(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 42 10 277 C5** 2009.02.26

(12) # Geänderte Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 42 10 277.4**
(22) Anmeldetag: **28.03.1992**
(43) Offenlegungstag: **–**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **15.11.2001**
(45) Veröffentlichungstag des geänderten Patents: **26.02.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C09J 11/00*** (2006.01)
C09J 201/02 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
B60J 10/02 (2006.01)
E04B 1/38 (2006.01)

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

(73) Patentinhaber:
Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

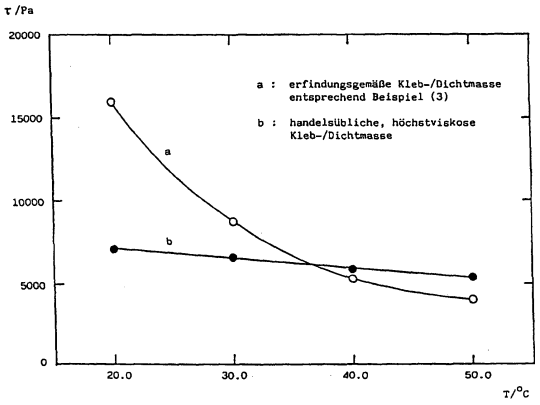
(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Pröbster, Manfred, Dr., 69226 Nußloch, DE;
Schumann, Manfred, Dr., 69121 Heidelberg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 39 30 138 A1
GB 23 34 516 A
US 50 91 444
US 34 88 302
EP 04 55 400 A2
EP 00 85 243 A1
DE 40 23 801 A1
EP 05 40 950 A2

(54) Bezeichnung: **Kleb- und Dichtstoff und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verwendung eines bei Raumtemperatur pastös und spachtelbaren Kleb- und Dichtstoffs auf der Basis reaktiver Präpolymerer, dadurch gekennzeichnet, daß er (a) wenigstens ein bei Raumtemperatur flüssiges reaktives Präpolymer und (b) wenigstens ein Polymer oder Präpolymer mit reaktiven funktionellen Gruppen enthält, das bei Raumtemperatur fest und bei leicht erhöhter Temperatur flüssig ist, so daß sich der Kleb- und Dichtstoff bei einer Temperatur von 40 bis 50°C verflüssigen läßt, und das zumindest teilweise unverträglich mit dem/den flüssigen Präpolymeren ist, zur Verklebung von Scheiben im Automobilbau.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Kleb- und Dichtmassen mit sehr guter Standfestigkeit und hoher Anfangstragfähigkeit zur Verklebung von Scheiben im Automobilbau beispielsweise bei der Direktverglasung von Automobilscheiben. Die Erfindung wird im folgenden anhand dieser Verwendung beschrieben, ist hierauf jedoch nicht beschränkt, sondern eignet sich zur Verklebung von Bauteilen aus gleichartigem oder unterschiedlichem Material.

[0002] Polyurethan-Kleb- und Dichtstoffe spielen seit Jahren eine bedeutende Rolle bei zahlreichen technischen Anwendungen. Ihre hohe Elastizität, verbunden mit ausgezeichneter Zug- und Reißfestigkeit, ihr breites Haftspektrum mit und ohne Primer, sowie ihr vorteilhaftes Preis-/Leistungsverhältnis lassen sie besonders für die Automobilindustrie geeignet erscheinen. So hat sich der Einsatz von PU-Materialien insbesondere auch bei der direkten Einglasung von Fahrzeugscheiben durchgesetzt. Für diese Anwendungen werden pastöse, hochviskose Kleb- und Dichtmassen eingesetzt, die in der Regel durch Roboter auf den Karosserieflansch oder die Glasscheibe aufgetragen werden. Die meisten dieser Produkte sind einkomponentig und härten im Verlauf von einigen Stunden bis wenigen Tagen durch Reaktion der darin enthaltenen, ggf. verkapselten Isocyanatgruppen mit eindringender Luftfeuchtigkeit zu einem hochwertigen Elastomer aus.

[0003] Bei den bislang bekannten einkomponentigen Kleb- und Dichtmassen ist es nachteilig, daß bis zum Erreichen einer gewissen Mindestfestigkeit des Klebverbundes eine Zeitspanne von wenigstens 1 bis 2 Stunden verstreichen muß. Daher müssen in der Regel beim Einsetzen der Scheiben Fixierhilfsmittel angebracht werden, um deren Abrutschen während der weiteren Montagearbeiten zu verhindern. Es sind zahlreiche Verfahren beschrieben worden, die diesem Mißstand abzuhelfen versuchen. So erreicht man z. B. mit zweikomponentigen Materialien, wie sie in EP-A-153 456 oder EP-A-281 905 beschrieben sind, eine in der Regel schnellere und von der Luftfeuchtigkeit unabhängige Aushärtung. Nachteilig für den Anwender dieses Systems ist jedoch, daß sie apparativ schwerer zu beherrschen sind, und daß aufgrund des Vorhandenseins von zwei Komponenten Misch- und Dosierfehler auftreten können.

[0004] Auch im Falle der 1K-Materialien wurde versucht, einen schnelleren Festigkeitsaufbau während der Anfangsphase der Härtung zu erzielen. Dies wird beispielsweise erreicht durch den Einsatz spezieller Beschleuniger, wie er in EP-A-312 012, EP-A-370 164 oder US-A-4 780 520 beschrieben ist, oder durch andere chemische Aktivierung, z. B. Injektion eines Aktivators oder Behandlung mit Wasserdampf, wie in EP-A-351 728 oder DE-A-39 09 127 gezeigt wird. Eine unmittelbar nach dem Auftragen der Dichtstoffraupe wirksame Haftung und Fixierung, die beispielsweise bei der Direkteinglasung die aufgeklebte Scheibe innerhalb der ersten Minuten am Abrutschen hindern, kann mit diesen Verfahren jedoch nicht erreicht werden. Ein weiterer Nachteil der in EP-A-312 012 und EP-A-370 164 und US-A-4 780 520 genannten Systeme, die sehr aktive Katalysatoren enthalten, ist eine kürzere Lagerstabilität.

[0005] Eine weitere, zum Stand der Technik zählende Entwicklungsrichtung befaßt sich mit reaktiven Schmelzklebern (Hot-Melts), wie sie z. B. in EP-A-244 608, EP-A-310 704, EP-A-340 906 und EP-A-369 607 dargestellt sind, oder mit vorvernetzenden Systemen, wie in EP-A-255 572 und DE-A-4D 23 804 beschrieben. Gemeinsam ist diesen an sich brauchbaren Verfahren der Nachteil, daß der Kleb-Dichtstoff bei ziemlich hohen Temperaturen (ca. 80°C) appliziert werden muß. Weiterhin ist von Nachteil, daß diese Art von Dichtstoffen bereits unmittelbar nach dem Auftragen durch Abkühlen eine sehr hohe Viskositätszunahme zeigt, die das Einbringen der Scheiben in die Karosserie nur unter erhöhtem Kraftaufwand ermöglicht. Gleichzeitig ist die Benetzung der Glasoberflächen durch den Dichtstoff, und damit eine gute Haftung, schwieriger zu gewährleisten. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben genannten Nachteile zu vermeiden.

[0006] Dies wird überraschend durch die Verwendung einen Kleb- und Dichtstoff auf der Basis reaktiver Präpolymerer erreicht, welcher a) wenigstens ein bei Raumtemperatur flüssiges reaktives Präpolymer und b) wenigstens eine weitere Komponente enthält, die bei Raumtemperatur fest, bei leicht erhöhter Temperatur flüssig, sowie zumindest teilweise unverträglich mit dem/den flüssigen Präpolymeren ist. Vorzugsweise ist die Komponente b) bei einer Temperatur von max. 60°C, insbesondere 50°C flüssig. Es handelt sich um Stoffe mit relativ engem Schmelzbereich und vergleichsweise niedriger Viskosität im geschmolzenen Zustand, also nicht um übliche Thermoplasten mit einem breiten, wenig wünschenswerten Erweichungsbereich. Ein weiteres wichtiges Merkmal dieses Bestandteiles ist seine zumindest teilweise Unverträglichkeit mit dem oder den anderen in der Formulierung enthaltenen Präpolymeren. Eine ausreichende Unverträglichkeit besteht, wenn beim Abkühlen des Kleb- und Dichtstoffes unter den Schmelzpunkt der bei Raumtemperatur festen Komponente dieselbe in feinsten Partikeln zu erstarren beginnt, und sich der Feststoffanteil auf Kosten der viskosflüssigen Phase im Dichtstoff erhöht.

[0007] Die Komponente b) ist vorzugsweise bei einer Temperatur von max. 60 und insbesondere 50°C flüssig, der Schmelzbereich kann insbesondere zwischen 35 und 50°C liegen. Besonders bevorzugt als

Komponente b) sind Polymere oder Präpolymere, die reaktive funktionelle Gruppen besitzen. Als besonders günstig haben sich sowohl als Komponente a) als auch als Komponente b) Präpolymere mit Isocyanat-Endgruppen erwiesen. Die Präpolymeren können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Polyolen der Gruppe Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polycaprolactone, Polycaprolactame oder Polybutadiene mit di- oder mehrfunktionellen Isocyanaten erhalten werden. Als Komponente b) haben sich Präpolymere besonders bewährt, welche aus Polycaprolactonpolyolen als Polyolkomponente und di- oder mehrfunktionellen Isocyanaten hergestellt werden können. Die bevorzugten Präpolymeren sind Umsetzungsprodukte der genannten Polyole mit aromatischen oder aliphatischen Diisocyanaten, z. B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2- und 2,4'-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, m-tetra-Methylxylylendiisocyanat und andere.

[0008] Es ist jedoch auch möglich, als Komponente b) Polymere oder Präpolymere zu verwenden, die keine NCO-Gruppen als reaktive Gruppen tragen, aber den Anspruch der Unverträglichkeit sowie des Erstarrens bei Raumtemperatur erfüllen. Als Komponente a) oder b) geeignete Polymere können z. B. funktionelle Silan- oder Mercaptogruppen an den Kettenenden tragen, über die eine Vernetzung erfolgen kann.

[0009] Bei geeigneter Wahl des bei Raumtemperatur festen Polymeren bzw. Präpolymeren resultieren Produkte, die schon bei geringer Erwärmung auf 50 bis 60°C und insbesondere 40 bis 50°C leicht pumpbar und gut verarbeitbar sind. Bei Raumtemperatur hingegen sind die erfindungsgemäßen Massen sehr steif und standfest. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Anfangstragfähigkeit des als Raupe aufgetragenen Dichtstoffstranges erzielt.

[0010] Die Masse ist in diesem Zustand, im Gegensatz zu hotmeltartigen Produkten gemäß EP-A-244 608 oder EP-A-410 704, nicht etwa zähplastisch, sondern weiterhin pastös und spachtelbar. Dies ermöglicht auch einfache Korrekturen des Auftrages bei großflächigen Verklebungen wie z. B. im Busbau.

[0011] Dem Fachmann weiterhin bekannt ist die Tatsache, daß viele abkühlende Hotmelts dazu neigen, einen sehr langen Fadenzug auszubilden. Bei den erfindungsgemäßen Massen ist dies nicht der Fall. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dichtmassen ist die zu ihrer "Verflüssigung" notwendige niedrige Temperatur von nur ca. 40 bis 50°C. Da auch keine Gelierungsreaktion ablaufen muß, wie etwa in EP-A-255 572 oder US-A-4 778 845 beschrieben, kann die Aufwärmung relativ schnell und ungesteuert vorgenommen werden. Die nach der Applikation beim Abkühlen sich einstellende Verdickung des Materials verläuft jedoch nicht so schnell, daß etwa keine Korrekturen der Verklebung mehr möglich wären. Vielmehr kann die Scheibe noch bequem positioniert werden.

[0012] Wenige Minuten später besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Kleb- und Dichtmassen eine Steifigkeit, die weit über derjenigen von konventionellen, bei Raumtemperatur noch verpumpbaren Materialien liegt. Dadurch kann auf den Einsatz von Fixierhilfen nach der Scheibenmontage gänzlich verzichtet werden, und die Karosserien können praktisch sofort weiterbewegt werden, was sich vorteilhaft auf die Taktzeiten in der Serienfertigung der Automobilindustrie auswirkt. Im Reparaturfall wird nach Wiedereinsetzen einer Autoscheibe hierdurch eine kürzere Aufenthaltsdauer in der Werkstatt und eine schnelle Fahrbereitschaft des Kraftfahrzeuges erzielt. Es trägt hierdurch wesentlich zur Verstärkung und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Dichtstoffes bei.

[0013] Die erfindungsgemäß verwendeten Kleb- und Dichtmassen enthalten neben den bereits genannten Bestandteilen weitere, dem Fachmann geläufige Zusatzstoffe wie Füllstoffe, Weichmacher, Katalysatoren, Haftvermittler, Alterungsschutzmittel u. a. m., wie sie üblicherweise bei der Compoundierung derartiger Rezepturen verwendet werden. Die Herstellung der Massen kann z. B. in konventionellen Planetendissolvern erfolgen. Günstigerweise arbeitet man bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der bei Raumtemperatur festen Komponente.

[0014] Das im folgenden geschilderte Beispiel für eine einkomponentige Kleb- und Dichtmasse dient zur Erläuterung der Erfindung; dies besagt jedoch nicht, daß sich die Erfindung nur auf einkomponentige Systeme bezieht. Vielmehr läßt sich das erfindungsgemäße Prinzip auch auf mehrkomponentige Systeme anwenden.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Kleb- und Dichtstoffe eignen sich hervorragend zur Direkteinglasung von Automobilscheiben in der Kraftfahrzeugherstellung.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines flüssigen Polyurethan-Präpolymeren

[0016] 4000 g eines Polyoxypropylenethertriols vom Molekulargewicht 6000 g/mol und 640 g Dioctylphthalat werden bei 70°C unter Unterdruck und Durchleiten von trockenem Stickstoff etwa 1 Stunde lang

entwässert, bis der Wassergehalt der Mischung unter 0,05% liegt. Man gibt nun unter Stickstoff 510 g reines, geschmolzenes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat hinzu. Nach erfolgter Zugabe und Homogenisierung, werden 2,0 ml einer 10%-igen Lösung von Zinn(II)Octoate in Xylol zugegeben. Nach abgeklungener Exotherme führt man bei 80°C so lange weiter, bis ein konstant bleibender Isocyanatgehalt von etwa 1,7% erreicht wird. Man erhält eine klare, farblose bis schwach gelbliche viskose Flüssigkeit.

Beispiel 2

Herstellung eines festen Polyurethan-Präpolymeren

[0017] 4000 g eines Polycaprolactondiols vom Molekulargewicht 2000 g/mol werden aufgeschmolzen, und mit 696 g Toluylendiisocyanat (80:20/Isomerengemisch) vermischt. Man läßt unter Stickstoff bei 80°C ca. 3 Stunden rühren, bis ein konstant bleibender Isocyanatgehalt von etwa 3,3% erreicht wird. Man erhält eine klare, farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer festen, weißen Masse erstarrt.

Beispiel 3

Herstellung einer Kleb-/Dichtmasse

[0018] 1080 g des flüssigen Präpolymers (wie unter Punkt 1 beschrieben), 600 g Dioctylphthalat, sowie 900 g Ruß und 240 g feinteilige Kreide werden in einem Planetenmischer unter Vakuum homogen vermischt, wobei sich die Masse auf ca. 70°C erwärmt. Hierzu werden 180 g des zuvor bei 50 bis 60°C aufgeschmolzenen Präpolymers (2) unter Vakuum eingemischt. Zum Schluß werden 1,2 g Dibutylzinndilaurat, gelöst in der zehnfachen Menge DOP, unter Vakuum eingerührt. Man erhält eine pastöse, standfeste Masse, welche noch vor dem Abkühlen luftdicht in Kartuschen abgefüllt wird. Die Eigenschaften dieser Kleb-/Dichtmasse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Eigenschaften der Kleb-/Dichtmasse

Hautbildungszeit: ca. 30. Min.
Durchhärtung nach 24 h (Normklima 24/50) ca. 4 mm
Shore A (DIN 53505) 70
Zugefestigkeit (DIN 53504) 9 MPa
E-Modul 100% (DIN 53504) 2,7 MPa
Bruchdehnung (DIN 53504) 450%

[0019] Abb. 1 zeigt das Schubspannungs-/Temperaturverhalten der erfindungsgemäß verwendete Dichtmasse im Vergleich zu einem handelsüblichen Produkt der oberen Viskositätsklasse. Die Schubspannung wurde bei einer Scherung von D = 1,0 Sek^{-1} gemessen.

[0020] Es ist klar ersichtlich, daß die erfindungsgemäß verwendete Dichtmasse bei 40 bis 50°C besser und leichter zu verarbeiten ist als das handelsübliche Material, jedoch bei Raumtemperatur eine wesentlich höhere Schubspannung (und damit Standfestigkeit) aufweist. Die deutliche Verbesserung, die durch die erfindungsgemäß verwendete Dichtmasse im Vergleich zu handelsüblichen Dichtmassen erzielt werden kann, zeigt sich auch bei einem Ausreißversuch. Gemessen wurde die Belastung, die zum Herausreißen einer Kraftfahrzeug-Seitenscheibe 10 Min. nach Einsetzen der Scheibe in den Karosserieflansch erforderlich war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Belastbarkeit einer Seitenscheiben-Verklebung, 10 Min. nach Einbau der Scheibe

handelsüblicher Kleb-/Dichtstoff (ohne Komponente b): 155 kg
Dichtmasse des Beispiels 3: 270 kg

[0021] Tabelle 3 zeigt den Kraftaufwand, der zum Lösen von zwei miteinander verklebten Glasplatten aufgebracht werden mußte. Es wurde eine Klebstoffraupe von 100 mm Länge und 7,0 ± 0,2 g Gewicht zwischen zwei Glasplatten 100 × 150 mm auf 3 mm Schichtdicke zusammengepreßt und nach 30 Min. Wartezeit auseinandergezogen. Auch hier treten die Vorteile der erfindungsgemäß verwendeten Dichtmasse deutlich zutage.

Tabelle 3

Zugversuche an zwei miteinander verklebten Glasplatten, 30 Min. nach der Verklebung

Handelsüblicher, höchstviskoser Kleb-/Dichtstoff (ohne Komponente b): 72 N
Dichtmasse des Beispiels 3: 176 N

Patentansprüche

1. Verwendung eines bei Raumtemperatur pastös und spachtelbaren Kleb- und Dichtstoffs auf der Basis reaktiver Präpolymerer, **dadurch gekennzeichnet**, daß er (a) wenigstens ein bei Raumtemperatur flüssiges reaktives Präpolymer und (b) wenigstens ein Polymer oder Präpolymer mit reaktiven funktionellen Gruppen enthält, das bei Raumtemperatur fest und bei leicht erhöhter Temperatur flüssig ist, so daß sich der Kleb- und Dichtstoff bei einer Temperatur von 40 bis 50°C verflüssigen läßt, und das zumindest teilweise unverträglich mit dem/den flüssigen Präpolymeren ist, zur Verklebung von Scheiben im Automobilbau.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Komponente (b) bei einer Temperatur von max. 50°C flüssig ist.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente (a) und/oder (b) Präpolymere mit Isocyanatendgruppen enthält.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Präpolymeren aus linearen oder verzweigten Polyolen der Gruppen Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polycaprolactone, Polycaprolactame oder Polybutadiene erhalten werden.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente (b) vorhandene Präpolymer aus einem Polycaprolactonpolyol als Polyolkomponente gebildet wurde.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Präpolymeren Umsetzungsprodukte der Polyole mit aromatischen oder aliphatischen Diisocyanaten sind.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kleb und Dichtstoff neben den genannten Präpolymeren als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Weichmacher, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel, Haftvermittler, Katalysatoren, Licht- und Alterungsschutzmittel, Flammschutzmittel oder Fungizide ent hält.

8. Verwendung eines mehrkomponentigen bei Raumtemperatur pastös und spachtelbaren Kleb- und Dichtstoffs auf der Basis reaktiver Präpolymerer, dadurch gekennzeichnet, daß er (a) wenigstens ein bei Raumtemperatur flüssiges reaktives Präpolymer und (b) wenigstens ein Polymer oder Präpolymer mit reaktiven funktionellen Gruppen enthält, das bei Raumtemperatur fest, bei leicht erhöhter Temperatur flüssig ist, sowie zumindest teilweise unverträglich mit dem/den flüssigen Präpolymeren ist, zur Verklebung von Scheiben im Automobilbau.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

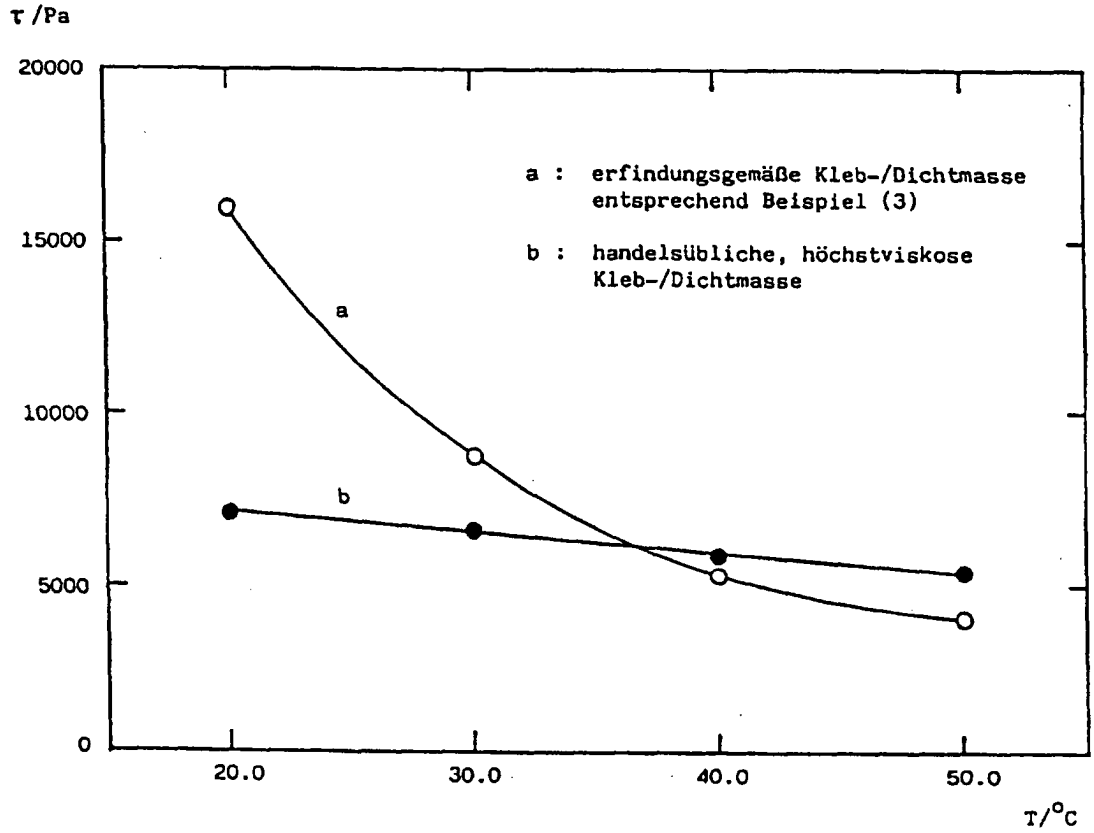


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Schubspannung bei 2 verschiedenen Kleb-/Dichtmassen (Meßsystem 25 DIN, Messung bei Scherung 1,0 s^{-1})