

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 937**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/77** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C09J 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10157094 .3**  
96 Fecha de presentación: **21.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2194083**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54 Título: **Aditivo para composiciones de imprimación**

30 Prioridad:  
**24.04.2007 US 913703 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2012**

73 Titular/es:  
**Dow Global Technologies LLC**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**Schmatloch, Stefan y**  
**Schwoeppe, Dirk**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 381 937 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Aditivo para composiciones de imprimación

5 Esta invención se refiere a la unión de sustratos y más específicamente a la unión de sustratos en aplicaciones de vehículos automotores, tales como uno o más sustratos sustancialmente transparentes, adhesivos de poliuretano curado, paneles encapsulados, sustratos revestidos electrostáticamente, sustratos pintados, o similares.

Cuando se instalan sustratos de vidrio debidamente preparados en una abertura en una estructura de vehículos automotores mediante la aplicación de una o más capas de imprimación al sustrato de vidrio, sobre la capa de esmalte de cerámica cocida, se aplica un adhesivo entre la imprimación y la estructura del vehículo y se ubica el sustrato de vidrio dentro de la abertura.

10 A pesar de la disponibilidad comercial de excelentes imprimaciones con una amplia aplicabilidad (por ejemplo, Betaprime™ 5500 y 5404, disponibles de The Dow Chemical Company), existe un deseo de ampliar la idoneidad de tales imprimaciones para aplicaciones adicionales.

15 Ejemplos de esfuerzos para mejorar el comportamiento de composiciones de imprimación se ilustran en los Documentos de Patente de números EP 1382625 A1; WO 2006/042305 A1; y en el Documento de Patente de los EE.UU de número 6.976.500.

El Documento de Patente de número WO 00/00530 se refiere a composiciones de imprimación que comprenden un producto de reacción de un tiofosfato que contiene isocianato y un aminosilano mezclado con un producto de reacción de un poliéster (funcionalidad =2) y un isocianatosilano.

20 La invención satisface tal deseo al proporcionar una composición y el método para la unión. En general, se aplicará al sustrato será una composición de imprimación que incluye un producto de reacción de 1) una composición de imprimación (y más específicamente una imprimación de una sola etapa) que incluye un prepolímero con un contenido de isocianato libre, que está al menos parcialmente reaccionado con el hidrógeno activo de un silano organofuncional de un amino-silano con un grupo amino primario o secundario, un mercapto-silano, o una combinación de los mismos, 2) un promotor de la adherencia preparado por la reacción de a) al menos un poliisocianato aromático con el hidrógeno activo de un silano organofuncional seleccionado de un amino-silano con un grupo amino primario o secundario, un mercapto-silano, o una combinación de los mismos; y 3) opcionalmente, un prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de aproximadamente 1 %, y siendo el producto de reacción de un poliol y un poliisocianato aromático. En un aspecto más particular, a) el poliisocianato aromático del compuesto promotor de la adherencia incluye un tiofosfato, un fosfato, un resto tiofosfano o cualquier combinación de los mismos (por ejemplo, el más particular un tris(p-isocianato-fenil) - tiofosfato; b ) el silano amino funcional de la composición de imprimación y el promotor de la adherencia incluye al menos un átomo de silicio, en dos o tres grupos metoxi y/o etoxi, unidos al menos a uno de los átomos de silicio, un grupo amino secundario impedido o cualquier combinación de los mismos; o c) una combinación de a) y b); y/o el prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de aproximadamente 1 % es el producto de reacción de un poliol con una funcionalidad mayor de aproximadamente 2 y un peso molecular ( $M_n$ ) mayor de aproximadamente 300 y un poliisocianato aromático.

40 Otro aspecto de la invención se refiere a un aditivo que se podría incorporar a una composición de imprimación base que incluye un prepolímero polimérico con un contenido de isocianato libre, y más específicamente, al menos un prepolímero (derivado de la reacción de al menos un poliisocianato alifático y un poliol), que está al menos parcialmente reaccionado con un grupo amino de un aminosilano, en donde el aminosilano incluye una pluralidad de grupos alcoxi unidos al átomo de silicio. Cuando se emplea, el aditivo mejora la capacidad de una imprimación a la que se añade para unirse a una variedad de sustratos, y especialmente mejora la adherencia a las superficies de metal, superficies de vidrio, superficies poliméricas, sobre cualquier revestimiento u otras formas.

45 Más específicamente, como se indica en la presente invención, la invención se refiere a un método para la unión de un primer sustrato a un segundo sustrato, que incluye las etapas de (a) aplicar a uno o a ambos de los sustratos (i) una composición de imprimación que incluye un promotor de la adherencia, que es un aducto preparado por la reacción de al menos un compuesto de poliisocianato aromático (por ejemplo, un isocianato trifuncional), con un hidrógeno activo de un silano organofuncional; (ii) un prepolímero que se deriva de la reacción de al menos un poliisocianato alifático y un poliol, y está al menos parcialmente reaccionado con el hidrógeno activo de un silano organofuncional; y opcionalmente (iii) un disolvente; (b) aplicar un adhesivo en al menos uno de los sustratos y (c) montar los dos sustratos.

En general, tal como se describirá, el compuesto de poliisocianato aromático incluirá un tiofosfato, un fosfato, un resto tiofosfano, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el poliisocianato aromático puede incluir tris-(isocianato-fenil) tiofosfato.

55 Una composición particular puede incluir además al menos un prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de aproximadamente 1 %. Por lo general, tal prepolímero será el producto de reacción de un poliol con una funcionalidad mayor de aproximadamente 2 y un peso molecular ( $M_n$ ) mayor de aproximadamente 300

y un poliisocianato aromático. Por ejemplo, puede ser un producto de reacción de un triol y un diisocianato que incluye MDI.

5 En un aspecto particular, uno o más de los silanos organofuncionales pueden incluir dos o tres grupos metoxi y/o etoxi unidos a cada uno al menos a un átomo de silicio. Puede incluir un grupo mercapto, un grupo amino (por ejemplo, un grupo amino secundario), o una combinación de los mismos.

Las composiciones en la presente invención pueden incluir además malonato de dietilo, un ácido (por ejemplo, ácido fosfórico), una resina formadora de película, un pigmento o un catalizador o una combinación de los mismos.

10 En general, el promotor de la adherencia está presente en una relación en peso de 1:100 a 2:1 (y más específicamente 2:35 a 7:25) partes de promotor de la adherencia a prepolímero de isocianato alifático. Cuando se emplea, el prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % está presente en una relación en peso de 1:140 a 1:1 (y más específicamente 2:55 a 7:45) partes de promotor de la adherencia a prepolímero de isocianato funcional. El disolvente puede estar presente en una cantidad de 40 a 80 %, preferentemente 50 a 70 %, en peso. Si se emplea, el malonato de dietilo puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 0,5 % en peso; el ácido puede estar presente en una cantidad de 0,01 a 0,05 % en peso, o ambos.

15 La invención también contempla ensamblajes preparados según las etapas anteriormente descritas. Se puede emplear cualquiera de una serie de sustratos, tal como vidrio, esmalte, poliuretano curado, materiales de encapsulación de vidrio, e-revestimientos, revestimientos galvánicos de zinc, aluminio, aceros, pintura, plásticos y vitrificados orgánicos revestidos duros. La invención también contempla kits que incluyen la imprimación descrita en la presente invención y al menos un adhesivo.

20 A menos que se establezca lo contrario (por ejemplo, como una relación en peso), tal como se usa en la presente invención, todas las partes en peso se basan en 100 partes en peso de la composición indicada. En el caso de la composición resultante, esto significa que los pesos se basan en 100 partes en peso de la composición global resultante. Se apreciará que se pueden emplear concentrados o diluciones de las cantidades indicadas en la presente invención. En general, las proporciones relativas de los ingredientes indicados seguirán siendo las mismas.  
25 Así, a modo de ejemplo, si las enseñanzas indican 30 partes en peso de un Componente A, y 10 partes en peso de un Componente B, el experto en la materia reconocerá que estas enseñanzas también constituyen una enseñanza sobre el uso del Componente A y del Componente B en una relación relativa de 3:1.

30 En general, las composiciones en la presente invención se basan en la combinación de un promotor de la adherencia con una imprimación base que incluye al menos un prepolímero derivado de la reacción de al menos un poliisocianato y al menos un poliol, y especialmente uno que tendrá un contenido de isocianato libre. En un aspecto más particular, la imprimación base incluye un prepolímero de isocianato funcional derivado de la reacción de un poliisocianato alifático y un poliol. En una realización muy específica, la imprimación base incluye un prepolímero de isocianato funcional derivado de la reacción de un poliisocianato alifático y un poliol, y está al menos parcialmente reaccionado con un grupo amino de un silano, y especialmente un aminosilano (por ejemplo, un aminosilano secundario), en donde el aminosilano incluye una pluralidad de grupos alcoxi unidos a uno o más átomos de silicio (por ejemplo, dos o tres grupos metoxi unidos a silicio, dos o tres grupos etoxi unidos a silicio, una combinación de los mismos o similar). Ejemplos de imprimaciones disponibles en el mercado que se pueden emplear según la presente enseñanza incluyen, sin limitación, Betaprime™ 5500 o Betaprime™ 5404, disponibles en el mercado de The Dow Chemical Company.

40 Sin pretender imponer teoría alguna, se cree que las composiciones en la presente invención hacen un empleo ventajoso de una determinada estructura molecular por la cual al menos una porción de la molécula incluye silicio (por ejemplo, está silanada), y una porción de la molécula incluye una funcionalidad, tal como una funcionalidad de isocianato, que es capaz de reticular con una imprimación base tal como a través de la red molecular de la imprimación base.

45 En un aspecto específico, la invención contempla el empleo de una composición que incluye un prepolímero que se deriva de la reacción de al menos un poliisocianato alifático y un poliol, y está al menos parcialmente reaccionado con el hidrógeno activo de un silano organofuncional. El prepolímero puede ser parte de una composición de imprimación base.

50 No es necesario que tal composición de imprimación base incluya un polímero. Más bien, se contempla de manera más general, que las composiciones en la presente invención incluyan un producto de reacción de un isocianato, y un compuesto isocianato-reactivo.

55 Los isocianatos útiles en la presente invención se pueden seleccionar de diisocianatos, triisocianatos o cualquier combinación de los mismos. Isocianatos adecuados pueden incluir un isocianato alifático, cicloalifático, aralifático, heterocíclico, aromático, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos específicos pueden incluir un isocianato seleccionado de diisocianato de hexametileno (HDI, del inglés hexamethylene diisocyanate), diisocianato de isoforona (IPDI, del inglés isophorone diisocyanate), diisocianato de 4,4'-metileno-difenilo (MDI, del inglés 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate) o cualquier combinación de los mismos, y aún más especialmente uno seleccionado de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-metileno-difenilo (MDI), diisocianato de tolueno

(TDI, del inglés toluene diisocyanate), o cualquier combinación de los mismos. Como se ha señalado, también se contemplan los derivados poliméricos de cualquiera de los isocianatos en la presente invención.

Los isocianatos pueden tener típicamente una cantidad de NCO en porcentaje de hasta 25 %, más específicamente hasta 15 %, y aún más específicamente hasta 10 %. Por ejemplo, el porcentaje de NCO puede variar de 1 a 10 %, y más específicamente 3 a 8 %. Preferentemente, los poliisocianatos usados tienen una funcionalidad de isocianato media de al menos 2,0 y un peso equivalente de al menos 80. Preferentemente, la funcionalidad de isocianato del poliisocianato es al menos 2,0, más preferentemente al menos 2,2, y es lo más preferentemente al menos 2,4; y es preferentemente no mayor de 4,0, más preferentemente no mayor de 3,5, y es lo más preferentemente no mayor de 3,0. También se puede usar una mayor funcionalidad, pero esto puede causar una reticulación excesiva, y puede hacer que la imprimación curada sea demasiado frágil. Preferentemente, el peso equivalente del poliisocianato es al menos 100, más preferentemente al menos 110, y es lo más preferentemente al menos 120; y es preferentemente no mayor de 300, más preferentemente no mayor de 250, y es lo más preferentemente no mayor de 200.

Compuestos isocianato-reactivo ejemplares pueden ser un compuesto orgánico con al menos dos restos isocianato-reactivo, tal como un compuesto que contiene un resto de hidrógeno activo, o un compuesto iminofuncional. A los efectos de esta invención, un resto que contiene "hidrógeno activo" se refiere a un resto que contiene un átomo de hidrógeno que debido a su posición en la molécula, muestra una actividad significativa según el ensayo de Zerewitnoff descrito por Wohler en el Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927). Ejemplos de tales restos de hidrógeno activo son -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CONH<sub>2</sub>, -SH, y -CONH-. Compuestos que contienen hidrógeno activo preferentes incluyen polioles, poliaminas, polimercaptanos y poliácidos. Compuestos imino-funcionales adecuados son aquellos que tienen al menos un grupo imino terminal por molécula, tales como se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.910.279.

Polioles adecuados pueden incluir, por ejemplo, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poli(carbonato de alquileo), politioéteres que contienen hidroxilos, polioles poliméricos y sus mezclas. Los polioles de poliéter pueden incluir, por ejemplo, uno o más dioles, trioles o tetroles basados en éter de polioxietileno, polioxipropileno, polioxibutileno, y/o politetrametileno. En general, los polioles de poliéter se preparan por polimerización de óxidos de alquileo en presencia de un compuesto iniciador que contiene hidrógeno activo. Los más preferentes, sin embargo, son los polioles terminados con óxido de alquileo.

Preferentemente, el compuesto isocianato-reactivo tiene una funcionalidad de al menos 2,0, más preferentemente al menos 3,0, y es preferentemente no mayor de 5,0, más preferentemente no mayor de 4,5, y es lo más preferentemente no mayor de 4,0. Preferentemente, el peso equivalente del compuesto isocianato-reactivo es al menos 200, más preferentemente al menos 500, y es más preferentemente al menos 1.000; y más preferentemente no mayor de 5.000, más preferentemente no mayor de 3.000, y es lo más preferentemente no mayor de 2.500. Un ejemplo particular emplea un compuesto poliol isocianato reactivo que tiene un peso equivalente de desde 100 a 1.500, y más específicamente de 300 a 1.000.

El isocianato y el compuesto isocianato-reactivo se pueden hacer reaccionar en presencia de un catalizador adecuado. Los catalizadores para su uso en la presente invención pueden incluir, por ejemplo, un complejo de metal tal como un compuesto estánnoso o estánnico. Los ejemplos incluyen una sal estánnosa de un ácido carboxílico (por ejemplo, octoato estánnoso, oleato estánnoso, acetato estánnoso, y laurato estánnoso), un óxido de trialquilestaño, un dicarboxilato de dialquilestaño (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, diacetato de dietilestaño, y diacetato de dihexilestaño), un dihaluro de dialquilestaño, o un óxido de dialquilestaño, tal como el óxido de di-2-etilhexilestaño o dióxido de dioctilestaño, una amina terciaria, o un mercáptido de estaño. También se pueden usar otros catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores de aminas terciarias incluyen trialquilaminas (por ejemplo, trimetilamina, trietilamina), aminas heterocíclicas, tales como N-alquilmorfolinas (por ejemplo, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dimetildiaminodietil ethel, etc.), 1,4-dimetilpiperazina, trietilendiamina, etc. También se pueden usar como catalizadores poliaminas alifáticas, tales como la N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanediamina. Un catalizador altamente preferente incluye un compuesto de dibutilestaño y, más específicamente, incluye o consiste esencialmente en dilaurato de dibutilestaño.

El isocianato y el compuesto isocianato-reactivo se pueden hacer reaccionar también en presencia de un silano adecuado (por ejemplo, un aminosilano) para introducir el átomo de silicio en la imprimación base.

Las composiciones en la presente invención pueden incluir uno o más ingredientes, tales como un disolvente, un agente estabilizante, un formador de película, un colorante (por ejemplo, negro de humo, por ejemplo, Raven 420), un material de relleno, un protector de ultravioleta, o cualquier combinación de los mismos.

A modo de ejemplo, el componente disolvente de la composición de imprimación en general es volátil, y es preferentemente un disolvente que disolverá y/o dispersará los componentes a una temperatura en el intervalo de desde -10 °C a 100 °C, más preferentemente de 0 °C a 40 °C. El disolvente es preferentemente anhidro con el fin de ayudar a prevenir que el isocianato reaccione con el agua de forma prematura. Ejemplos de tales disolventes incluyen xileno, etilbenceno, tolueno, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, butanol, propanol, isopropanol, etanol, butoxilo, 2-butoxietanol, 3-metoxibutilacetato, NMP, n-heptano, derivados del petróleo, acetato de butilo, acetona, y metil etil cetona, o cualquier combinación de los mismos, y es preferentemente butoxilo, metil

etil cetona o una mezcla de los mismos. El disolvente comprenderá el resto de cualquiera de las composiciones resultantes o intermedias y se usa preferentemente en una cantidad de al menos 50 %, más preferentemente al menos 55 %, y lo más preferentemente al menos 60 %; y es preferentemente no mayor de 90 %, más preferentemente no mayor de 85 %, y lo más preferentemente no mayor de 80 %, en base al peso de la composición total de imprimación.

Las composiciones en la presente invención pueden incluir una o más resinas formadoras de película, que contienen uno o más restos capaces de polimerizar, que curan para formar un revestimiento continuo y que es resistente a muchas fuerzas ambientales. En una realización preferente, la resina formadora de película preferentemente se polimeriza cuando se expone a radicales libres o a condiciones de reacción catiónica. En un aspecto específico, la resina formadora de película es una resina curable por exposición a la radiación, tal como la radiación UV o a un haz de electrones. La resina formadora de película puede contener grupos funcionales que polimerizan cuando se exponen a radicales libres, tales como restos que contienen vinilo, acrilato, estirénico, dieno, metacrilato, alilo, tioleno, vinil éter, éster insaturado, imida, N-vinilo, acrilamida, mezclas de los mismos o similares. En una realización más preferente, los grupos funcionales de la resina formadora de película son restos acrílicos y/o metacrilatos. En muchas realizaciones, la resina formadora de película es un oligómero o prepolímero con los restos funcionales descritos. Entre los tipos preferentes de oligómeros y prepolímeros están los acrilatos de uretano, tales como acrilatos de uretano alifático y aromático, acrilatos epoxi, acrilatos de melamina, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de silicona, acrilatos dendríticos, acrilatos de polibutadieno, acrilatos de amina, acrilatos acrílicos, ésteres de carbonato amido y orto espiro o sus mezclas. Una clase específica de oligómeros y prepolímeros incluye los acrilatos de uretano alifático.

Un ejemplo de un formador de película adecuado disponible en el mercado es Paraloid<sup>®</sup> B48N, disponible de The Rohm and Haas Company.

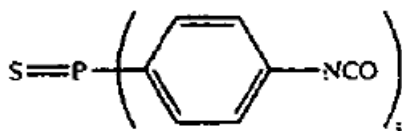
La resina formadora de película puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, puede estar presente en una cantidad de 0,1 partes en peso, 1 parte en peso, 5 partes en peso, o incluso 10 partes en peso o más, en base al peso de la composición de imprimación. Preferentemente, la resina formadora de película está presente en la composición en una cantidad de 70 partes en peso o menos en base al peso de la composición de imprimación y más preferentemente 60 partes en peso o menos, más preferentemente 50 partes en peso o menos, y lo más preferentemente 40 partes en peso o menos de la composición de imprimación.

Las composiciones en la presente invención pueden incluir opcionalmente uno o más ingredientes, tales como uno o más agentes estabilizantes para ayudar a proteger la composición del adhesivo de la humedad, para de ese modo inhibir el progreso y prevenir la reticulación prematura de los isocianatos en la formulación del adhesivo. En la presente invención se pueden usar preferentemente agentes estabilizantes conocidos por el experto de la técnica para los adhesivos de curado por humedad. Entre dichos agentes estabilizantes se incluyen malonato de dietilo, alquilatos de alquilfenol, isocianatos de paratoluen sulfónico, cloruro de benzoilo, formiatos de orthoalquilo o cualquier combinación de los mismos. Tales agentes estabilizantes se usan preferentemente en una cantidad de 0,1 partes en peso o más en base al peso total de la composición intermedia o resultante, preferentemente 0,5 partes en peso o más, y más preferentemente 0,8 partes en peso o más. Tales agente estabilizantes se usan en una cantidad de 5,0 partes en peso o menos en base al peso de la composición intermedia o resultante, más preferentemente 2,0 partes en peso o menos y lo más preferentemente 1,4 partes en peso o menos de la composición intermedia o resultante. Por ejemplo, una opción es emplear malonato de dietilo en una cantidad de hasta 2 partes en peso, y más específicamente 0,1 a 1 parte en peso (por ejemplo, 0,1 a 0,3 partes en peso). También es posible emplear opcionalmente un ácido adecuado, tal como ácido fosfórico, por ejemplo, en una cantidad de hasta 0,2 partes en peso, y más específicamente hasta 0,1 partes en peso (por ejemplo, aproximadamente 0,01 a 0,05 partes en peso).

Como se ha indicado, la presente invención hace uso particular de un promotor de la adherencia que por lo general es un producto de reacción de un silano organofuncional y un isocianato. Más específicamente, como se abordará, el promotor de la adherencia incluye al menos un poliisocianato aromático, que incluye más especialmente fósforo.

En una realización, un ingrediente del promotor de la adherencia puede incluir un amino-silano, y más particularmente un segundo amino-silano secundario. Un silano atractivo incluye al menos dos grupos sililo, con tres grupos metoxi unidos a cada uno de los grupos amino secundario impedidos por el silano o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo de uno de estos amino-silano disponible en el mercado es el bis-(trimetoxisililpropil)-amina, tal como Silquest A-1170, de GE Advanced Materials-Silicones. Información adicional acerca de materiales de silano adecuados para el uso como promotor de la adherencia se encuentra en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.374.237. Otros ejemplos de silanos incluyen, sin limitación, (solos o en combinación con la bis-(trimetoxisililpropil)-amina, silanos con una funcionalidad hidroxilo, una funcionalidad mercapto, o ambas, tales como el 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxi-etoietoxisilano, 3-aminopropilmetil-dietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropil-metil-dimetoxisilano, (N-ciclohexilaminometil) metildi-etoetoxisilano, (N-ciclohexilaminometil) trietoxisilano, (N-fenilaminometil) metildimetoxisilano, (N-fenilaminometil) trimetoxisilano, N-etil-aminoisobutiltrimetoxisilano, 4-amino-3 ,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, o cualquier combinación de los mismos.

El promotor de la adherencia también incluye como uno de sus ingredientes un isocianato aromático, y especialmente un isocianato trifuncional. En una realización particular preferente el promotor de la adherencia incluye al menos un isocianato que incluye fósforo. Un ejemplo de tal isocianato se describe en general en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.974.500; y está representado por la siguiente Fórmula 1:



Fórmula 1

5

Un isocianato posible es el tris(p-isocianato) tiofosfano. Un isocianato particularmente preferente es un tiofosfato con un grupo isocianato tal como una disolución de tris(p-isocianato-fenil)-tiofosfato en acetato de etilo vendido bajo el nombre comercial DESMODUR RFE y disponible en el mercado de Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa. Otros ejemplos de posibles isocianatos (que se pueden emplear solos o en combinación con el tris (p-isocianato-fenil)-tiofosfato incluyen los isocianatos trifuncionales, que pueden ser aromáticos o alifáticos (por ejemplo, un poliisocianato alifático basado en HDI, y posiblemente con un contenido de isocianato de 15 a 25 %). Ejemplos de isocianatos trifuncionales adecuados incluyen los disponibles en el mercado bajo las denominaciones Desmodur N 100, Desmodur N 3300, o Tolonate HDT.

10

En general, el promotor de la adherencia se prepara mezclando silano con el isocianato, especialmente en una cantidad de 1 mol de isocianato con 1 a 3 moles de silano (por ejemplo, amino-silano, mercapto silano, o combinación de los mismos), y más específicamente un mol de isocianato con aproximadamente 2,3 moles de silano (por ejemplo, amino-silano, mercapto silano, o una combinación de los mismos).

15

Un enfoque particular para fabricar el promotor de la adherencia es hacer reaccionar al menos parcialmente un poliisocianato aromático con una funcionalidad mayor de 2 con un silano (por ejemplo, amino-silano (tal como un silano funcional amino secundario), silano mercapto, o una combinación de los mismos) en el que el silano incluye una pluralidad de grupos alcoxi unidos al átomo de silicio (por ejemplo, dos o tres grupos metoxi unidos al átomo de silicio, dos o tres grupos etoxi unidos al átomo de silicio, una combinación de los mismos o similar).

20

El prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % en general, es el producto de reacción de un poliol con una funcionalidad mayor de aproximadamente 2 y un peso molecular ( $M_n$ ) mayor de 300 y un isocianato, y más específicamente un poliisocianato aromático. El segundo prepolímero en la presente invención en general será un prepolímero de isocianato y especialmente un producto de reacción de un isocianato y un poliol. En un aspecto específico, el isocianato preferente será un diisocianato, tal como uno con una funcionalidad de al menos 2 (por ejemplo, un diisocianato trifuncional). Por ejemplo, el diisocianato puede ser un diisocianato aromático, tal como un seleccionado de TDI, MDI o una combinación de los mismos. Un diisocianato específico preferente incluye MDI o un prepolímero del mismo, tal como uno que incluye aproximadamente 97 % de diisocianato de 4,4'-difenil-metano y 3 % de diisocianato de 2,4'-difenil-metano. Un ejemplo disponible en el mercado de tal isocianato es Isonate® M125 MDI, disponible a través de The Dow Chemical Company. Aunque se pueden seleccionar otros polioles, uno particularmente preferente será un triol, y especialmente uno con un índice de hidroxilo de al menos aproximadamente 200. Un ejemplo de tal poliol está disponible de The Dow Chemical Company, bajo la denominación VORANOL™ CP260.

25

30

35

Por lo general, el promotor de la adherencia se empleará en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso de la composición total, y más específicamente 1 a 10 % en peso, y aún más específicamente 2 a 7 % en de peso. El experto en la técnica apreciará, especialmente con respecto a las cantidades de los promotores de la adherencia empleadas en la presente invención, que se pueden emplear cantidades mayores o menores. Por ejemplo, un promotor de la adherencia que no emplea disolvente alguno se puede emplear en una cantidad menor que un promotor de la adherencia que emplea un disolvente.

40

La imprimación base, a su vez, por lo general se empleará en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 % en peso de la composición total, más específicamente 40 a 80 % en peso, y aún más específicamente 55 a 65 % en peso.

45

El prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % a su vez, por lo general se empleará en una cantidad de 10 a 60 % en peso de la composición total, más específicamente 20 a 50 % en peso, y aún más específicamente 30 a 40 % en peso.

En general, el promotor de la adherencia está presente en una relación en peso de 1:100 a 2:1 (y más específicamente 2:35 a 7:25) partes de promotor de la adherencia a prepolímero de isocianato alifático. Cuando se emplea, el prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % está presente en una

50

relación en peso de 1:140 a 1:1 (y más específicamente 2:55 a 7:45) partes de promotor de la adherencia a prepolímero de isocianato funcional.

Una composición preferente particular incluye la imprimación base, el promotor de la adherencia, el prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 %, un agente estabilizante y un ácido. Más específicamente, el agente estabilizante incluirá malonato de dietilo, el ácido incluirá ácido fosfórico, o ambos. Por ejemplo, la imprimación base puede estar presente en una cantidad de 50 a 65 % en peso y más específicamente 55 a 60 % en peso (por ejemplo, aproximadamente 57,9 % en peso). El promotor de la adherencia estará presente en una cantidad de 2 a 7 % en peso, y más específicamente de 4 a 6 % en peso (por ejemplo, aproximadamente 5,2 % en peso). El prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % estará presente en una cantidad de 30 a 40 % en peso, y más específicamente 33 a 38 % en peso (por ejemplo, aproximadamente 36,6 % en peso). La composición también puede incluir 0,1 a 0,5 % en peso de malonato de dietilo (por ejemplo, aproximadamente 0,25 %) y 0,01 a 0,05 % en peso de ácido fosfórico (por ejemplo, aproximadamente 0,03 % en peso).

Las composiciones de imprimación en la presente invención se pueden emplear en cualquiera de una serie de aplicaciones. Un enfoque particular es aplicar la composición de imprimación (por ejemplo, como una composición de una parte), usando las técnicas descritas, a un sustrato para su uso en un parabrisas de vehículos automotores, iluminación trasera, ventanilla lateral, techo solar, ventana arquitectónica, lucernario, ojo de buey, apertura de puertas, vitrina, lente u otras formas. Otra aplicación útil es para la impresión de etiquetas, envases, recipientes (por ejemplo, botellas de bebidas), u otras formas. Una aplicación preferente es el uso de las composiciones de imprimación en la presente invención para hacer ensamblajes de paneles sustancialmente transparentes. Los ensamblajes en la presente invención se pueden adaptar para el montaje temporal o permanente a una estructura. Los ensamblajes se pueden adaptar para abrir, cerrar, o trasladar de otra forma, por ejemplo, por deslizamiento, mediante articulación, giro, doblado, o cualquier combinación de los mismos. Los ensamblajes de ese modo se pueden emplear en una o más aplicaciones tales como las luces traseras de los vehículos automotores, ventanillas laterales, techos solares, ventanas arquitectónicas, lucernarios, ojos de buey, aperturas de puertas, vitrinas, u otras formas. Las composiciones y los métodos en la presente invención también son particularmente útiles cuando se emplean en combinación con los sistemas de adhesivos pre-aplicados, sobre un sustrato imprimado electrostáticamente (es decir, un sustrato e-revestido), un sustrato pintado o cualquier combinación de los mismos.

Por lo general, los sustratos serán sustancialmente planos o conformados, por ejemplo, definiendo una superficie curva. En general, los sustratos serán paneles que son transparentes a través de al menos una superficie, y especialmente a través de ambas superficies opuestas, sobre al menos 25 % del área de la superficie, y más específicamente, en al menos la mayoría (por ejemplo, al menos 60 %, 75 % o incluso el 90 % del área de la superficie). Los sustratos en la presente invención por lo general se hacen a partir de un material sustancialmente amorfo, y especialmente a partir de un material cerámico amorfo (tal como vidrio), un plástico o una combinación de los mismos. Sin limitación, ejemplos de materiales sustrato adecuados incluyen poli(met)acrilatos, policarbonatos, vinilos (por ejemplo, poli cloruros de vinilo), poliésteres (por ejemplo, poliésteres orientados), poliimidaz, poliolefinas, poliamidas, vidrio, cualquier combinación de los mismos (por ejemplo, un vidrio laminado), o similares. En un ejemplo particular, los sustratos incluyen o incluso consisten esencialmente en un material seleccionado de vidrio, poli(met)acrilatos, policarbonatos o cualquier combinación de los mismos. Los sustratos pueden tener una capa de laminado, una capa de color o cualquier combinación de las mismas. Los sustratos también pueden ser un plástico moldeado por inyección de reacción. Los ensamblajes que incluyen piezas moldeadas por inyección de reacción que encapsulan un panel, tales como un panel sustancialmente transparente, se pueden unir según las enseñanzas en la presente invención. Un ejemplo de un posible enfoque para la fabricación de paneles de encapsulado se describe en la Solicitud de Patente de los EE.UU. de Número de Serie 60/870.643 (titulada: "ENCAPSULATED PANEL ASSEMBLIES AND METHODS FOR MAKING SAME"). Las composiciones en la presente invención también se pueden emplear para unir una superficie de un montaje de carrocería.

A pesar de que algunas aplicaciones pueden requerir el revestimiento de sustancialmente toda una superficie de un sustrato con la composición en la presente invención, normalmente las composiciones se aplicarán a los sustratos de forma selectiva, según un patrón predeterminado (por ejemplo, sustancialmente a lo largo de una porción del borde del sustrato, en la periferia del sustrato, u otra forma). Por ejemplo, un enfoque es aplicar la composición desde el borde hacia el interior de la parte central del sustrato en una anchura de 2, 5, 8 o incluso 12 cm o más. También es posible que la composición se pueda aplicar definiendo una o más líneas, curvas, puntos, u otras configuraciones geométricas que comprenden segmentos de altura, anchura, longitud u otra dimensión constante o variable.

Se puede aplicar cualquiera de una variedad patrones descritos en la técnica. La composición de imprimación se puede aplicar a un sustrato (por ejemplo, vidrio o plástico revestido) usando cualquier medio descrito en la técnica, tal como el uso de una brocha, rodillo, rociado sobre la superficie, impresión por chorro de tinta, serigrafía, etc. Se puede aplicar usando dispositivos de aplicación por robot descritos en la técnica (por ejemplo, con al menos dos ejes de movimiento). Después de la aplicación de la composición a la superficie del sustrato, ésta se expone a las condiciones de polimerización.

Los sustratos en la presente invención incluirán al menos una superficie sobre la cual se aplica la composición. La superficie se puede tratar opcionalmente para mejorar la resistencia de la unión de la composición sobre el sustrato, por ejemplo mediante una imprimación, una pulverización por llama, un tratamiento de corona, un tratamiento de plasma, o algún otro tratamiento de superficie. Sin embargo, en un ejemplo específico, la superficie externa está sustancialmente libre de cualquier tratamiento superficial. En consecuencia, por aplicación, la composición está en contacto directo íntimo con el sustrato, y especialmente en ausencia substancial de cualquier capa interfaz intermedia. Por supuesto, después de aplicar la composición al sustrato también es posible aplicar una capa adicional (por ejemplo, una silicona, un acrílico, un poliuretano, u otra forma para realizar una capa sobre-protectora) sobre algo o la totalidad de uno o de ambos de la composición y del sustrato. También es posible que la composición en la presente invención se pueda emplear sobre, por debajo y/o al lado de una frita mineral u orgánica (por ejemplo, una frita del tipo mostrada en el Documento de Patente de Número EP-A-7904539 (prioridad 20 de Junio de 2005)), por Baikerikar et al.

Cuando se aplica, la composición en la presente invención en general tendrá un espesor de hasta 250 micrómetros o más. Lo más común será menor de 150 micrómetros menor de 100 micrómetros o incluso menor de 50 micrómetros (por ejemplo, 10 a 30 micrómetros o menos).

Ejemplos de adhesivos y sellantes adecuados para su uso en combinación con las composiciones de imprimación en la presente invención incluyen, sin limitación, composiciones de uretanos de un componente o de dos componentes, que a su vez pueden ser curables por humedad. Uretanos particularmente preferentes se basan en MDI, HMDI, o en una combinación de los mismos. Ejemplos de adhesivos disponibles en el mercado incluyen, sin limitación, los que están disponibles de The Dow Chemical Company bajo la denominación BETASEAL™ tal como uno o más de números de grado 1759, 1841, 1843, 1965, 2002, ó 2002 LVRP.

La invención también contempla kits que incluyen una composición de adhesivo o sellante y una o más composiciones de imprimación. Por ejemplo, un kit puede incluir una o más composiciones de imprimación, según la presente invención, con o sin la composición de adhesivo o sellante (por ejemplo, un uretano de un componente o un adhesivo de uretano de dos componentes). También puede incluir uno o más limpiadores, aplicadores, cintas, herramientas o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones en la presente invención se pueden proporcionar en un cartucho, un paquete de papel de aluminio o en ambos.

Las composiciones en la presente invención proporcionan, por lo general, un revestimiento resistente a la abrasión y duro. También se espera que las composiciones exhiban un excelente comportamiento de adherencia y de resistencia a la intemperie. Los materiales de imprimación resultantes recién preparados según las enseñanzas en la presente invención también se espera que tengan buena estabilidad de almacenamiento.

Las composiciones resultantes tienen i) un contenido en sólidos en el intervalo de 30 a 50 %, y más específicamente 37 a 43 % (por ejemplo, aproximadamente 40,4 %) (medido según la norma ISO 3251); ii) un contenido de isocianato de 1 a 7 %, y más específicamente 3,0 a 3,6 % (por ejemplo, aproximadamente 3,26 %) (medido según la norma ISO 11909); iii) una densidad de 0,92 a 0,95 y más específicamente 0,934 a 0,944 g/cm<sup>3</sup> (por ejemplo, aproximadamente 0,939 g/cm<sup>3</sup>) (medido según la norma ISO 2811); iv) un contenido de silano (por ejemplo, trimetoxisilano) de 1 a 5 %, más específicamente 2,4 a 3,0 % (y aún más específicamente, cuando se emplea un grupo trimetoxisilano, estará presente en una cantidad de aproximadamente 2,71 %) (medido según la norma ASTM D6843-02, ASTM D6844-02, o ambas); ó v) cualquier combinación de i) a iv).

Las muestras resultantes demuestran 100 % de fallo cohesivo después de envejecer 7 días a temperatura ambiente, más preferentemente, también después de envejecer 7 días adicionales sometidas a inmersión en agua; aún más preferentemente, también después de envejecer 7 días adicionales a 90° C; aún más preferentemente, también después de 7 días adicionales en ciclos de emplasto. También es posible que las composiciones en la presente invención muestren 100 % de fallo cohesivo después aún incluso de 14 días adicionales en ciclos en emplasto.

En general, para los ciclos en emplasto, las muestras se almacenan directamente en una cámara climática a 70 °C, 100 % de humedad relativa, durante 7 días, o envueltas en tejido de algodón, humedecido con suficiente agua y selladas en una bolsa de polietileno para seguidamente colocarlas en un horno a 70 °C durante 7 días. A continuación, las muestras se colocan en un congelador durante 16 horas a -20 °C, después de lo cual la muestra se deja reposar a temperatura ambiente durante 2 horas. El ciclo se repite varias veces, después de lo cual se extraen las muestras de la bolsa y se las someten al ensayo rápido de adherencia con cuchillo. De manera deseable, no hay formación de ampollas en la capa de imprimación y el fallo es de tipo cohesivo en la capa de sellante.

La invención incluye dentro de su alcance las siguientes realizaciones específicas: -

Realización # 1 :- Un método para unir un primer sustrato a un segundo sustrato, que comprende las etapas de:

aplicar a uno o ambos de los sustratos una composición de imprimación que incluye un promotor de la adherencia, que es un aducto preparado por la reacción de al menos un compuesto de poliisocianato aromático, con un resto que contiene un "hidrógeno activo" de un silano organofuncional, un prepolímero derivado de la reacción de al menos un poliisocianato alifático y un polioliol, y está al menos parcialmente



reaccionado con un resto de contiene hidrógeno activo de un silano organofuncional; y opcionalmente, un disolvente;

aplicar un adhesivo en al menos uno de los sustratos y

ensamblar los dos sustratos.

5 Realización # 2 :- El método de la Realización # 1, en donde el al menos único compuesto de poliisocianato aromático incluye un tiofosfato, un fosfato, un resto de tiofosfano o cualquier combinación de los mismos.

Realización # 3 :- El método de la Realización # 1, en donde el al menos único poliisocianato aromático es trifuncional.

10 Realización # 4 :- El método de la Realización # 2, en donde el al menos único poliisocianato aromático incluye tri (isocianatofenil) tiofosfato.

Realización # 5 :- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 4, en donde la composición de imprimación incluye al menos un prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % que es el producto de reacción de un poliol con una funcionalidad mayor de 2 y un peso molecular ( $M_n$ ) mayor de 300 y un poliisocianato aromático;

15 Realización # 6 :- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 5, en donde el silano organofuncional incluye al menos dos o tres grupos metoxi, grupos etoxi, o ambos unidos entre sí por al menos un átomo de silicio.

Realización # 7 :- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 6, en donde el grupo organofuncional es un grupo mercapto, un grupo amino, o una combinación de los mismos.

20 Realización # 8 :- El método de la Realización # 7, en donde aproximadamente 1 mol del poliisocianato se hace reaccionar con 1 a 3 moles de amino-silano, mercapto-silano, o una combinación de los mismos, siempre que la relación molar de grupos de hidrógeno activo a grupos de isocianato sea menor de 1,0.

Realización # 9 :- El método de la Realización # 5, en donde al menos un prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % es un producto de reacción de un triol y un diisocianato que incluye MDI.

25 Realización # 10 :- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 9, en donde la composición de imprimación incluye además malonato de dietilo.

Realización # 11 :- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 10, en donde la composición de imprimación incluye además un ácido.

Realización # 12 :- El método de la Realización # 11, en donde el ácido es ácido fosfórico.

30 Realización # 13:- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 12, en donde la imprimación incluye una resina formadora de película.

Realización # 14:- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 13, en donde

i) el aducto está presente en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso;

ii) el prepolímero alifático está presente en una cantidad de 10 a 50 % en peso;

35 iii) el prepolímero de isocianato aromático funcional con un contenido de isocianato mayor de aproximadamente 1 % estará presente en una cantidad de 20 a 70 % en peso; el disolvente está presente en una cantidad de 40 a 80 % en peso;

iv) el malonato de dietilo está presente en una cantidad de 0,1 a 0,5 % en peso;

v) el ácido está presente en una cantidad de 0,01 a 0,05 % en peso; o

vi) cualquier combinación de i) a vi).

40 Realización # 15:- El método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 14, en donde la composición de imprimación incluye al menos un formador de película, un pigmento o un catalizador, o una combinación de los mismos.

Realización # 16:- Un ensamblaje preparado según el método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 15.

45 Realización # 17:- Un ensamblaje preparado según el método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 16, en donde los sustratos se seleccionan de vidrio, esmalte, poliuretano curado, materiales de encapsulación de vidrio,

e-revestimiento, revestimientos galvanizados de zinc, aluminio, aceros, pinturas, plásticos, vitrificados orgánicos revestidos duros, o cualquier combinación de los mismos.

Realización # 18:- Un kit para usar en el método de cualquiera de las Realizaciones # 1 a # 16, que comprende una composición de imprimación y al menos un adhesivo.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran las enseñanzas en la presente invención. Se cree que son posibles resultados similares para las composiciones en las que las cantidades de los ingredientes varían dentro de aproximadamente 10 ó incluso aproximadamente 25 % de las cantidades indicadas. De ese modo, los ejemplos también enseñan un intervalo de concentraciones que caerían dentro de esa variación.

### Ejemplos

- 10 Se prepara una composición de imprimación ejemplo haciendo reaccionar: a) aproximadamente 57,9 % en peso BETAPRIME™ 5500; b) aproximadamente 36,6 % en peso del producto de reacción de VORANOL™ CP260 y un diisocianato aromático (por ejemplo, Isonate® M125 MDI); c) aproximadamente 5,2 % en peso del producto de reacción de Demodur® RFE y Silquest® A1170; aproximadamente 0,25 % en peso de malonato de dietilo; y aproximadamente 0,03 % en peso de ácido fosfórico.
- 15 Se proporcionan varios parabrisas comerciales de diferentes fabricantes, con una frita cerámica aplicada a los mismos. Se aplica Betaclean™ 3300 (disponible de The Dow Chemical Company) para limpiar los parabrisas, y se deja evaporar durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 23 °C y aproximadamente 50 % de humedad relativa. Se aplica la composición de imprimación ejemplo y después de un tiempo abierto de aproximadamente 15 minutos, se aplica un cordón de adhesivo (Betaseal™ 1965 (disponible de The Dow Chemical Company)) y las muestras están preparadas para el ensayo de pelado tal como se describe en la presente invención. Después de siete días de envejecimiento a temperatura ambiente se espera que las muestras exhiban al menos 75 % de fallo cohesivo, y más específicamente al menos 100 % de fallo cohesivo para cada una. Al menos también se espera que una mayoría de las muestras sea capaz de soportar con un 100 % de fallo cohesivo después de ciclos en emplaste durante 7 días adicionales.
- 20
- 25 La composición de imprimación ejemplo se analiza por la tensión de pelado en las muestras usando un sustrato de poliuretano de moldeo por inyección de reacción como el que se puede encontrar en un ensamblaje de ventanas encapsuladas. Para efectos de comparación, el promotor de la adherencia en la presente invención se mezcla con las imprimaciones disponibles en el mercado (indicadas como Imprimación 1 e Imprimación 2) de diferentes fabricantes, y se emplea con sellantes disponibles en el mercado (indicados como Adhesivo 1, Adhesivo 2, y Adhesivo 3). Primero los sustratos se limpian con Betaclean™ 3900. Se aplica la imprimación y se deja evaporar durante 15 minutos a 23 °C y 50 % de humedad relativa, antes de aplicar el sellante. A continuación se ensayan las muestras. Se espera que las muestras exhiban los resultados de la siguiente Tabla. BM 7120 se refiere a Betamate™ 7120, disponible de The Dow Chemical Company, BM 2700 se refiere a Betamate™ 2700, disponible de The Dow Chemical Company, BS X 1502 se refiere a Betaseal™ X1502, disponible de The Dow Chemical Company, BP 5504 se refiere a Betaprime™ 5504 modificado según las enseñanzas en la presente invención. Se espera que el Betaprime™ 5504 modificado según las enseñanzas en la presente invención (BP 5504) permita a la imprimación lograr el 100 % de fallo cohesivo cuando se une a los sellantes disponibles en el mercado de un fabricante diferente a The Dow Chemical Company, cuando se envejece 7 días a temperatura ambiente, 7 días adicionales en inmersión en agua (a 23 °C), 7 días adicionales a 90 °C, y 7 días adicionales en ciclos de emplaste.
- 30
- 35
- 40 La Tabla 1 que sigue ilustra los resultados esperados cuando se emplean las imprimaciones sin modificar disponibles en el mercado (Imprimación 1 e Imprimación 2) de un fabricante diferente a The Dow Chemical Company.

Tabla 1: Resultados Esperados.

Limpiador	Imprimación	Adhesivo	7d. TA	+7d. H2O	+7d. 90 °C	+7d. Empl.
BC 3900	BP 5504	Adhesivo 1	5	5	5	5
BC 3900	BP 5504	Adhesivo 2	5	5	5	5
BC 3900	BP 5504	Adhesivo 3	5	5	5	5
BC 3900	BP 5504	BS X 1502	5	4 – 5a	5	4 – 5a
BC 3900	BP 5504	BM 7120	5	5	5	5
BC 3900	BP 5504	BM 2700	5	5	5	5
BC 3900	Imprimación 1	BS X 1502	1 - a	1 – a	1 – a	1 a
BC 3900	Imprimación 1	BM 7120	1 - a	1 – a	3 a	1 a
BC 3900	Imprimación 1	BM 2700	1b	2 – a	3 a	1 – 2a

Limpiador	Imprimación	Adhesivo	7d. TA	+7d. H2O	+7d. 90 °C	+7d. Empl.
BC 3900	Imprimación 1	Adhesivo 1	5	3 – 4a	4 – 5b	5
BC 3900	Imprimación 1	Adhesivo 2	5	3 – 4ab	5	4 – 5a
BC 3900	Imprimación 1	Adhesivo 3	5	2a	3b	3b
BC 3900	Imprimación 2	BS X 1502	2 – 3a	2 – 3a	1 a	1 - a
BC 3900	Imprimación 2	BM 7120	2 - 3a	2 – 3a	2 – a	1 – a
BC 3900	Imprimación 2	BM 2700	2 – a	2 – 3a	2 – a	1 – a

La composición de imprimación ejemplo se compara con otros sistemas adhesivos disponibles en el mercado (por ejemplo, Betaseal™ 2002 y 2002 LVRP) para su comportamiento y se espera que exhiba 100 % de fallo cohesivo después de 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente (50 % de humedad relativa), siete días adicionales sometida a inmersión en agua (a 23 °C), 7 días adicionales a 90 °C, y 7 días adicionales en ciclos de emplaste.

- 5 Para el análisis del comportamiento de las imprimaciones en la presente invención con los sistemas adhesivos pre-aplicados, se proporcionan sustratos de acero al cromo y se limpian con Betaclean™ 3350 (disponible de The Dow Chemical Company), y se dejan evaporar durante 2 minutos a aproximadamente 23 °C y aproximadamente 50 % de humedad relativa. A partir de entonces, los sustratos se impriman con Betaprime™ 1707 (disponible de The Dow Chemical Company). Después de un tiempo de evaporación de treinta minutos, se aplica un adhesivo pre-aplicado sobre el Betaprime™ 1707 (por ejemplo, un adhesivo tal como el adhesivo pre-aplicado HV3, disponible de The Dow Chemical Company). Luego las muestras se envejecen 10 semanas a 32 °C y aproximadamente 80 % de humedad relativa. Para el adhesivo pre-aplicado, entonces se aplica la composición de imprimación ejemplo, seguido por un cordón de Betaseal™ 1965 (disponible de The Dow Chemical Company). Las muestras se preparan y se someten al ensayo de pelado tal como se describe a continuación, y también se mide la resistencia al pelado con un medidor de tensión Zwick / Roell ZWART.PRO. Muestras que emplean la composición de imprimación ejemplo se espera que exhiban 100 % de fallo cohesivo después de 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente. También se espera que exhiban 100 % de fallo cohesivo después de 7 días adicionales de envejecimiento por ciclos en emplaste tal como se describe en la presente invención. También se espera que exhiban tensión al pelado de al menos aproximadamente 19 a aproximadamente 23 N/cm después de 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente. También se espera que exhiban resistencias al pelado de al menos aproximadamente 16 a aproximadamente 21 N/cm después de 7 días adicionales de envejecimiento en ciclos de emplaste tal como se describe en la presente invención. A modo de comparación, se sustituye una imprimación sin modificar disponible en el mercado (Betaprime™ 5404) por la composición de imprimación ejemplo. Se espera que exhiba resistencias al pelado después de 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente de aproximadamente 15 a aproximadamente 23 N/cm, y aproximadamente 11 a aproximadamente 19 después de 7 días adicionales de envejecimiento en ciclos de emplaste tal como se describe en la presente invención. Además, el adhesivo no modificado disponible en el mercado se espera que exhiba de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 % de fallo cohesivo después de 7 días de envejecimiento a temperatura ambiente, y cero % de fallo cohesivo después de 7 días adicionales de envejecimiento en ciclos de emplaste tal como se describe en la presente invención.
- 30 Se lleva a cabo un ensayo de adherencia por pelado, mediante el cual se aplica un cordón de adhesivo de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 mm de altura y aproximadamente 100 a aproximadamente 150 mm de largo sobre un sustrato imprimado (específicamente un vidrio flotado imprimado con las composiciones de imprimación resultantes en la presente invención usando un aplicador de fieltro) dentro de aproximadamente 3 minutos de la aplicación de la imprimación. El adhesivo se alisa a una altura de aproximadamente 4 a 6 mm con una espátula, y luego se envejece en una cámara climática durante aproximadamente 7 días a aproximadamente 23 °C y aproximadamente 50 % de humedad relativa. El ensamblaje se cura durante un tiempo determinado en las condiciones deseadas. A partir de entonces se arranca el cordón por pelado usando unos alicates de punta, agarrando y tirando del cordón mientras se gira en un ángulo de aproximadamente 90°. Entonces se corta el cordón curado con una cuchilla de afeitar a través de la superficie imprimada, con cortes a intervalos de aproximadamente 1 cm. Se examina el modo de fallo y se caracteriza la superficie de delaminación. Se estima el área del fallo cohesivo sobre la base del porcentaje del área total analizada. El grado de adherencia se evalúa como fallo adhesivo y/o fallo cohesivo. En el caso de fallo adhesivo, el cordón curado se puede separar de la superficie imprimada, mientras que en el fallo cohesivo, la separación se produce dentro del cordón del sellante como resultado de cortar y tirar. En la observación del modo de fallo, se señala sobre que porción del área de la superficie de interfaz se observa el modo de fallo. Se considera que ha ocurrido el fallo de la imprimación si la imprimación se delamina del sustrato (por ejemplo, vidrio) al que se aplica.

Las explicaciones e ilustraciones presentadas en la presente invención pretenden dar a conocer la invención, sus principios y su aplicación práctica a otros expertos en la técnica. Estos expertos en la técnica pueden adaptar y aplicar la invención en sus diversas formas, como puede ser la más adecuada a las exigencias de un uso particular. En consecuencia, las realizaciones específicas en la presente invención tal como se establecen no tienen la intención de ser exhaustivas ni limitativas de la invención. El alcance de la invención no debe, por tanto,

5 determinarse con referencia a la descripción anterior, sino que debe determinarse en relación con las reivindicaciones adjuntas, junto con todo el alcance de los equivalentes a los que tales reivindicaciones tienen derecho. Las referencias a un acrílico o (met)acrílico (o términos derivados, tales como "acrilato") contemplan metacrílicos y acrílicos (y sus correspondientes términos derivados). Los ingredientes mencionados en la presente invención pueden formar parte de la composición resultante. Sin embargo, también pueden formar parte de un aditivo para la composición resultante. Por ejemplo, es posible que el promotor de la adherencia sea un vehículo para la inclusión de un ingrediente en un aditivo para formar la composición resultante. A menos que se indique lo contrario, las referencias a "adhesivo" o "sellante" son intercambiables. Por lo tanto, la mención de un adhesivo de una determinada composición también incluye un sellante de tal composición.

10 Aunque por lo general se describe en la presente invención en el contexto del uso para una composición de imprimación de un solo paso, en la presente invención no están limitados los promotores de la adherencia. También se pueden emplear como parte de un sistema de imprimación que incluye múltiples componentes, y se pueden añadir a cualquiera o a todos los componentes. Por ejemplo, el promotor de la adherencia se podría incorporar a una composición de activador de uretano, a una composición de preparación de fritas, a una composición de imprimación de fritas, a una imprimación de PVC, a una imprimación de carrocería, o a otras formas, tales como a uno o más productos de The Dow Chemical Company que se han vendido bajo la denominación U-413, U-555, U-4000, U-401, U-402 o similares.

15 Las enseñanzas en la presente invención se pueden emplear adecuadamente en combinación con el Documento de Patente de número WO 2008/13411.

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un aditivo para una composición de imprimación que comprende el producto de reacción de i) un primer producto de reacción de al menos un isocianato que incluye un tiofosfato y un silano seleccionado de un amino-silano, un mercapto-silano, o una combinación de los mismos; y ii) un segundo producto de reacción que es un prepolímero funcional de isocianato con un contenido de isocianato mayor de 1 % formado por la reacción de un poliol con una funcionalidad mayor de 2 y un peso molecular ( $M_n$ ) mayor de 300 y un isocianato aromático.
2. El aditivo de la reivindicación 1, en donde el primer producto de reacción es un resultado de hacer reaccionar 1 mol del isocianato con 1 a 3 moles de amino-silano, mercapto-silano, o una combinación de los mismos.
- 10 3. El aditivo de la reivindicación 1 ó 2, en donde el primer producto de reacción es un resultado de hacer reaccionar aproximadamente 1 mol del isocianato con aproximadamente 2,3 moles de amino-silano, mercapto-silano, o una combinación de los mismos.
4. El aditivo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en donde el isocianato del primer producto de reacción incluye tris(p-isocianato-fenil)-tiofosfato.
- 15 5. Un método de mejorar el comportamiento de una composición de imprimación, que comprende la etapa de mezclar el aditivo de cualquiera de las reivindicaciones recedentes 1 a 4 con una composición de imprimación base para formar una composición de imprimación resultante.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el aditivo se mezcla en una cantidad de 1 a 20 partes en peso a 99 a 80 partes en peso de la composición de imprimación.
- 20 7. El método de la reivindicación 5 ó 6, en donde la imprimación incluye al menos un prepolímero derivado de la reacción de al menos un poliisocianato aromático y un poliol, y está al menos parcialmente reaccionado con un grupo amino de un aminosilano, en donde el aminosilano incluye una pluralidad de grupos alcoxi unidos al átomo de silicio.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5 a 7, que además comprende poner en contacto un sustrato con la composición de imprimación resultante.
- 25 9. Una composición preparada por la reacción del aditivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con al menos una composición de imprimación base que incluye un prepolímero derivado de la reacción de al menos un poliisocianato alifático y un poliol, y está al menos parcialmente reaccionado con un grupo amino de un aminosilano, en donde el aminosilano incluye una pluralidad de grupos alcoxi unidos al átomo de silicio.
- 30 10. La composición de la reivindicación 9, en donde el segundo producto de reacción es un producto de reacción de un triol y un diisocianato.
11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 10, en donde la composición de imprimación además comprende un ácido.
12. La composición de la reivindicación 11, en donde el ácido está presente en una cantidad menor de aproximadamente 0,2 % en peso de la composición de imprimación.
- 35 13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 12, en donde en la composición de imprimación, i) la imprimación base está presente en una cantidad de 50 % a 65 % en peso; ii) el promotor de la adherencia está presente en una cantidad de 2 a 7 % en peso; iii) el prepolímero de isocianato funcional con un contenido de isocianato mayor de 1 % estará presente en una cantidad de 30 a 40 % en peso; iv) el ácido está presente en una cantidad de 0,01 a 0,05 en peso.
- 40 14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 13, en donde la composición de imprimación incluye un formador de película, un colorante o una combinación de los mismos.
15. Un kit que comprende una composición de imprimación según una cualquiera de las Reivindicaciones 9 a 14 y al menos un adhesivo.