



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 10 050 T2 2005.07.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 155 093 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 10 050.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/03055**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 908 502.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/46320**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09K 3/10**
C08G 18/10

(30) Unionspriorität:
118849 P 05.02.1999 US

(73) Patentinhaber:
**Essex Epecialty Products LLC, Auburn Hills,
Mich., US**

(74) Vertreter:
König & Köster Patentanwälte, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
WU, Ziyang, Farmington Hills, US

(54) Bezeichnung: **POLYURETHANDICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG**

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 Erfindung bezieht sich auf Polyurethan-Dichtungszusammensetzungen, welche in der Lage sind, ohne Notwendigkeit eines Primers verwendet zu werden.

[0002] Polyurethan-Dichtungszusammensetzungen umfassen typischerweise wenigstens ein Urethanprepolymere. Zum Verkleben auf nicht-poröse Substrate, wie Glas, brauchbare Dichtungsmittel wurden beispielsweise sowohl im US-Patent 4 374 237 als auch im US-Patent 4 687 533 beschrieben. Das US-Patent 4 374 237 beschreibt ein Polyurethan-Dichtungsmittel, das Urethanprepolymere enthält, die weiter mit sekundären Aminverbindungen, welche zwei Silangruppen enthalten, umgesetzt wurden. Das US-Patent 4 687 533 beschreibt ein Polyurethan-Dichtungsmittel, das Urethanprepolymere enthält, welche Silangruppen enthält, die durch Umsetzung eines Polyisocyanates, welches wenigstens drei Isocyanatgruppen hat, mit weniger als einer äquivalenten Menge eines Alkoxysilans, welches mit Isocyanatgruppen reaktive, aktive Wasserstoffatome enthaltende Endgruppen besitzt, hergestellt wurde, um ein Isocyanatosilan zu bilden, das wenigstens zwei nicht-umgesetzte Isocyanatgruppen besitzt. In einer zweiten Stufe wurde das Isocyanatosilan mit zusätzlichem Polyisocyanat gemischt, und die Mischung wurde mit einem Polyol zur Bildung eines Polyurethanprepolymers, welches endständige Isocyanatgruppen und anhängende Alkoxysilangruppen besitzt, umgesetzt.

[0003] Wenn solche Dichtungsmittel jedoch zum Verkleben von Glassubstraten an mit Anstrichmittel versehene Substrate, wie bei dem Scheibeneinbau bei der Kraftfahrzeugherstellung, verwendet wurden, kann die Überlappungsscherfestigkeit des verklebten Substrates geringer als für Sicherheitszwecke oder Strukturzwecke erwünscht sein. Als Folge hiervon wurde typischerweise ein getrennter Anstrichprimer, der eine Lösung von ein oder mehreren Silanen umfaßte, auf ein mit Anstrichmittel versehenes Substrat vor dem Auftrag des Dichtungsmittels bei den meisten Kraftfahrzeugzusammenbauoperationen zum Verkleben der Front- und Rückscheibe aufgebracht. Die Verwendung eines Primers bei Zusammenbauoperationen war unerwünscht, da sie eine Extrastufe, zusätzliche Kosten, die Gefahr der Beschädigung der mit Anstrichmittel versehenen Oberfläche, falls auf einen nicht erwünschten Ort aufgetropft, mit sich bringt, und das Bedienungspersonal der Zusammenbaulinie zusätzlichen Chemikalien ausgesetzt. Es wäre erwünscht, ein Polyurethan-Dichtungsmittel bereitzustellen, das beim Verkleben auf eine mit Anstrichmittel versehene Substrat und beim Aushärten ein verklebtes Substrat mit höherer Überlappungsscherfestigkeit, insbesondere bei der Verwendung unter Fehlen eines Anstrichmittelprimers, liefert.

[0004] Gemäß einer Ausführungsform ist diese Erfindung eine Polyurethan-Dichtungszusammensetzung, umfassend:

- (1) ein Urethanprepolymere, das eine Isocyanatfunktionalität von wenigstens 2,0 und ein Gewichtschnittmolekulargewicht von wenigstens 2000 hat,
- (2) eine katalytische Menge einer Zinnverbindung, welche die Reaktion von Isocyanateinheiten mit Wasser oder einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung katalysiert, und
- (3) eine stabilisierende Menge eines Organophosphits, das einen Alkyliganden oder sowohl einen Alkyliganden als auch einen aromatischen Liganden hat.

[0005] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Prepolymere Silanfunktionalität oder die Zusammensetzung umfaßt weiterhin eine Verbindung oder ein Polymeres, das Silaneinheiten enthält und mit dem Polyurethanprepolymere verträglich war.

[0006] Bei einer anderen Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zum Verkleben von Glas auf einem Substrat, welches das Inkontaktbringen eines Dichtungsmittels gemäß der Erfindung mit Glas und einem anderen Substrat mit dem Dichtungsmittel, das zwischen dem Glas und dem Substrat, wobei das Dichtungsmittel zwischen dem Glas und dem Substrat angeordnet ist, und danach die Ermöglichung des Aushärtens des Dichtungsmittels, um so das Glas mit dem Substrat zu verkleben, umfaßt.

[0007] Die Dichtungsmittelzusammensetzung der Erfindung ist zum Verkleben von Glassubstraten an Kunststoffen, Metall, Faserglas und Verbundsubstraten, welche mit Anstrichmittel versehen oder auch nicht versehen sein können, brauchbar. Die Dichtungsmittelzusammensetzung ergibt unerwartet hohe Überlappungsscherfestigkeit, wenn keine Primerzusammensetzungen zuvor auf eine mit Anstrichmittel versehene Kunststoff-, Metall-, Faserglas- oder Verbundsubstrat aufgebracht worden war. Die Klebstoffzusammensetzungen der Erfindung verkleben säurebeständige Überzugssysteme ohne die Notwendigkeit für Primer, Erzielen schnellerer Befestigung unter Niedertemperaturbedingungen und behalten das Aneinanderhaften bei der Exposition gegenüber Bewitterungsbedingungen.

[0008] Die in der Erfindung verwendeten Prepolymere können konventionelle Prepolymere sein, die in Polyurethan-Klebstoffzusammensetzungen verwendet wurden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die Prepolymere mit einem Compound oder einem Polymeren mit Silanfunktionalität gemischt. Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das Prepolymere Silanfunktionalität wie auch Isocyanatfunktionalität. Ein Urethanprepolymeres, das Silanfunktionalität besitzt, kann das gesamte in dem Klebstoff verwendete Prepolymere sein, oder es kann mit einem Polymeren, das keine Silanfunktionalität aufweist, gemischt sein.

[0009] Bevorzugte Urethanprepolymere zur Verwendung bei der Herstellung der Zusammensetzung der Erfindung schließen eine beliebige Verbindung ein, die eine Durchschnittsisocyanatfunktionalität von wenigstens 2,0 und ein Molekulargewicht von wenigstens 2000 hat. Bevorzugt beträgt die Durchschnittsisocyanatfunktionalität des Polymeren wenigstens 2,2 und mehr bevorzugt wenigstens 2,4. Bevorzugt ist die Isocyanatfunktionalität nicht größer als 4,0, mehr bevorzugt nicht größer als 3,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 3,0. Bevorzugt beträgt das Durchschnittsmolekulargewicht des Polymeren wenigstens 2500 und ist mehr bevorzugt wenigstens 3000; und es ist bevorzugt nicht größer als 40.000, noch mehr bevorzugt nicht größer als 20.000, mehr bevorzugt nicht größer als 15.000 und am meisten bevorzugt nicht größer als 10.000. Das Prepolymere kann nach einem beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden, wie durch Reaktion einer isocyanatreaktiven Verbindung, welche wenigstens zwei isocyanatreaktive Gruppen enthält, mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyisocyanates unter ausreichenden Reaktionsbedingungen zur Bildung des entsprechenden Polymeren.

[0010] Geeignete Polyisocyanate zur Verwendung bei der Herstellung des Polymeren schließen ein beliebiges aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches, heterocyclisches oder aromatisches Polyisocyanat oder Mischungen hiervon ein. Bevorzugt haben die verwendeten Polyisocyanate eine Durchschnittsisocyanatfunktionalität von wenigstens 2,0 und ein Äquivalentgewicht von wenigstens 80. Bevorzugt beträgt die Isocyanatfunktionalität des Polyisocyanates wenigstens 2,0, mehr bevorzugt wenigstens 2,2 und am meisten bevorzugt wenigstens 2,4, und sie ist bevorzugt nicht größer als 4,0, mehr bevorzugt nicht größer als 3,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 3,0. Höhere Funktionalität kann ebenfalls angewandt werden, jedoch kann dies übermäßiges Vernetzen bewirken und einen Klebstoff ergeben, der für einfache Handhabung und einfachen Auftrag zu viskos ist und das bewirken kann, daß der ausgehärtete Klebstoff zu spröde ist. Bevorzugt beträgt das Äquivalentgewicht des Polyisocyanates wenigstens 100, mehr bevorzugt wenigstens 110 und am meisten bevorzugt wenigstens 120, und bevorzugt ist es nicht größer als 300, mehr bevorzugt nicht größer als 250 und am meisten bevorzugt nicht größer als 200.

[0011] Beispiele von brauchbaren Polyisocyanaten schließen ein: Ethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatcyclohexyl)methan, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und Mischungen dieser Isomere; 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (siehe beispielsweise deutsche Auslegeschrift Nr. 1 202 785); 2,4- und 2,6-Hexahydro-1,3- und 1,4-phenylendiisocyanat und Mischungen dieser Isomere; Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanato, Perhydro-2,5'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4'- und 2,6-Tolylendiisocyanat und Mischungen dieser Isomere; Diphenylmethan-2,4'- und/oder 4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Tetramethylxyloldiisocyanat, polymere Derivate der zuvor beschriebenen Isocyanate, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate des Typs, welche durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd gefolgt von Phosgenierung erhalten werden und als solche beispielsweise in den britischen Patenten 874 430 und 848 671 beschrieben sind, perchlorierte Arylpolyisocyanate des in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 beschriebenen Typs, Polyisocyanate, welche Carbodiimidgruppen des im deutschen Patent 1 092 007 beschriebenen Typs, Diisocyanate des im US-Patent 3 492 330 beschriebenen Typs, Polyisocyanate, welche Allophanatgruppen des beispielsweise im britischen Patent 994 890, im belgischen Patent 761 626 und in der veröffentlichten niederländischen Patentanmeldung Nr.

[0012] 7 102 524 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, welche Isocyanuratgruppen des in den deutschen Patenten 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, welche Urethangruppen des beispielsweise im belgischen Patent 752 261 oder im US-Patent 3 394 164 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, welche acrylierte Harnstoffgruppen des im deutschen Patent 1 230 778 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, welche Biuretgruppen des beispielsweise im deutschen Patent 1 101 392, im britischen Patent 889 050 und im französischen Patent 7 017 514 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, erhalten durch Telomerisierungsreaktionen des beispielsweise im belgischen Patent 723 640 beschriebenen Typs enthalten, Polyisocyanate, enthaltend Estergruppen des beispielsweise in den britischen Patenten 965 474 und 1 072 956, im US-Patent 3 567 763 und im deutschen Patent 1 231 688 beschriebenen Typs, sowie Reaktionspro-

dukte der zuvor genannten Isocyanate mit Acetalen, wie im deutschen Patent 1 072 385 beschrieben. Bevorzugte Isocyanate sind aromatische Isocyanate. Mehr bevorzugte Polyisocyanate schließen ein: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und polymere Derivate hiervon, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxyloldiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat und polymere Derivate hiervon, Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan und Trimethylhexamethylendiisocyanat. Das am meisten bevorzugte Isocyanat ist Diphenylmethandiisocyanat.

[0013] Der Ausdruck "isocyanat-reaktive Verbindung", wie er hier verwendet wird, schließt eine beliebige organische Verbindung ein, welche wenigstens zwei isocyanat-reaktive Einheiten enthält, wie eine Verbindung, die eine Einheit von aktivem Wasserstoff enthält, oder eine imino-funktionelle Verbindung. Für die Zwecke dieser Erfindung bezieht sich eine aktiven Wasserstoff enthaltende Einheit auf eine Einheit, welche ein Wasserstoffatom enthält, das aufgrund seiner Stellung im Molekül signifikante Aktivität entsprechend dem Zerewitnoff-Test zeigt, beschrieben von Wohler in Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, S. 3181 (1927). Beispiele für solche Einheiten von aktivem Wasserstoff sind -COOH, -OH, -NH₂, -NH-, -CONH₂, -SH und -CONH-. Bevorzugte aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen schließen Polyole, Polyamine, Polymercaptane und Polysäuren ein. Geeignete iminofunktionelle Verbindungen sind solche, welche wenigstens eine endständige Iminogruppe pro Molekül aufweisen, wie sie beispielsweise im US-Patent 4 910 279 beschrieben sind, auf welches hier insgesamt Bezug genommen wird. Bevorzugt ist die isocyanat-reaktive Verbindung ein Polyol und mehr bevorzugt ist es ein Polyetherpolyol.

[0014] Bei der Herstellung der Prepolymere brauchbare geeignete Polyole schließen beispielsweise ein: Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Poly(alkylencarbonat)polyole, hydroxylhaltige Polythioether, Polymerpolyole und Mischungen hiervon. Polyetherpolyole sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt, und sie schließen beispielsweise ein: Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen-, Polyoxybutylen- und Polytetramethylenetherdiole und -triole, welche durch Umsetzung eines nicht-substituierten oder halogen- oder aromatisch-substituierten Ethylenoxid oder Propylenoxid mit einer Initiatorverbindung, welche zwei oder mehrere aktive Wasserstoffgruppen enthält, wie Wasser, Ammoniak, einem Polyalkohol oder einem Amin, hergestellt wurden. Solche Verfahren wurden beispielsweise in den US-Patenten 4 269 945, 4 218 543 und 4 374 210 beschrieben, auf welche hiermit insgesamt Bezug genommen wird. Im allgemeinen können Polyetherpolyole durch Polymerisieren von Alkylenoxiden in Anwesenheit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Initiatorverbindung hergestellt werden. Am meisten bevorzugt werden mit Ethylenoxid gekappte Polyole durch Umsetzung von Glycerin mit Propylenoxid, gefolgt von Umsetzung mit Ethylenoxid, hergestellt.

[0015] Geeignete Alkylenoxide schließen ein: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Epibromhydrin und Mischungen hiervon. Geeignete Initiatorverbindungen schließen ein: Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Hexantriol, Sorbit, Saccharose, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Bisphenyle, Novolakharze, Phosphorsäure, Amine und Mischungen hiervon.

[0016] Polyesterpolyole sind ebenfalls auf dem Fachgebiet wohlbekannt und können durch Umsetzung einer Polycarbonsäure oder eines Anhydrids hiervon mit einem vielwertigen Alkohol hergestellt werden. Beispiele von geeigneten Polycarbonsäuren schließen ein: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Maleinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Fumarsäure und Mischungen hiervon. Beispiele von geeigneten vielwertigen Alkoholen schließen ein: Ethylenglykole, Propandiole, Butandiole, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglycosid, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Mischungen hiervon.

[0017] Geeignete Polymerpolyole schließen Dispersionen von Polymeren von Vinylmonomeren in einer kontinuierlichen Polyolphase ein, insbesondere Dispersionen von Styrol/Acrylnitrilcopolymeren. Ebenfalls brauchbar sind sogenannte Polyisocyanatpolyadditions(PIPA)-polyole (Dispersionen von Polyharnstoff-Polyurethanteilchen in einem Polyol) und die Polyharnstoffdispersionen in Polyolen (PHD-Polyole). Copolymerpolyole vom Vinyltyp sind beispielsweise in den US-Patenten Nr. 4 390 645, 4 463 107, 4 148 840 und 4 574 137 beschrieben, auf alle wird Bezug genommen.

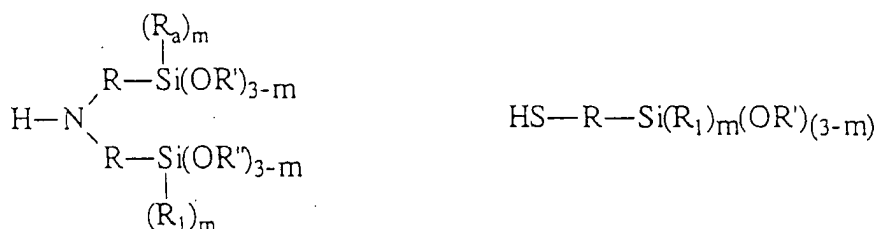
[0018] Bevorzugt hat die isocyanat-reaktive Verbindung eine Funktionalität von wenigstens 1,5, mehr bevorzugt wenigstens 1,8 und am meisten bevorzugt wenigstens 2,0, sowie bevorzugt nicht größer als 4,0, mehr bevorzugt nicht größer als 3,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 3,0. Bevorzugt ist das Äquivalentgewicht der isocyanat-reaktiven Verbindung wenigstens 200, mehr bevorzugt wenigstens 500 und mehr bevor-

zugt wenigstens 1000, sowie bevorzugt nicht größer als 5000, mehr bevorzugt nicht größer als 3000 und am meisten bevorzugt nicht größer als 2500.

[0019] Das Prepolymere kann nach einem beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden, wie durch Massenpolymerisation und Lösungspolymerisation. Die Reaktion zur Herstellung des Prepolymeren wurde unter wasserfreien Bedingungen, bevorzugt unter einer Inertatmosphäre, wie einem Stickstoffpolster, durchgeführt, um Vernetzung der Isocyanatgruppen durch atmosphärische Feuchtigkeit zu verhindern. Die Reaktion wurde bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 0°C und 150°C, mehrbevorzugt zwischen 25°C und 80°C durchgeführt, bis der durch Titration einer Probe bestimmte Restisocyanatgehalt nahe bei dem gewünschten theoretischen Wert lag. Der Isocyanatgehalt der Prepolymere liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,1% bis 10%, mehr bevorzugt in dem Bereich von 1,5% bis 5,0% und am meisten bevorzugt in dem Bereich von 1,8% bis 3,0%.

[0020] Das Prepolymere liegt in der Dichtungszusammensetzung in ausreichender Menge derart vor, daß das Dichtmittel zum Verkleben von Glas an Metall, Kunststoff, Faserglas oder Verbundsubstrate fähig war, bevorzugt waren die Substrate mit Anstrich versehen und mehr bevorzugt waren die Substrate mit säurebeständigen Anstrichmitteln angestrichen. Bevorzugt liegt das Polyurethanprepolymere in einer Menge von 30 Gew.-% oder größer, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, mehr bevorzugt von 50 Gew.-% oder größer und am meisten bevorzugt von 65 Gew.-% oder größer vor. Bevorzugt ist das Polyurethanprepolymere in einer Menge von 99,8 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, mehr bevorzugt 98 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 85 Gew.-% oder weniger vorhanden.

[0021] Bei solchen Ausführungsformen, bei denen das Dichtungsmittel zum Verkleben von Glas an mit säurebeständigen Anstrichmitteln beschichteten Substrate verwendet wurde, war es erwünscht, ein Silan in irgendeiner Form vorliegen zu haben. Das Silan kann mit dem Prepolymeren vermischt sein. Bei einer anderen Ausführungsform ist das Silan ein Silan, das ein aktives Wasserstoffatom besitzt, das mit einem Isocyanat reaktiv ist. Bevorzugt ist ein solches Silan ein Mercapto-silan oder ein Amino-silan und mehr bevorzugt ist es ein Mercaptotrialkoxysilan oder ein Amino-trialkoxysilan. Bei einer Ausführungsform kann das Silan, das ein mit Isocyanateinheiten reaktives aktives Wasserstoffatom besitzt, mit den endständigen Isocyanateinheiten des Prepolymeren umgesetzt werden. Solche Reaktionsprodukte sind in den US-Patenten 4 374 237 und 4 345 053 in den entsprechenden Abschnitten beschrieben. Bei einer noch anderen Ausführungsform kann das Silan, welches eine reaktive Wasserstoffeinheit besitzt, die mit einer Isocyanateinheit reaktiv ist, in das Rückgrat des Prepolymeren durch Reaktion eines solchen Silans mit den Ausgangsmaterialien während der Herstellung des Prepolymeren eingebaut werden. Das Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren, welche Silan in dem Rückgrat enthalten, ist in den relevanten Abschnitten des US-Patentes 4 625 012 beschrieben. Ein solches Silan, das aktive Wasserstoffeinheiten besitzt, kann mit einem Polyisocyanat zur Bildung eines Adduktes umgesetzt werden, dieses wird mit dem Prepolymeren gemischt, das mit einem Polyurethanprepolymeren umgesetzt wird, oder mit einem Polyisocyanat und einer Verbindung, welche im Durchschnitt mehr als eine mit einer Isocyanat reaktiven Einheit besitzt, reagieren gelassen. Bevorzugt ist das Addukt ein Reaktionsprodukt eines sekundären Amino- oder Mercapto-alkoxysilans und eines Polyisocyanates, wobei das Addukt einen Durchschnitt von wenigstens einer Silangruppe und wenigstens einer Isocyanatgruppe pro Molekül besitzt (im folgenden bezeichnet als "Addukt"). Bevorzugt hat das Addukt wenigstens 1,5 Isocyanatgruppen und wenigstens eine Silangruppe pro Molekül, und am meisten bevorzugt hat es wenigstens zwei Isocyanatgruppen und wenigstens eine Silangruppe pro Molekül. Der Adduktgehalt in den Dichtungszusammensetzungen liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,5% bis 20%, mehr bevorzugt in dem Bereich von 1,0% bis 10% und am meisten bevorzugt in dem Bereich von 2,0% bis 7%. Das Addukt kann nach einem beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzen eines sekundären Amino- oder Mercapto-alkoxysilans mit einer Polyisocyanatverbindung. Geeignete Polyisocyanate zur Verwendung bei der Herstellung des Adduktes schließen solche ein, die oben als geeignete für die Herstellung des Prepolymeren beschrieben wurden, insbesondere einschließlich Isopropylendiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanaten und aliphatischen Polyisocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat. Bevorzugt ist das Polyisocyanat ein aliphatisches Polyisocyanat und am meisten bevorzugt ein aliphatisches Polyisocyanat, basierend auf Hexamethylen-diisocyanat, mit einem Äquivalentgewicht von 195. Das zur Herstellung des Isocyanat-silandduktes verwendete Polyisocyanat hat bevorzugt ein Molekulargewicht von weniger als 2000, mehr bevorzugt von weniger als 1000. Geeignete organofunktionelle Silane schließen Amino- oder Mercapto-alkoxysilane der Formel ein:



worin R eine zweiwertige organische Gruppe, bevorzugt C₁₋₄-Alkylen ist, R', R'', R₁ und R_a Wasserstoff oder Alkyl, bevorzugt C₁₋₄-Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist. Beispiele solcher Verbindungen schließen ein: N,N-Bis[(3-triethoxysilyl)propyl]amin; N,N-Bis[(3-tripropoxysilyl)propyl]amin; N-(3-Trimethoxysilyl)propyl-3-[N-(3-trimethoxysilyl)propylamino]propionamid; N-(3-Triethoxysilyl)propyl-3-[N-(3-triethoxysilyl)-propylamino]propionamid; N-(3-Trimethoxysilyl)propyl-3-[N-(3-triethoxysilyl)propylamino]propionamid; 3-Trimethoxysilylpropyl-3-[N-(3-trimethoxysilyl)-propylamino]-2-methylpropionat; 3-Triethoxysilylpropyl-3-[N-(3-triethoxysilyl)-propylamino]-2-methylpropionat; 3-Trimethoxysilylpropyl-3-[N-(3-triethoxysilyl)propylamino]-2-methylpropionat. Bevorzugt ist das organofunktionelle Silan gamma-Mercaptopropyl-trimethoxysilan (erhältlich als A189 von Union Carbide) oder N,N'-bis((3-Trimethoxysilyl)propyl)amin.

[0022] Bei der Herstellung des Adduktes werden die Silan- und Polyisocyanatreaktionsteilnehmer bevorzugt so miteinander kombiniert, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu sekundären Amin- oder Mercapto- gruppen in dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Adduktes wenigstens 1,5, mehr bevorzugt wenigstens 2,0 und am meisten bevorzugt wenigstens 2,5 beträgt, und bevorzugt ist es nicht größer als 6,0, mehr bevorzugt nicht größer als 5,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 5,0. Das Addukt kann nach einem beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden, wie durch Massen- oder Lösungspolymerisation. Die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und dem organofunktionellen Silan wird bevorzugt unter wasserfreien Bedingungen, bevorzugt unter einer Inertatmosphäre wie einem Stickstoffpolster durchgeführt, um vorzeitige Hydrolyse der Alkoxysilangruppen und/oder vorzeitiges Vernetzen von Isocyanatgruppen durch atmosphärische Feuchtigkeit zu verhindern. Das Polyisocyanat und Alkoxysilan werden bevorzugt unter wasserfreien Bedingungen bei einer Temperatur zwischen Zimmertemperatur (20°C) und 80°C durchgeführt. In Abhängigkeit von den Reaktionsteilnehmern kann sich eine exotherme Reaktion entwickeln, so daß kein von außen zugeführtes Erhitzen erforderlich ist. Tatsächlich kann Kühlen notwendig sein. Die Reaktion ist im allgemeinen innerhalb von zwei Stunden abgeschlossen, und sie kann mit einem Zinnkatalysator, geeigneterweise einem Zinnsalz wie einem Zinn-carboxylat, falls gewünscht, katalysiert werden. Die Reaktion wird geeigneterweise in der Wärme oder in einem Verdünnungsmittel in Form einer inerten Flüssigkeit oder einem Träger durchgeführt. Obwohl beliebige der konventionellen inerten organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe, verwendet werden können, ist es bevorzugt, eine Verbindung mit plastifizierenden Eigenschaften zu verwenden, da die Verwendung eines Weichmachers die Notwendigkeit der Isolierung der aktiven Reaktionsprodukte aus den Reaktionsgemischen vermeidet.

[0023] Die Reaktionen zur Herstellung des Prepolymeren und des Adduktes können in Anwesenheit von Urethankatalysatoren durchgeführt werden. Beispiele hiervon schließen die Zinn(II)-salze von Carbonsäuren ein, wie Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-oleat, Zinn(II)-acetat und Zinn(II)-laurat. Ebenfalls sind Dialkylzinndicarboxylate, wie Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinndiacetat, auf dem Fachgebiet als Urethankatalysatoren bekannt, ebenso tertiäre Amine und Zinnmercaptide. Bevorzugt wird die Reaktion zur Herstellung des Prepolymeren durch Zinn(II)octoat katalysiert. Die Menge von verwendetem Katalysator liegt im allgemeinen zwischen 0,005 und 5 Gew.-% der katalysierten Mischung, abhängig von der Natur des Isocyanates.

[0024] Die Menge von vorliegendem Silan ist diejenige Menge, welche die Haftung des Klebstoffes auf der angestrichenen Oberfläche ohne Notwendigkeit für einen Primer, fördert. Die vorliegende Silanmenge beträgt bevorzugt 0,1 Gew.-% oder größer, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels und am meisten bevorzugt 1,0 Gew.-% oder größer. Die verwendete Silanmenge beträgt bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger.

[0025] Die Zusammensetzung der Erfindung enthält ebenfalls einen Organozinnkatalysator, der die Reaktion von Isocyanateinheiten mit Wasser oder einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung katalysiert. Solche Verbindungen sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Eingeschlossen in den brauchbaren Organozinnverbindungen sind Alkylzinnoxide, Zinn(II)-alkanoate, Dialkylzinncarboxylate und Zinnmercaptide. Zinn(II)-alkanoate schließen Zinn(II)-octoat ein. Alkylzinnoxide schließen Dialkylzinnoxide wie Dibutylzinnoxid und seine Derivate ein. Der Organozinnkatalysator ist bevorzugt ein Dialkylzinndicarboxylat oder ein Dialkylzinndimercaptid. Das Dialkylzinndicarboxylat entspricht bevorzugt der Formel (R²OC(O))₂-Sn-(R³)₂, worin R² und R³ unabhängig

von jedem Vorkommen ein C₁₋₁₀-Alkyl, bevorzugt ein C₁₋₃-Alkyl und am meisten bevorzugt Methyl sind. Dialkylzinndicarboxylate mit niedrigen Gesamtkohlenstoffatomen sind bevorzugt, da sie stärker aktive Katalysatoren in den Zusammensetzungen der Erfindung sind. Die bevorzugten Dialkyldicarboxylate schließen 1,1-Dimethylzinndilaurat, 1,1-Dibutylzinndiacetat und 1,1-Dioctylzinndimaleat ein. Der Organozinnekatalysator liegt in einer Menge von 60 Teilen pro Million oder größer, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, mehr bevorzugt 120 Teilen pro Million oder größer vor. Der Organozinnekatalysator liegt in einer Menge von 1,0% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, mehr bevorzugt von 0,5 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 0,1 Gew.-% oder weniger vor.

[0026] Die Dichtungszusammensetzung der Erfindung kann weiterhin ebenfalls einen zweiten Katalysator enthalten, der gute Stabilität bei Fehlen von atmosphärischer Feuchtigkeit besitzt, der jedoch eine rasche Aushärtungsrate in Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit hat, wie einen Dimorpholinodialkylether, einen Di((dialkylmorpholino)alkyl)ether oder ein Metallalkanoat, wie Bismuthoctoat. Ein bevorzugter Dimorpholinodialkylether ist Dimorpholinodiethylether. Ein bevorzugter Di((dialkylmorpholino)alkyl)ether ist Di-(2-(3,5-dimethylmorpholino)ethyl)ether. Der Dimorpholinodialkylether oder Di((dialkylmorpholino)alkyl)ether, falls sie verwendet werden, werden in einer Menge, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, von 0,01 Gew.-% oder größer, bezogen auf das Dichtungsmittel, mehr bevorzugt von 0,05 Gew.-% oder größer, noch mehr bevorzugt von 0,1 Gew.-% oder größer und am meisten bevorzugt von 0,2 Gew.-% oder größer, sowie 2,0 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt 1,75 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 0,4 Gew.-% oder weniger verwendet.

[0027] Die Zusammensetzung umfaßt weiterhin eine stabilisierende Menge eines Organophosphits. Das Organophosphit sollte in einer ausreichenden Menge zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit der Verklebung der Klebstoffzusammensetzung an der angestrichenen Oberfläche und der Glasoberfläche, insbesondere hinsichtlich der Dauerhaftigkeit bei einem Kraftfahrzeug, aufweisen. Bevorzugt ist wenigstens eines der Phosphoratom an ein Sauerstoffatom, das an eine aromatische Einheit, wie Phenyl, gebunden ist, gebunden. Bevorzugt ist wenigstens eines der Phosphoratom an ein Sauerstoffatom, das an eine Alkyleinheit gebunden ist, gebunden. Bevorzugt ist wenigstens eines der Phosphoratom an sowohl eine aromatische Einheit als auch eine Alkyleinheit über Sauerstoffeinheiten gebunden. Die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugten Organophosphite sind Phosphite, in denen die Liganden auf dem Phosphit einen Liganden mit wenigstens einer aliphatischen Einheit und einen Liganden mit wenigstens einer aromatischen Einheit umfassen, oder wenigstens einen Liganden, der sowohl aromatische als auch aliphatische Struktur, d.h. Alkaryl, besitzt, umfassen. Liganden, wie hier verwendet, bezieht sich die Gruppen, die an die Sauerstoffe, welche an die Sauerstoffe gebunden sind, die an die Phosphoratom des Phosphits gebunden sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das Phosphit einer der folgenden Formeln



oder



[0028] Bevorzugt ist R¹ unabhängig von jedem Vorkommen C₆₋₁₈-Alkyl, C₇₋₃₀-Alkaryl oder C₆₋₂₀-Aryl; mehr bevorzugt C₆₋₁₂-Alkyl und am meisten bevorzugt C₉₋₁₂-Alkyl. Bevorzugt ist R² unabhängig bei jedem Vorkommen C₆₋₁₈-Alkyl, C₇₋₃₀-Alkaryl oder C₆₋₂₀-Aryl; mehr bevorzugt C₇₋₃₀-Alkaryl oder C₆₋₂₀-Aryl; noch mehr bevorzugt C₇₋₃₀-Alkaryl und am meisten bevorzugt eine zweiwertige Bisphenolstruktur, beispielsweise 1,3-Propylendiphenyl oder Methylendiphenyl. Bevorzugt basiert das zweiwertige Bisphenol auf Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Wie hier verwendet, bedeutet Alkyl eine geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenstoffkette. Alkyl bedeutet eine zweiwertige geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenstoffkette. Aryl, wie hier verwendet, bezieht sich auf eine einwertige Gruppe, umfassend eine oder mehrere aromatische Ringe wie Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl. Arylen, wie hier verwendet, bezieht sich auf eine zweiwertige Gruppe, welche aromatische Ringe umfaßt, wie Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen. Alkaryl, wie hier verwendet, bedeutet eine Kohlenwasserstoffgruppe, die sowohl aliphatische als auch aromatische Strukturkomponenten enthält, beispielsweise 1,3-Propylendiphenyl oder Nonylphenyl. Alkarylen bedeutet eine zweiwertige Gruppe, die sowohl aliphatische als auch aromatische Strukturkomponenten besitzt, d.h. 1,3-Propylendiphenylen oder Methylendiphenylen.

[0029] Zu den bevorzugten Organophosphiten gehören Poly(dipropylenglykol)phenylphosphit (erhältlich von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS 12), Tetrakis-Isodecyl-4,4'-isopropylidendiphosphit (erhältlich von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Be-

zeichnung DOVERPHOS 675) und Phenyl-diisodecylphosphit (erhältlich von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS 7). Bevorzugt liegt das Organophosphit in einer Menge von 0,1 Gew.-% oder größer und mehr bevorzugt von 0,2 Gew.-% oder größer vor. Bevorzugt ist das Organophosphit in einer Menge von 1,0 Gew.-% oder weniger und mehr bevorzugt von 0,5 Gew.-% oder weniger vorhanden. Es wurde gefunden, daß durch Auswahl dieser Klasse von Organophosphiten die Haftung an bestimmte angestrichene Oberflächen signifikant verbessert wurde.

[0030] Zur Formulierung der Dichtungszusammensetzungen werden das eine oder die mehreren Prepolymere und die Silan enthaltende Verbindung, falls vorhanden, kombiniert, bevorzugt mit Füllstoffen und Zusätzen, die auf dem Stand der Technik in elastomeren Zusammensetzungen bekannt sind. Durch Zugabe solcher Materialien können physikalische Eigenschaften wie Viskosität, Fließgeschwindigkeit, Durchsacken modifiziert werden. Um jedoch vorzeitige Hydrolyse der feuchtigkeitsempfindlichen Gruppen des Polymeren zu verhüten, sollte der Füllstoff vor dem Zusammenmischen hiermit gründlich getrocknet werden. Beispiele für Füllstoffmaterialien und Zusätze schließen Materialien wie Ruß, Titandioxid, Tone, Calciumcarbonat, oberflächenbehandelte Kieselerde, Ultraviolettstabilisatoren, Antioxidantien und dergleichen ein. Diese Liste ist jedoch nicht umfassend und dient lediglich der Erläuterung. Die Füllstoffe liegen bevorzugt in einer Menge von 15 Gew.-% oder größer, bezogen auf die Menge des Dichtungsmittels, vor. Die Füllstoffe sind bevorzugt in einer Menge von 70 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Dichtungsmittel, mehr bevorzugt von 50 Gew.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt von 30 Gew.-% oder weniger vorhanden.

[0031] Die Dichtungszusammensetzung enthält ebenfalls bevorzugt einen oder mehrere Weichmacher oder Lösungsmittel, um die rheologischen Eigenschaften zu einer gewünschten Konsistenz zu modifizieren. Solche Materialien sollten frei von Wasser, inert gegenüber Isocyanatgruppen und verträglich mit dem Polymeren sein. Ein solches Material kann zu den Reaktionsgemischen zur Herstellung des Prepolymeren oder des Adduktes oder zu der Mischung zur Herstellung der fertigen Dichtungszusammensetzung zugesetzt werden, bevorzugt wird es jedoch zu den Reaktionsgemischen zur Herstellung des Prepolymeren und des Adduktes zugegeben, so daß solche Gemische leichter gemischt und gehandhabt werden können. Geeignete Weichmacher und Lösungsmittel sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt und schließen ein: Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, ein partiell hydriertes Terpen, kommerziell erhältlich als "HB-40", Trioctylphosphat, Epoxyweichmacher, Toluolsulfamid, Chlorparaffine, Adipinsäureester, Rizinusöl, Xylol, 1-Methyl-2-pyrrolidinon und Toluol. Die verwendete Weichmachermenge ist die Menge, welche zur Herbeiführung der gewünschten rheologischen Eigenschaften und zur Dispersion der Komponenten in der Dichtungszusammensetzung ausreicht. Bevorzugt ist der Weichmacher in einer Menge von 0 Gew.-% oder größer, mehr bevorzugt von 5 Gew.-% oder größer und am meisten bevorzugt von 10 Gew.-% oder größer vorhanden. Der Weichmacher ist bevorzugt in einer Menge von 45 Gew.-% oder weniger und bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger und am meisten bevorzugt 20 Gew.-%-Teilen oder weniger vorhanden.

[0032] Die Dichtungszusammensetzung dieser Erfindung kann durch miteinander Vermischen der Komponenten unter Verwendung von auf dem Fachgebiet wohlbekannten Einrichtungen formuliert werden. Im allgemeinen werden die Komponenten in einem geeigneten Mischer gemischt. Ein solches Mischen kann bevorzugt in einer Inertatmosphäre und von atmosphärischer Feuchtigkeit freien Atmosphäre zur Verhinderung vorzeitiger Reaktion durchgeführt werden. Es kann vorteilhaft sein, irgendwelche Weichmacher zu dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des das Isocyanat enthaltenden Prepolymeren zuzusetzen, so daß ein solches Gemisch leicht gemischt und gehandhabt werden kann. Alternativ können die Weichmacher während des Mischens aller Komponenten zugegeben werden. Sobald die Dichtungszusammensetzung formuliert ist, wird sie in einem geeigneten Behälter derart abgepackt, daß sie vor atmosphärischer Feuchtigkeit geschützt ist. Kontakt mit atmosphärischer Feuchtigkeit könnte vorzeitiges Vernetzen des Isocyanatgruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren ergeben.

[0033] Die Dichtungszusammensetzung der Erfindung wurde zum Verkleben von porösen und nicht-porösen Substraten miteinander verwendet. Die Dichtungszusammensetzung wurde auf ein Substrat aufgegeben, und der Klebstoff auf dem ersten Substrat wurde danach mit einem zweiten Substrat in Kontakt gebracht. Danach wurde der Klebstoff Aushärtbedingungen ausgesetzt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform war ein Substrat Glas und das andere Substrat ein Kunststoff-, Metall-, Faserglas- oder Verbundstoffsubstrat, die wahlweise mit Anstrich versehen sein können. Dieses Verfahren war insbesondere für mit einem säurefesten Anstrich angestrichene Substrate effektiv. Bei bevorzugten Ausführungsformen wurden die Oberflächen, auf welche der Klebstoff aufgebracht wird, vor dem Auftrag gereinigt, siehe beispielsweise US-Patente 4 525 511, 3 707 521 und 3 779 794. Im allgemeinen wurden die Dichtungsmittel der Erfindung bei Umgebungstemperatur in Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit aufgebracht. Exposition gegenüber atmosphärischer Feuchtigkeit reichte aus, um das Aushärten des Dichtungsmittels zu erreichen. Das Aushärten kann weiter durch Anwen-

ung von Hitze auf das aushärtende Dichtungsmittel mittels Konvektionswärme oder Mikrowellenerhitzung beschleunigt werden.

[0034] Dieses Dichtungsmittel kann formuliert werden, um auf eine angestrichene Oberfläche, wie einen Flansch eines Kraftfahrzeugfensters, ohne Notwendigkeit des Aufbringens eines Primers auf die Oberfläche des Substrates vor dem Auftrag des Dichtungsmittels aufgebracht werden. Bevorzugt enthält in dieser Ausführungsform das Dichtungsmittel Silan entweder in Form eines Prepolymeren oder als ein Zusatzstoff, wie zuvor beschrieben. Bei einer anderen Ausführungsform kann das Dichtungsmittel ohne Anwesenheit von Silan formuliert werden. Bei dieser Ausführungsform wurde im allgemeinen ein Primer auf die Oberfläche des Substrates, wie einem Flansch eines Kraftfahrzeugfensters, vor dem Inkontaktbringen des Dichtungsmittels mit dem zweiten Substrat aufgetragen. Primer, welche verwendet werden können, sind dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt. Bei der Ausführungsform, bei welcher eines der Substrate Glas war, wurde das Glas bevorzugt mit einem Primer vor dem Auftrag des Dichtungsmittels in Kontakt gebracht. Beispiele von brauchbaren Primern für angestrichene Oberflächen wie Flansche von Automobilfenstern waren Primer BetaSeal 43530, erhältlich von Essex Specialty Products, Inc. Beispiele von brauchbaren Primern für Glasoberflächen schließen Primer BetaSeal 43518 und Primer Betaseal 43520A, erhältlich von Essex Specialty Products, Inc., ein.

[0035] Die Dichtungsmittel dieser Erfindung waren besonders effektiv beim Verkleben an säurebeständigen Punkten, wie der Beschichtung DuPont Gen IVA, wobei dies ein Überzug aus mit Oxymelamin modifiziertem Silan ist, wie Melamincarbamüberzug, zwei Komponenten Polyurethanüberzug und Säureepoxyüberzug. Die Arbeitszeit ist die Zeitspanne nach dem Auftrag auf ein Substrat, innerhalb derer der auf die Oberfläche eines zweiten Substrates aufzulegende Klebstoff ausreichend klebfähig war, um mit dem zweiten Substrat zu verkleben. Bevorzugt wird das Dichtungsmittel der Erfindung so formuliert, um eine Arbeitszeit von 6 Minuten oder größer, mehr bevorzugt 10 Minuten oder größer zu liefern. Bevorzugt ist die Arbeitszeit 15 Minuten oder weniger und mehr bevorzugt 12 Minuten oder weniger. Molekulargewichte, wie hier beschrieben, wurden entsprechend der folgenden Arbeitsweise bestimmt: Bestimmung unter Anwendung eines Gelpermeationschromatographen Waters Modell 590. Diese Einheit wurde mit einem Multiwellenlängendetektor und einem Differentialrefraktometer verbunden, um das Elutionsvolumen zu messen. Eine Säule aus Styrogel wurde für den Größenausschluß verwendet, und er kann Molekulargewichte von 250 bis 50.000 bestimmen. Das Molekulargewicht des Prepolymeren wurde dann durch Messung des Elutionsvolumens durch diese Kolonne unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionslösungsmittel bestimmt. Das Molekulargewicht wurde dann aus einer Eichkurve für das Molekulargewicht gegen Elutionsvolumen, erhalten mittels einer Polystyrol/Polyethylenglykolkolonne berechnet. Die angegebenen Molekulargewichte waren Gewichts-durchschnittsmolekulargewichte, falls nichts anderes angegeben ist.

[0036] In Bezug auf Polyurethanprepolymere wurde die durchschnittliche Isocyanatfunktionalität nach der folgenden Formel bestimmt:

$$\text{(Mol Diol-NCO-addukt} \times \text{Diol-NCO-funktionalität)} + \text{Mol Triol-NCO-addukt} \times \text{Triol-NCO-funktionalität)} + \text{Mol überschüssiges Polyisocyanatmonomeres} \times \text{seine Funktionalität)}$$

Mol Diol-NCO-addukt + Mol Triol-NCO-addukt + Mol überschüssiges Polyisocyanatmonomeres

worin Mol überschüssiges Polyisocyanatmonomeres entsprechend der folgenden Formel berechnet wurden:

Mol von Isocyanat – (2× Mol von Diol + 3× Mol von Triol)

und worin die Mol von Isocyanat, Diol und Triol auf der Menge jeder Verbindung in der Ausgangsformulierung basieren.

[0037] Das theoretische Durchschnittsmolekulargewicht des Prepolymeren wurde als gleich der Durchschnittsisocyanatfunktionalität mal dem Isocyanatäquivalentgewicht des Prepolymeren berechnet.

[0038] Funktionalität des Ausgangsmaterials wurde im allgemeinen von dem Lieferant des Ausgangsmaterials angegeben. Sie kann empirisch mittels Titration des Polyols oder Isocyanats zur Bestimmung der Durch-

schnittsanzahl von funktionellen Gruppen pro Molekül bestimmt werden. Der Fachmann auf dem Gebiet kennt die Bestimmung der Funktionalität, basierend auf durch Titration erhaltenen Daten.

Beispiel 1

[0039] Ein Polyetherpolyurethanprepolymere wurde durch gründliches Vermischen von 386 Gramm Polyoxypropylendiol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2000 und 559 Gramm Polyoxypropylentriol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 4500 in einem 2 Liter Harzkessel, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, einem Adapter für den Stickstoffeinlaß und einem Thermometer hergestellt. Unter Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 50°C erhitzt. 170 Gramm geschmolzenes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat wurde zu der Mischung zugesetzt, und die Mischung wurde gründlich gemischt. Dann wurden 0,1 Gramm Zinn(II)-octoat eingeführt, und die Mischung wurde für 2 Stunden gemischt. Abschließend wurden 484 Gramm Alkylphthalatweichmacher und 16 Gramm Diethylmalonat zu der Mischung zugegeben. Das resultierende Prepolymere hatte einen Isocyanatgehalt von 1,47 Gew.-%.

Beispiel 2

[0040] Eine durch Feuchtigkeit aushärtbare Dichtungszusammensetzung wurde unter wasserfreien Bedingungen hergestellt, indem zuerst unter Stickstoff die Mischung von 1089 Gramm des Prepolymeren von Beispiel 1 und 15 Gramm N,N'-Bis((3-trimethoxysilyl)propyl)amin in einem Planetenmischer für 30 Minuten entgast wurden. An diesem Punkt hatte die Gesamtmenge des Aminosilans mit einigen Isocyanatgruppen des Prepolymeren vollständig reagiert. Dann wurde zu dem oben angegebenen Gemisch 65 Gramm Desmodur N-3300 (ein aliphatisches Polyisocyanatharz, basierend auf Hexamethyldiisocyanat, geliefert von Bayer USA Inc.), eingefüllt und für 10 Minuten gemischt. Anschließend wurden 450 Gramm getrockneter Ruß zugegeben und für 25 Minuten unter dem reduzierten Druck von 30 Zoll Quecksilber gemischt. Abschließend wurden 14 Gramm modifizierter Katalysator und 6 g Organophosphit zugegeben und für 10 Minuten unter dem reduzierten Druck eingemischt. Das komprimierte Dichtungsmittel wurde in Dichtungsmittelschläuche abgefüllt.

Beispiele 3–5

[0041] Mehrere Dichtungsmittelzusammensetzungen wurden hergestellt, wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei diese auf Haftung, wie unten beschrieben, getestet wurden. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse des Tests sind in den folgenden Tabellen enthalten.

TABELLE 1

	Bsp. 3*	Bsp. 4	Bsp. 5
silaniertes NCO-Pre-			
polymeres	69,899%	69,899%	69,899%
Ruß	29,328%	29,328%	29,328%
	0,298%	0,298%	0,298%
NMP	0,453%	0,453%	0,300%
Fomrez SUL-11A	0,0224%	0,0224%	0,00%
Fomrez UL-28	0,00%	0,00%	0,0214%
Doverphos 7	0,00%	0,338%	0,00%
Doverphos 675	0,00%	0,00%	0,400%

*Vergleich

DMDEE ist Dimorpholinodiethylether

NMP ist N-Methylpyrrolidon

Fomrez SUL-11A ist Dibutylzinnnoxid

Fomrez UL-28 ist Dimethylzinncarboxylat

[0042] Der Schnelltest auf Messerhaftung wurde benutzt, um die Geschwindigkeit des oben angegebenen Dichtungsmittels, aufgeklebt auf ein säurefestes Kraftfahrzeugbeschichtungssystem, Beschichtung Du Pont's Gen IVa, zu testen. Die Grundbeschichtung Gen IVa (~ 1,0 mil) und Übersicht (~ 1,0 mil) wurden auf E-beschichtete Panele aufgesprüht und bei 255°F im Ofen für 27 Minuten eingebrannt. Rechteckige Abschnitte mit Größen von 9×9×9 cm wurden auf den Paneelen 3 bis 4 Stunden nach ihrem Einbrennen aufgeschichtet. Die Dichtungsmittelabschnitte wurden bei Umgebungsbedingungen (21°C/30% rel.F.) für 3 Stunden liegen gelassen, bevor sie für eine ausgedehnte Zeitspanne in Niedertemperaturumgebung (5°C/50% rel.F.) entfernt wurden. Die Haftung wurde unter Anwendung der Messerschnellmethode unmittelbar nach der angegebenen Zeit geprüft. Die ausgehärteten Abschnitte wurden dann mit einer Rasierklinge bis zu der mit Anstrich versehenen Oberfläche in einem Winkel von 45° durchgeschnitten, während das Ende des Abschnittes in einem Winkel von 180° zurückgezogen wurde. Die Kerben wurden alle 3 mm auf der angestrichenen Oberfläche geschnitten. Das Ausmaß der Haftung wurde als Klebstoffversagen (AF) und/oder Kohäsionsversagen (CF) eingestuft. Im Fall von Klebstoffversagen kann der ausgehärtete Abschnitt von der angestrichenen Oberfläche getrennt werden, während bei Kohäsionsversagen Abtrennung innerhalb des Dichtungsmittelabschnittes als Ergebnis von Schneiden und Ziehen auftritt.

	Tage im Zustand	Haftung an Panel	Tage im Zustand	Haftung an Panel
Bsp. 3	3	NA	5	100%
Bsp. 4	3	NA	5	100%
Bsp. 5	3	70%	4	100%

[0043] Die Dauerhaftigkeit der Haftung wurde dadurch getestet, daß Abschälproben hergestellt wurden, diese bei 110°C für die angegebene Zeit gealtert wurden und dann der Abschälhafttest mittels der Messerschnellmethode durchgeführt wurde. Die Abschälproben wurden durch Auftragen eines Zweikomponenten-Glasprimers auf Glasabschnitte, gefolgt von dem Auftrag eines Dichtungsmittelabschnittes und Zusammenpressen zum Erhalt der gewünschten Dicke (2–3 mm) hergestellt. Die Proben wurden bei Bedingungen von 23°C/50% rel.F.) für eine Woche aushärten gelassen, bevor sie in einen Ofen von 110°C eingesetzt wurden. Die Proben wurden an den Tagen 7, 15, 20, 24, 31 entnommen und die Haftung wurde getestet.

Tage	Beispiel 5
0 Tage	100 CF
7 Tage	90% CF
15 Tage	90% CF
20 Tage	85% CF
24 Tage	85% CF
31 Tage	90% CF

Überlappungsschertest:

[0044] Ein Dichtungsmittel von annähernd 6,3 mm Breite × 8 mm Höhe wurde längs der Breite des Glases und annähernd 6 mm bis 12 mm von dem mit Primer versehenen Ende aufgetragen. Das Anstrichsubstrat wurde unmittelbar auf das Dichtungsmittel angeordnet, und die Probe wurde unter Bedingungen von 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit für 7 Tage aushärten gelassen. Die Probe wurde dann mit einer Rate von 1 Zoll/Minute (2,5cm/min) mit einem Instron-Tester abgezogen. Die Belastung beim Bruch der Probe wurde aufgezeichnet.

Bewitterungstest

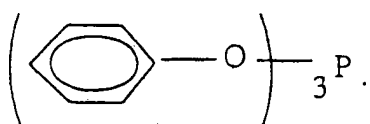
[0045] Die Bewitterung der oben angegebenen Dichtungsformeln wurde unter Anwendung der Bedingungen des Weather-O-Meters (WOM) für 2000 Stunden getestet, und der Überlappungsschertest wurde durchgeführt. Das WOM wurde entsprechend den Bedingungen SAE J1895 betrieben. Die Proben wurden kontinuierlich den folgenden Zyklen ausgesetzt: 89°C bei 5% rel. Feuchtigkeit für 3,8 Stunden und 95% rel. Feuchtigkeit für 1 Stunde.

Bsp. 3	2000 h	514 psi	70% CF
Bsp. 4	2000 h	500 psi	100% CF
Bsp. 5	2000 h	507 psi	100% CF

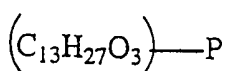
Beispiele 6–10

[0046] Dichtungsmittel, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit verschiedenen Organophosphiten wurden auf einen mit Primer versehenen Glasabschnitt aufgebracht, wobei dann das Dichtungsmittel an Abschnitte von mit Überzug Du Pont Gen IV beschichteten Stahl, wie in Beispielen 3–5 beschrieben, aufgeklebt wurde. Die Abschnitte wurden dann den Bedingungen des WOM für ausgedehnte Zeitspannen, wie unten aufgelistet, ausgesetzt. Nach den angegebenen Zeiten wurden die Abschnitte dem Überlappungsschertest, wie unten beschrieben, unterzogen.

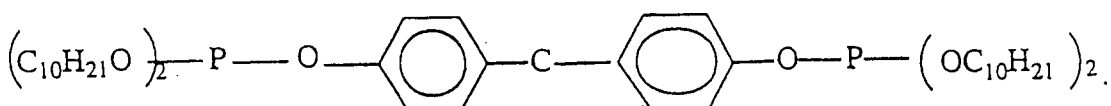
[0047] Die verwendeten Phosphite sind im folgenden beschrieben. Phosphit 1 war von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS 6 erhältlich und hat die Struktur $(C_{10}H_2O)_3P$. Phosphit 2 war erhältlich von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVER-PHOS 10 und hat die Struktur:



[0048] Phosphit 3 war erhältlich von Dover Chemical Corporation unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS 49 und hat die Struktur:



[0049] Phosphit 4 war erhältlich von Dover Chemical Company unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS 675 und entspricht der Struktur



[0050] Phosphit 5 war erhältlich von Dover Chemical Company unter der Handelsmarke und Bezeichnung DOVERPHOS H-P4 und hat die Struktur

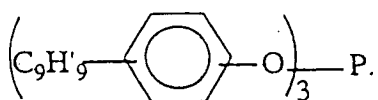


TABELLE 2

Beispiel 6/Phosphit 1

1500 h	Belastung lbs (kg)	Fläche in ² (cm ²)	psi (kPa)	Art des Ver- sagens
Versuch 1	147,2 (66,8)	0,2 (1,0)	736,0 (5070)	30%CF/30%G/40%AFP
Versuch 1	139,1 (63,1)	0,27 (1,7)	515,2 (3552)	95%CF/5%G
Versuch 3	"	"	"	"

2000 h

Versuch 1	89,99 (40,82)	0,29 (1,9)	310,3 (2139)	100%AF
Versuch 2	92,19 (41,19)	0,3 (2,)	307,3 (2119)	95%AF/5%CF
Versuch 3	68,24 (30,95)	0,32 (2,1)	213,3 (1471)	50%CF/50%AF

Beispiel 7/Phosphit 2

1500 h	Belastung	Fläche	psi	Art des Ver- sagens
Versuch 1	95,95 (43,52)	0,32 (2,1)	299,8 (2067)	5%CF/95AFP
Versuch 2	141,6 (64,2)	0,26 (1,7)	544,6 (3755)	75%CF/25%T
Versuch 3	134,7 (61,1)	0,30 (1,9)	449,0 (3096)	95%AFP/5%CF

2000 h

Versuch 1	117,7 (53,4)	0,31 (2,0)	379,7 (2618)	5%CF/95%AFP
Versuch 2	137,6 (62,4)	0,33 (2,1)	417,0 (2875)	5%CF/95%AFP
Versuch 3	111,9 (50,7)	0,34 (2,2)	329,1 (2269)	100%AFP

Beispiel 8/Phosphit 3

1500 h	Belastung	Fläche	psi	Art des Ver- sagens
Versuch 1	144,1 (65,4)	0,24 (1,5)	600,4 (4140)	85%CF/15%G
Versuch 2	162,6 (73,7)	0,33 (2,1)	492,7 (3397)	80%CF/20%G
Versuch 3	174,2 (79,0)	0,32 (2,1)	544,4 (3753)	95%CF/5%G

2000 h

Versuch 1	147,9 (67,1)	0,35 (2,2)	422,6 (2914)	5%CF/95%AFP
Versuch 2	156,4 (70,9)	0,33 (2,1)	473,9 (2267)	5%CF/95%AFP
Versuch 3	131,2 (59,5)	0,32 (2,1)	410,0 (2827)	5%CF/95%AFP

Beispiel 9/Phosphit 4

1500 h	Belastung	Fläche	psi	Art des Versagens
Versuch 1	175,8 (79,7)	0,37 (2,4)	475,1 (3276)	50%CF/50%AFP
Versuch 2	139,5 (63,3)	0,36 (2,3)	387,5 (2672)	100%CF
Versuch 3	167,5 (76,0)	0,34 (2,2)	492,6 (3396)	100%CF

2000 h

Versuch 1	169,6 (76,9)	0,34 (2,2)	498,8 (3439)	100%CF
Versuch 2	182,8 (82,9)	0,39 (2,5)	468,7 (3231)	100%CF
Versuch 3	151,6 (68,8)	0,38 (2,4)	398,9 (2750)	100%CF

Beispiel 10/Phosphit 5

1500 h	Belastung	Fläche	psi	Art des Versagens
Versuch 1	112,8 (51,2)	0,35 (2,2)	322,3 (2222)	95%CF/5%G
Versuch 2	118,7 (53,8)	0,35 (2,2)	339,1 (2338)	100%AFP
Versuch 3	135,7 (61,5)	0,31 (2,0)	437,7 (3018)	50%CF/50%AFP

2000 h

Versuch 1	96,91 (43,91)	0,33 (2,1)	293,7 (2025)	25%T/75%CF
Versuch 2	101,8 (46,2)	0,33 (2,1)	308,5 (2127)	25%/75%CF
Versuch 3	84,9 (38,5)	0,33 (2,1)	257,3 (1774)	25%T/75%CF

[0051] In der Tabelle sind die verwendeten folgenden Ausdrücke definiert als:

CF Kohäsionsversagen
 G Gasen
 AFP Haftversagen gegenüber Glasprimer
 T Tunnelbildung

[0052] Gasen bedeutet, Lufttaschen wurden in dem Klebstoffabschnitt nach dem Schneiden gefunden.

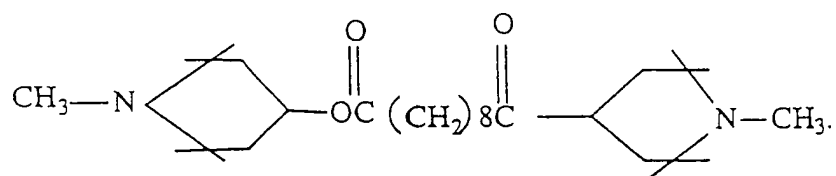
[0053] Tunnelbildung bedeutet, eine lange Lufttasche wurde in dem Abschnitt gefunden.

Beispiele 11 bis 16

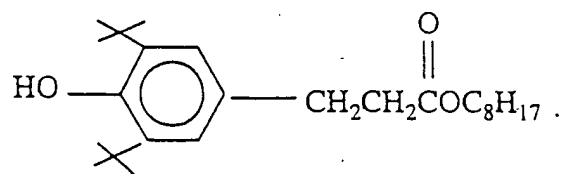
[0054] Proben, hergestellt entsprechend der Beschreibung in Beispiel 2, unter Verwendung von Phosphiten und unterschiedlichen Stabilisatoren, wie unten beschrieben, wurden in Mull eingewickelt und in Folienbeuteln mit 100 ml von entionisiertem Wasser angeordnet. Die Folienbeutel wurden verschlossen und in einem Ofen bei 70°C für 7 bzw. 14 Tage angeordnet. Nach der angegebenen Zeit wurde jede Probe in einem Gefrierbeutel für 16 Stunden bei -20°C angeordnet. Danach wurden die Proben Umgebungsbedingungen für 2 Stunden unterzogen, dann wurde der Abschältest, wie in den Beispielen 3–5 beschrieben, an jeder Probe durchgeführt. Die Proben wurden danach bei Umgebungsfeuchtigkeit für 5 und 9 Tage bei 110°C ausgesetzt, und dann wurde der Hafttest durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Beispiele

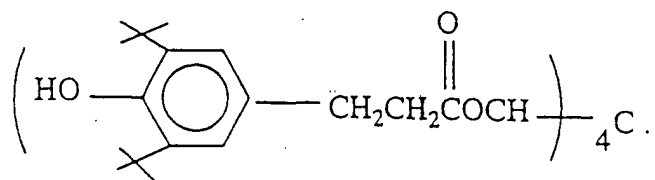
[0055] Die Klebstoffzusammensetzungen wurden ebenfalls bei 110°C und Umgebungsfeuchtigkeiten für unterschiedliche Zeiten ausgesetzt, und der Abschältest wurde durchgeführt. Verschiedene unterschiedliche Stabilisatorzusammensetzungen wurden verwendet. Stabilisator 1 war von Ciba Specialty Chemicals unter der Handelsmarke und Bezeichnung Tinuvin 765 erhältlich und entspricht der Struktur



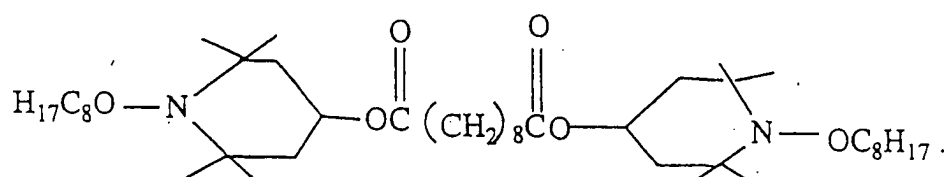
[0056] Stabilisator 2 war erhältlich von Ciba Specialty Chemicals unter der Handelsmarke und Bezeichnung Irganox 1135 und entspricht der Struktur



[0057] Stabilisator 3 war von Dover Chemical Company unter der Handelsmarke und Bezeichnung Dovernox DD 9821 erhältlich und war eine 1:1 Mischung von Dinonylphenol und einer Verbindung, welche der Formel entspricht



[0058] Stabilisator 4 war erhältlich von Ciba Specialty Chemicals unter der Handelsmarke und Bezeichnung Tinuvin 123 und entspricht der Formel



[0059] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 3

Bsp.	Phosphit oder Stabilisator	Art des Versagens	5 d bei 110C	9 d bei 110C
11	keiner	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	90%CF/10%AF	60%CF/40%AF
12	Stabilisator 1	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	100%CF	40%CF/60%AF
13	Stabilisator 3	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	100%CF	100%AF
14	Phosphit 4	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	100%CF	100%CF
15	Stabilisator 2	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	100%CF	20%CF/80%AF
16	Stabilisator 4	7 Tage 100%CF/100%CF 14 Tage 100%CF	100%CF	10%CF/90%AF

TABELLE 4

Bsp.	Stabili- sator	Tag 0 05/18/99	Tag 4 11/12/99	Tag 8 11/6/99	Tag 10 11/18/99	Tag 11 11/19/99	Tag 14 11/22/99	Tag 15 11/23/99
11	Kein Stabili- sator	100CF	100CF	60CF/40A F	50CF/50A F	30CF/70A F 40CF/60A F	100AF 100AF	100AF
14	Phosphit 4	100CF	100CF	100CF	100CF	100CF	25CF/75A F 20CF/80A F	20CF/80A F
12	Stabili- sator 1	100CF	100CF	90CF/10A F	90CF/10A F	50CF/50A F 40CF/60A F	20CF/80A F 20CF/80A F	20CF/80A F
15	Stabili- sator 2	100CF	100CF	50CF/50A F	NA	20CF/80A F	10CF/90A F	100AF
13	Stabili- sator 3	100CF	80CF/20A F	90CF/10A F	35CF/65A F	20CF/80A F 20CF/80A F	100AF 100AF	100AF
16	Stabili- sator 4	100CF	100CF	50CF/50A F	40CF/60A F	20CF/80A F 20CF/80A F	100AF 100AF	100AF

Patentansprüche

1. Dichtungszusammensetzung, umfassend:

- (1) ein Urethanprepolymere, das eine Isocyanatfunktionalität von wenigstens 2,0 und ein Gewichtschnittsmolekulargewicht von wenigstens 2.000 hat,
- (2) eine katalytische Menge einer Zinnverbindung, welche die Reaktion von Isocyanateinheiten mit Wasser oder einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung katalysiert, und
- (3) eine stabilisierende Menge eines Organophosphits, das einen Aralkylliganden oder sowohl einen aliphatischen Liganden als auch einen aromatischen Liganden hat.

2. Dichtungsmittel nach Anspruch 1, in welchen das Organophosphit einer der Formeln entspricht:



oder



worin

R¹ unabhängig bei jedem Vorkommen Alkyl, Aralkyl oder Aryl ist,

R² unabhängig bei jedem Vorkommen Alkylen, Alkarylen oder Arylen ist,

mit der Maßgabe, daß R¹ und R² derart ausgewählt sind, daß jedes Phosphit wenigstens eine Alkarylgruppe hat oder wenigstens eine Aryl- und wenigstens eine Alkylgruppe hat.

3. Dichtungsmittel nach Anspruch 2, in welchen R¹ unabhängig bei jedem Vorkommen C₆₋₁₈-Alkyl, C₇₋₃₀-Aralkyl oder C₆₋₂₀-Aryl ist, und R² unabhängig bei jedem Vorkommen C₆₋₁₈-Alkylen, C₇₋₃₀-Aralkylen oder C₆₋₂₀-Arylen ist.

4. Dichtungsmittel nach Anspruch 2 oder 3, in welchen R¹ unabhängig bei jedem Vorkommen C₆₋₁₈-Alkyl ist, und R² unabhängig bei jedem Vorkommen C₇₋₃₀-Aralkylen oder C₆₋₂₀-Arylen ist.

5. Dichtungsmittel nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, welche umfassen:

- (1) von 30 bis 99,8 Gew.-% von Urethanprepolymerem, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels,
- (2) von 60 Teile pro Million bis 1 Gew.-% eines Katalysators, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels, und
- (3) von 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines organischen Phosphits, bezogen auf das Gewicht des Dichtungsmittels.

6. Dichtungsmittel nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, in welchen das Urethanprepolymere weiter Silanfunktionalität oder eine Verbindung oder Polymeres, das Silaneinheiten enthält, umfaßt.

7. Dichtungsmittel nach Anspruch 6, welche weiter von 0,5 bis 20 Gew.-% einer Verbindung oder Prepolymeren, das Silaneinheiten enthält, umfaßt.

8. Verfahren zum Verkleben von Glas mit einem Substrat, welches das Auftragen eines Dichtungsmittels nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 auf die Glasoberfläche oder die Substratoberfläche, das Inkontaktbringen des Glases und des Substrates, so daß das Dichtungsmittel zwischen dem Glas und dem Substrat angeordnet wurde, das Erlauben des Aushärtens des Dichtungsmittels zum Aushärten und so zum Verkleben des Glases an dem Substrat umfaßt.

9. Verfahren zum Verkleben von Glas mit einem Substrat, welches weiter, vor dem Inkontaktbringen des Dichtungsmittels, den Auftrag eines Primers auf der Oberfläche des Substrates und den Auftrag eines Primers auf der Oberfläche des Glases umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen