für eine bestimmte Zeit bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit gehärtet. Der gehärtete Strang wurde dann mit einer Rasierklinge bis auf die lackierte Oberfläche in einem Winkel von 45° durchgeschnitten, während das Ende des Strangs in einem Winkel von 180° zurückgezogen wurde. Alle 3 mm wurden auf der lackierten Oberfläche Kerben eingeschnitten. Der Grad der Adhäsion wurde als Adhäsionsversagen (AV) und/oder Kohäsionsversagen (KV) bewertet. Bei Adhäsionsversagen kann der gehärtete Strang von der lackierten Oberfläche getrennt werden, während bei Kohäsionsversagen die Trennung infolge des Schneidens und Ziehens in dem Strang aus Dichtungsmasse erfolgt ist. Das getestete Lacksubstrat kann im gelieferten Zustand verwendet werden oder durch Abwischen mit Isopropanol (IPA) oder Naphtha (NP) behandelt werden oder mit einem Flume-Plasma behandelt werden. Bei der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse entwickelte sich die Adhäsion an dem mit Flume-Plasma behandelten Substrat schneller als an einem unbehandelten Substrat oder an einem mit einem Lösungsmittel abgewischten Substrat.

Beispiele 1 bis 8

[0030] Bleche (10 cm × 30 cm) wurden mit 30 Minuten bei 285°F (141°C) gebranntem Lack DuPont Gen VI besprüht. Eine Hälfte der Bleche wurde für ein oder zwei Durchgänge mit einem Luftplasma (FlumeJet™, geliefert von PlasmaTreat™) behandelt, die andere Hälfte der Bleche wurde unbehandelt gelassen. Die in einem einzigen Durchgang durchgeführte Behandlung wurde ein zweites Mal auf getrennten Abschnitten der lackierten Bleche bewertet. Die Bleche wurden im Abstand von ungefähr 30 mm von der Plasmaspitze gehalten und wurden mit ungefähr 15 cm/s an der feststehenden Plasmaspitze vorbeigeführt. Alternativ können die Bleche feststehend gehalten werden, und die Plasmaspitze wird über die Bleche bewegt. Ein feuchtigkeitshärtender Glaskleber auf Urethanbasis, Betaseal® 15625 (Warenzeichen von Essex Specialty Products), erhältlich bei Dow Automotive, Auburn Hills, Michigan (ein Geschäftszweig von The Dow Chemical Company), wurde unmittelbar nach der Behandlung quer über die behandelte wie auch über die unbehandelte Fläche auf die Bleche aufgetragen (30 cm langer Strang). Die Urethanstränge wurden 2 bzw. 4 Tage bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit aushärten gelassen. Die Adhäsion wurde mit dem Quick Knife Adhesion Test bewertet. Die Adhäsionsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Adhäsion an den Blechen sowohl nach einem einzigen Durchgang als auch nach zwei Durchgängen unter der Plasmaspitze besser wird. Mit einem einzigen Durchgang wurde die Adhäsion bedeutend besser im Vergleich zu der auf der unbehandelten Fläche, auf der keine Adhäsion durch Betaseal® 15625 festzustellen war. Kohäsionsversagen (KV) bedeutet, daß das Versagen im Inneren des Klebstoffs auftrat. Adhäsionsversagen (AV) bedeutet, daß es am Übergang zwischen Klebstoff und Substrat zum Versagen des Klebstoffs kam.

Tabelle 1

Beispiel	Lack	Behandlung	Aushärten für 2 Tage	Aushärten für 4 Tage
1*	Gen VI	Unbehandelte Kontrollprobe	0% KV	0% KV
2	"	Halbes Blech, ein Durchgang	50% KV	50% KV
3	"	Ein Durchgang	85% KV	20% KV
4	"	Zwei Durchgänge	90% KV	100% KV
5*	PPG-Carbamat	Unbehandelte Kontrollprobe	0% KV	0% KV
6	"	Halbes Blech, ein Durchgang	50% KV	50% KV
7	"	Ein Durchgang	25% KV	25% KV
8	"	Zwei Durchgänge	85% KV	100% KV

* Vergleichsbeispiel

Beispiele 9–18

[0031] Mehrere der oben beschriebenen Bleche wurden mit dem Lack DuPont Gen VI überzogen und in einem Ofen 30 Minuten bei 285°F gebrannt. In Beispiel 9 und 14 wurden die Klebstoffe ohne weitere Behandlung aufgetragen. In Beispiel 10 und 15 wurden die Bleche durch Abwischen mit einem Lappen, der Naphtha enthielt, gereinigt, und die Bleche erhielten keine weitere Behandlung. In Beispiel 11–13 und 16–18 wurden die Bleche bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten einem Plasmastrom ausgesetzt (in Beispiel 11–13 und 16–18 wurde kein Lösungsmittel und keine sonstige Reinigung verwendet). Eine schnellere Bandgeschwindigkeit führt zu einer kürzeren Expositionszeit. Danach wurde ein zum Verbinden von Glas mit Substraten geeig-

neter Polyurethanklebstoff der Marke Betaseal® 15685, erhältlich bei The Dow Chemical Company, auf die Bleche von Beispiel 9–13 aufgetragen, und ein Polyurethanklebstoff der Marke Betaseal® 15625 zum Verbinden von Glas mit einem Substrat, erhältlich von The Dow Chemical Company, wurde auf die Bleche von Beispiel 14–18 aufgetragen. Jede Probe wurde 7 Tage bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit ausgehärtet. Der Quick Knife Adhesion Test (QKA) wurde an jeder Probe nach 3 bzw. 7 Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel	Beschichtungsbehandlung	QKA nach 3 Tagen KV/AV	QKA nach 7 Tagen KV/AV
9	Keine	0/100	0/100
10	Abwischen mit Naphtha	0/100	15/85
11	10 m/min	0/100	0/100
12	15 m/min	60/40	50/50
13	20 m/min	25/75	25/75
14	Keine	0/100	0/100
15	Abwischen mit Naphtha	70/30	70/30
16	10 m/min	80/20	75/25
17	15 m/min	60/40	50/50
18	20 m/min	50/50	40/60

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbinden von Glas mit einem Substrat, ohne eine Grundierung auf dem Substrat zu verwenden, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

A) die Oberfläche des nichtgrundierten Substrats wird mit Luftplasma behandelt, wobei das Luftplasma im Freien bei Atmosphärendruck aufgebracht wird;

B) es wird ein Klebstoff aufgebracht, der das behandelte Substrat mit Glas verbinden kann;

C) das Glas und das nichtgrundierte Substrat werden so miteinander in Kontakt gebracht, daß sich der Klebstoff zwischen dem nichtgrundierten Substrat und dem Glas befindet; und

D) der Klebstoff wird aushärten gelassen, um das Glas mit dem nicht-grundierten Substrat zu verbinden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das nichtgrundierte Substrat der Flansch bzw. das gekapselte Formteil eines Automobils ist, das eine Glasscheibe in dem Automobil halten kann.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Klebstoff ein Polyurethanklebstoff ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Polyurethanklebstoff einen Isocyanatgehalt von 0,3 Prozent oder mehr hat.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Plasmastrom so aufgebracht wird, daß der gelbe Anteil mit dem Substrat in Kontakt steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Plasmastrom in einem Abstand der Strahldüse zu dem Substrat von 3 bis 25 mm aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Polyurethanklebstoff einen Zinnkatalysator enthält, der in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, um von 30 ppm Zinn bis 1,0 Gew.-% Zinn bezogen auf das Gewicht des Klebstoffs bereitzustellen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Substratoberfläche behandelt wird, um eine Oberflächenspannung von 30 dyn oder mehr zu erreichen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der Plasmastrom mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min bis 75 m/min auf das Substrat aufgebracht wird.

10. Automobil, bei dem mindestens ein Fenster mit dem Automobilfensterflansch oder mit dem an dem Fensterflansch angebrachten gekapselten Formteil unter Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 verbunden wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen