

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 052**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/80** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C09J 5/02** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04766376 .0**

96 Fecha de presentación: **30.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651698**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Composición de imprimación, libre de isocianatos, para vidrio y vitrocerámicas**

30 Prioridad:

**31.07.2003 EP 03017308**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**04.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**04.12.2012**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
ZUGERSTRASSE 50  
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**TEYSSEIRE, RAPHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 392 052 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

Composición de imprimación, libre de isocianatos, para vidrio y vitrocerámicas

**Campo técnico**

5 La invención se refiere a composiciones de imprimación, libres de isocianatos, para vidrio y vitrocerámicas, dirigidas a mejorar la adhesividad de un pegamento o material de sellado.

**Estado de la técnica**

10 Los pegamentos, revestimientos, materiales de sellado, revestimientos para suelos y otros sistemas se basan en aglutinantes reactivos. La adhesión de estos sistemas reactivos sobre diferentes sustratos es deficitaria en muchos casos. Por esta razón, se utilizan muchas veces en la técnica los llamados "imprimantes". Un imprimante forma un puente adhesivo entre el sustrato y el aglutinante aplicado. Igualmente, un imprimante es un sistema químicamente reactivo y se aplica sobre el sustrato.

15 Para lograr la adhesión entre el imprimante y el sustrato, el imprimante debe disponer de un periodo de tiempo determinado, que se denomina "tiempo de ventilación", para formar una película que reticule al menos parcialmente antes de poder aplicar el pegamento u otro sistema reactivo. Sin embargo, la aplicación de este sistema está limitada a lo que se denomina "tiempo abierto", un periodo durante el cual la adhesividad al imprimante se encuentra todavía garantizada. Al sobrepasar el tiempo abierto, ya no se garantiza la adhesividad al imprimante. Por consiguiente, el tiempo abierto se calcula en ensayos en los que se dejan pasar tiempos de diferente duración entre la aplicación del imprimante y del pegamento, y la adhesión de las uniones se determina después del endurecimiento del pegamento. De forma paradigmática, la adhesividad entre el imprimante y el pegamento u otro sistema reactivo se establece por medio de una reacción entre estos dos materiales. Con el fin de garantizar un procesamiento rápido y eficaz desde el punto de vista económico, en el marco de una aplicación técnica industrial, el tiempo de ventilación debe ser lo más corto posible. Esto significa que el establecimiento de la adhesión del imprimante con el sustrato debe producirse rápidamente, de manera que la aplicación de un pegamento u otro sistema reactivo pueda tener lugar lo antes posible. Aquí surge el problema, sin embargo, de que el proceso de fabricación se interrumpe, por ejemplo por incidencias técnicas, finales de turno, fines de semana, de forma que entre la aplicación del imprimante y la del pegamento u otro sistema reactivo puede transcurrir un periodo de tiempo que va desde algunas horas hasta días o, incluso, semanas. Este problema es especialmente complejo en el caso de aplicaciones industriales de etapas continuadas. Adicionalmente, en la industria automotriz se ha implantado la tendencia de llevar a cabo los procesos de pretratamiento fuera de la línea de producción industrial, en la planta del proveedor, de manera que entre la aplicación del imprimante en la planta del proveedor hasta la aplicación del pegamento en la sede de producción, puede transcurrir un tiempo abierto de hasta algunas semanas de duración.

Para garantizar también en estos casos una buena adhesividad, existe una fuerte demanda de imprimantes con tiempos abiertos prolongados.

35 El vidrio y la vitrocerámica son sustratos que tienen una enorme importancia en la técnica del ensamblaje, sobre todo en la fabricación de automóviles. Tradicionalmente, se utilizan en este campo imprimantes a base de isocianatos. Por una parte, los isocianatos son objeto de encendidas y constantes discusiones referidas a su toxicidad y, por otra parte, los isocianatos son sustancias reactivas. Reaccionan de forma especial con la humedad atmosférica, de modo que poco tiempo después de la aplicación de un imprimante de isocianato se reduce muy fuertemente el número de grupos isocianato libres. Por esta razón, los imprimantes basados en isocianato normales son adecuados, en general, para tiempos abiertos breves.

45 El documento US 4.963.614 describe un imprimante para vidrio que contiene un silano, un producto de reacción de un silano y un poliisocianato, un formador de película, así como hollín. El producto de reacción de silano-poliisocianato que se da a conocer en este documento no dispone, sin embargo, de un grupo isocianato-reactivo, de donde se deduce que exhibe malas propiedades adhesivas con un pegamento de poliuretano aplicado sobre él, en particular tras una aplicación en forma de cataplasma. No se ofrecen datos acerca del tiempo abierto de este imprimante.

El documento US 5.109.057 describe un imprimante fabricado a partir de un prepolímero de poliuretano portador de grupos isocianato y un silano, que porta grupos funcionales NCO-reactivos. Este imprimante se debe distinguir por una resistencia UV optimizada. No se ofrecen datos acerca del tiempo abierto de este imprimante.

50 El documento WO 02/059224 A1 describe un imprimante de dos componentes que comprende un componente endurecedor con un producto de adición formado por un alcoxisilano y un poliisocianato, con una funcionalidad NCO media de 2,5 hasta 5,0 y un contenido en isocianato de 8 hasta 27% en peso, y una resina de laca reactiva frente a

los grupos isocianato como segundo componente. Sin embargo, como alcoxisilano no se da a conocer ningún aminosilano primario.

Según el estado de la técnica no es posible hasta la fecha obtener un imprimante libre de isocianatos que tenga buena adhesividad sobre el vidrio y vitrocerámicas, con un tiempo abierto prolongado.

## 5 Descripción de la invención

Misión de esta invención es superar los inconvenientes y problemas descritos para los imprimantes para vidrio y poner a disposición un imprimante que tenga simultáneamente una buena adhesividad sobre vidrio y vitrocerámicas y un tiempo abierto prolongado. De forma inesperada, se ha encontrado que los inconvenientes del estado de la técnica se pueden solventar mediante la composición de imprimación de la invención según la reivindicación 1.

10 Al mismo tiempo, se garantiza también una buena adhesividad con tiempos de ventilación cortos o tiempos de espera cortos entre la aplicación del imprimante y del pegamento.

### Formas de realización de la invención

15 La presente invención se refiere a una composición de imprimación que comprende un compuesto **A1** que tiene grupos isocianato-reactivos. Para fabricar este compuesto **A1** se utilizan un poliisocianato **A**, que posee al menos tres grupos isocianato, así como al menos un silano **B** de la fórmula (I), así como un reticulante **C** con al menos tres grupos funcionales isocianato-reactivos.

En la presente memoria, el prefijo “poli” en “poliisocianato” y “poliol” designa moléculas que contienen formalmente dos o múltiples grupos funcionales correspondientes.

20 Con la expresión “grupos funcionales isocianato-reactivos” se dan a entender aquellos grupos funcionales químicos que a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 100°C reaccionan con un grupo isocianato alifático o aromático, eventualmente en presencia de un catalizador adecuado.

El poliisocianato **A** que se utiliza para la fabricación del compuesto **A1** posee al menos 3 grupos isocianato. En especial, hay presentes 3, 4, 5 o 6, preferentemente 3 o 4 grupos isocianato.

25 De forma ventajosa, estos poliisocianatos son poliisocianatos de bajo peso molecular, con un peso molecular menor que 2000 g/mol, en especial menor que 1000 g/mol. Preferentemente, el peso molecular se encuentra entre 400 y 900 g/mol.

30 Estos poliisocianatos de bajo peso molecular son, por una parte, aductos de diisocianato-poliol, que se fabrican haciendo reaccionar polioles de bajo peso molecular con diisocianatos, con un exceso de diisocianato, de manera que se genere una funcionalidad NCO de 3 o mayor. Ejemplos de estos aductos de diisocianato-poliol son los formados a partir de un poliol tal como los que se mencionan más adelante como reticulante **C**, y un diisocianato alifático o aromático. Se deben destacar en particular los aductos de trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita como poliol, y HDI, TDI o IPDI como diisocianato.

35 Por otra parte, se pueden citar los oligómeros o polímeros de bajo peso molecular de diisocianatos. En este caso, se trata, por ejemplo, de MDI polímero (4,4'-difenilmetano-diisocianato), disponible en el comercio por ejemplo como Voranate M-580 (Dow).

Son especialmente apropiados los polímeros de bajo peso molecular de los monómeros

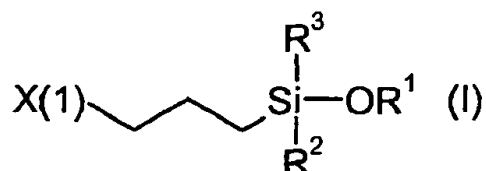
- HDI, disponible en el comercio, por ejemplo, como Desmodur N-3300 (Bayer), Desmodur N-3600 (Bayer), Luxate HT 2000 (Lyondell);  
o como Desmodur N-100 (Bayer), Luxate HDB 9000 (Lyondell);
- 40 – IPDI, disponible en el comercio, por ejemplo, como Desmodur Z 4470 (Bayer), Vestanat T 1890/100 (Hüls), Luxate IT 1070 (Lyondell);
- TDI, disponible en el comercio, por ejemplo, como Desmodur IL (Bayer);
- TDI/HDI.

45 De manera especial, se trata de biuret e isocianuratos, preferentemente de diisocianatos de bajo peso molecular. Diisocianatos adecuados para ello son, en particular, 2,4- y 2,6-toluiden-diisocianato (TDI), 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) así como sus isómeros posicionales, hexametilen-diisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-

5 hexameten-diiisocianato, tetrametoxibutano-1,4-diiisocianato, butano-1,4-diiisocianato, dicitlohexilmetano-diiisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diiisocianato, 1,12-dodecameten-diiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (= isoforon-diiisocianato o IPDI), así como los compuestos hidrogenados de los compuestos aromáticos mencionados. Evidentemente, para la fabricación de biuretés e isocianuratos también es posible usar mezclas de diisocianatos.

El poliisocianato **A** es, preferentemente, un isocianurato o un biurete de los monómeros seleccionados del grupo consistente en HDI, IPDI, TDI y sus mezclas. De forma especialmente preferida, se trata de un isocianurato de HDI.

El al menos un silano **B** usado para fabricar el compuesto **A1** tiene la fórmula (I).



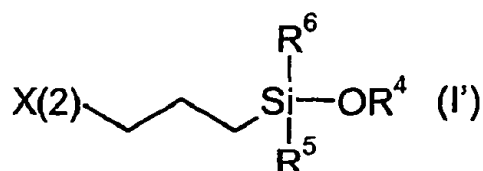
10 En la fórmula (I),  $\text{R}^1$  significa metilo o etilo. Además,  $\text{R}^2$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^1$ , y  $\text{R}^3$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$  u  $\text{OR}^1$ . X(1) significa un grupo isocianato-reactivo o un resto orgánico portador de un grupo isocianato-reactivo, y es un grupo amino primario o un resto orgánico que tiene al menos un grupo amino primario. Preferentemente, X(1) es  $\text{NH}_2$ .

15 Preferentemente,  $\text{R}^1$  significa metilo. Adicionalmente,  $\text{R}^3$  es preferentemente  $\text{OR}^1$  y, de forma todavía más preferida,  $\text{R}^3 = \text{R}^2 = \text{OR}^1$ .

Ejemplos de silanos **B** de la fórmula (I) apropiados son:

20 3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, 3-aminopropilmetil-dietoxisilano, 3-aminopropildimetil-metoxi-silano, 3-aminopropildimetil-etoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetil-dimetoxi-silano, N-aminoetil-3-aminopropilmetil-dimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetil-dietoxisilano. Se prefiere el 3-aminopropil-trimetoxisilano.

En una forma de realización de la invención, para fabricar el compuesto **A1** se utiliza, además del silano de fórmula (I) al menos un silano adicional, de fórmula (I'):



25 En la fórmula (I'),  $\text{R}^4$  significa metilo o etilo. Además,  $\text{R}^5$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$  u  $\text{OR}^4$ , y  $\text{R}^6$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^4$ . X(2) significa un grupo isocianato-reactivo o un resto orgánico portador de un grupo isocianato-reactivo, y es un grupo amino primario, un grupo mercapto o un grupo hidroxilo, o un resto orgánico que posee al menos un grupo amino primario, mercapto o hidroxilo. Preferentemente, X(2) significa SH o  $\text{NH}_2$ .

30 Preferentemente,  $\text{R}^4$  significa metilo. Además, preferentemente  $\text{R}^5$  es  $\text{OR}^4$  y, de forma todavía más preferida,  $\text{R}^6 = \text{R}^5 = \text{OR}^4$ .

Ejemplos de silanos **B** de fórmula (I') apropiados son:

35 3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-amino-propil-trietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-dimetoxisilano, 3-aminopropilmetil-dimetoxisilano, 3-aminopropilmetil-dietoxisilano, 3-aminopropildimetil-dimetoxisilano, 3-aminopropildimetil-dietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetil-dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetil-dietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetil-dimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropilmetil-dietoxi-silano;

3-mercaptopropil-trimetoxisilano, 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 3-mercaptopropil-metil-dimetoxisilano, mercaptopropilmetil-dietoxisilano.

Se prefieren 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano o 3-mercaptopropil-trimetoxisilano.

5 Cuando se utilizan múltiples silanos, estos se pueden usar en forma de mezcla o se pueden usar en distintos momentos de la fabricación de **A1**.

De manera especialmente preferida, se utilizan diferentes silanos **B**. De forma especialmente preferida, en la fabricación del compuesto **A1** se utilizan los dos silanos 3-aminopropil-trimetoxisilano y 3-mercaptopropil-trimetoxisilano.

10 El reticulante **C** utilizado para la fabricación del compuesto **A1** presenta al menos 3 grupos isocianato-reactivos. Estos grupos isocianato-reactivos pueden ser idénticos o diferentes entre sí, de manera independiente. Preferentemente, todos los grupos son idénticos. Los grupos isocianato-reactivos se seleccionan especialmente de grupos amino primarios (NH<sub>2</sub>), grupos amino secundarios (NH), grupos mercapto (SH) o grupos hidroxilo (OH). Se prefiere un grupo mercapto o hidroxilo.

15 Al menos, hay 3 grupos isocianato-reactivos presentes, pero pueden ser más, en especial 3, 4, 5 o 6. Preferentemente, son 3 o 4.

El reticulante **C** es, preferentemente, un poliol y, especialmente, un triol.

20 El reticulante **C** tiene, preferentemente, un peso molecular de 90 a 1000 g/mol, en especial 90 a 500 g/mol, preferentemente 120 a 150 g/mol. De manera conveniente, exhibe un peso equivalente de 30 a 350 g/eq, en especial 30 a 170 g/eq, preferentemente 30 a 65 g/eq, referido a los grupos funcionales isocianato-reactivos, lo que significa en el caso de un poliol el peso equivalente de OH.

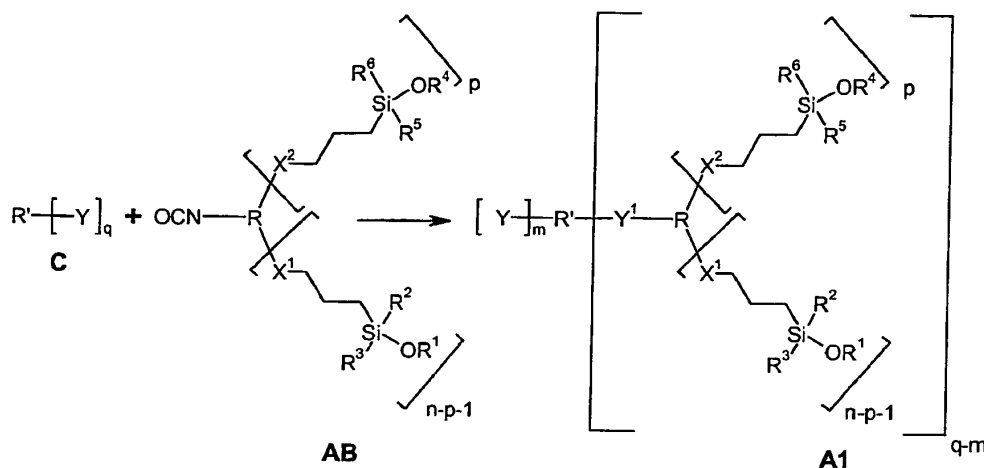
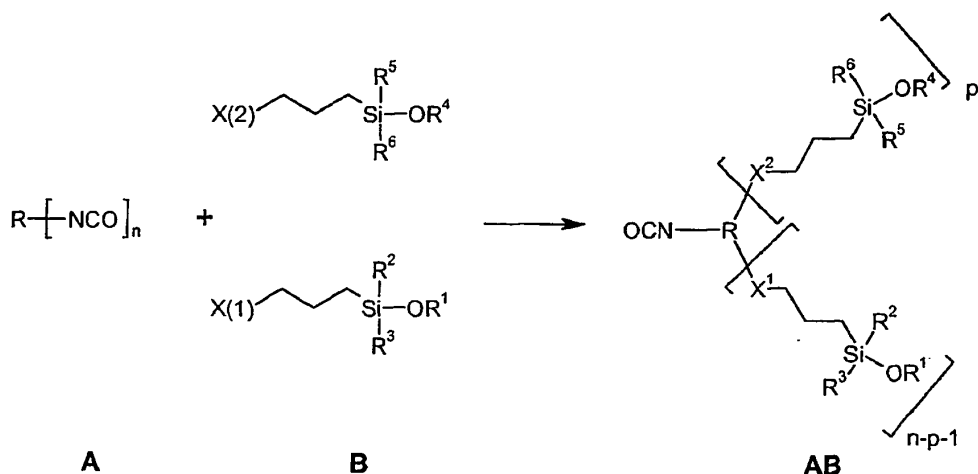
Los pesos moleculares o pesos equivalentes mayores resultan menos ventajosos, porque muchas veces dan lugar a malas propiedades de película, viscosidades altas o mala capacidad de almacenamiento.

25 Por ejemplo, el reticulante es pentaeritrita (= 2,2-bis-hidroximetil-1,3-propanodiol), dipentaeritrita (= 3-(3-hidroxi-2,2-bis-hidroximetil-propoxi)-2,2-bis-hidroximetil-propan-1-ol), glicerina (= 1,2,3-propanotriol), trimetilolpropano (= 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol), trimetiloletano (= 2-(hidroximetil)-2-metil-1,3-propanodiol), di(trimetilol-propano) (= 3-(3-hidroxi-2-hidroximetil-2-metil-propoxi)-2-hidroximetil-2-metilpropan-1-ol), diglicerina (= bis-(2,3-dihidroxiopropil)-éter), triglicerina (= 1,3-bis-(2,3-dihidroxi-propil)-2-propanol); tioglicerina (= 3-mercaptopropan-1,2-propanodiol), 2,3-dimercapto-1-propanol: trietanolamina (= tris-(2-hidroxietil)-amina), o triisopropanol-amina (= tris-(2-hidroxipropil)-amina).

Se prefiere especialmente trimetilolpropano como reticulante **C**.

30 El compuesto **A1** se puede fabricar de diferentes formas. De manera especial, el compuesto **A1** se obtiene por la reacción de un reticulante **C** con un producto intermedio **AB**, que se prepara previamente a partir de un poliisocianato **A** con al menos un silano **B** de fórmula (I) con un exceso estequiométrico de grupos isocianato del poliisocianato **A** con respecto a los grupos isocianato-reactivos del silano **B**.

35 Para comprender mejor esta forma de fabricación, el siguiente esquema de reacción ilustra de manera simplificada un caso preferido. No obstante, no constituye una representación ejemplar y no abarca todas las posibles variantes que pueden producirse, especialmente por el número diferente de miembros de la reacción y la estequiometría.



5 En este ejemplo, se representan 2 moléculas de **B**. El uso de símbolos diferentes para los restos debe ilustrar que los restos en la fórmula (I) pueden ser diferentes. X(1) y X(2) corresponden, por lo tanto, a los posibles restos según las fórmulas (I) y (I').

10 R significa el poliisocianato **A** tras la separación de todos los grupos isocianato. Y significa un grupo isocianato-reactivo del reticulante **C** y R', el reticulante **C** tras la separación de todos los grupos isocianato-reactivos. X<sup>1</sup> o X<sup>2</sup> o Y<sup>1</sup> significan, respectivamente, los grupos funcionales que se forman por la reacción de X(1) o X(2) o Y con isocianato, es decir, preferentemente un grupo urea, uretano o tiocarbamato.

Los índices n y q indican, respectivamente, el número de grupos isocianato del poliisocianato **A** o de los grupos isocianato-reactivos del reticulante **C**, y se corresponden con los valores ya descritos anteriormente.

15 Adicionalmente, p y n-p-1 indican, respectivamente, el número de grupos isocianato del poliisocianato **A** que se unen con silanos **B** de diferente tipo en la formación del producto intermedio **AB**. El índice p puede adoptar valores entre 0 y n-1. En los casos en que p=0 y p=n-1, solamente uno de los silanos **B** se une al poliisocianato **A**.

20 El producto intermedio **AB** puede contener uno o múltiples grupos isocianato que no han reaccionado. Se prefiere, sin embargo, que el producto intermedio **AB** tenga solamente un grupo isocianato libre. En el esquema de reacción anterior se representa este caso. Cuando en **AB** permanecen múltiples grupos isocianato libres, existe la tendencia a formar especies de mayor peso molecular y, por lo tanto, de viscosidad más alta.

Por último, el índice  $m$  indica el número de grupos funcionales isocianato-reactivos libres que tiene el compuesto **A1**. El índice  $m$  exhibe, en especial, los valores 1, 2, 3 o 4 y es dependiente de  $q$ , de manera que  $q-m \geq 2$ . Preferentemente, es 1 o 2. De forma especialmente preferida,  $m$  es 1.

5 El producto intermedio **AB** se puede fabricar con la intervención de al menos un silano **B**. Sin embargo, pueden intervenir también múltiples silanos **B**, en particular 2 o 3. Preferentemente, el producto intermedio **AB** se fabrica a partir de 2 silanos **B** diferentes. De forma todavía más preferida, estos dos silanos de fórmula (I) poseen diferentes grupos isocianato-reactivos X(1) y X(2).

10 En caso de utilizar múltiples silanos **B**, estos se pueden utilizar directamente como una mezcla en la fabricación, o se pueden añadir de manera sucesiva. Se ha demostrado que la adición inicial de un silano y la adición posterior, en una etapa ulterior, del otro o de otro silano al miembro de reacción, es especialmente adecuada.

15 El compuesto **A1** presenta al menos un grupo funcional isocianato-reactivo. Puede haber múltiples grupos de este tipo. De manera especial, existen 1, 2, 3 o 4 grupos, preferentemente 1 o 2 grupos de estas características y, de forma especialmente preferida, 1 grupo de este tipo. Los grupos isocianato-reactivos se seleccionan especialmente de grupos amino primarios (NH<sub>2</sub>), grupos amino secundarios (NH), grupos mercapto (SH) o grupos hidroxilo (OH). Se prefiere un grupo mercapto o hidroxilo (OH). Preferentemente, se trata de un grupo mercapto o hidroxilo. En el caso de que el compuesto **A1** contenga múltiples grupos de este tipo, estos pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

20 Por una parte, se desea que el compuesto esté reticulado por el reticulante **C**. Por otra parte, se desea que tanto la composición de imprimación como el compuesto **A1** carezcan esencialmente de grupos isocianato libres, es decir, que estén esencialmente exentos de NCO.

Estos dos factores se pueden controlar principalmente por las reacciones estequiométricas en la reacción del producto intermedio **AB** con el reticulante **C**. Por lo tanto, es especialmente necesario que los grupos isocianato-reactivos del reticulante estén en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del producto intermedio **AB**. Con este fin, la relación  $r$  se define del modo siguiente:

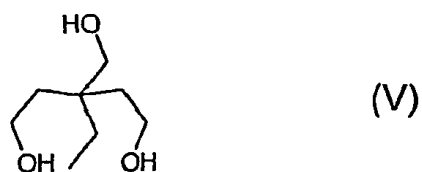
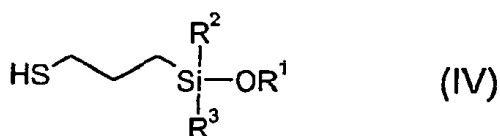
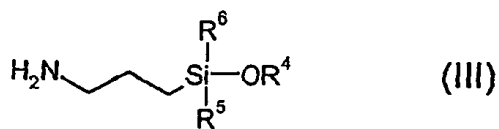
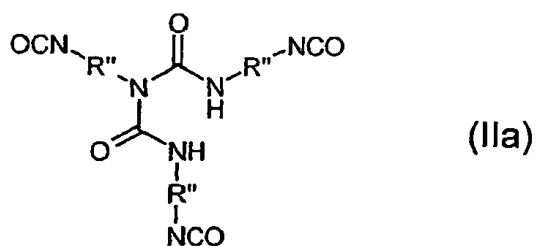
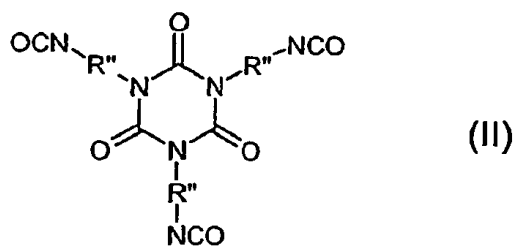
$$25 \quad r = \frac{\text{Grupos NCO-reactivos equivalentes (C)}}{\text{Grupos NCO equivalentes (A)} - \sum \text{grupos NCO-reactivos equivalentes (B)}}$$

30 La relación  $r$  exhibe valores  $>100\%$ . El límite superior representa el valor en el que se genera formalmente un aducto 1:1 entre el reticulante **C** y el producto intermedio **AB**, es decir, cuando el reticulante deja de tener una función de reticulación. Por consiguiente, el valor de  $r$  debe ser claramente menor que este límite superior, de modo que haya presente una fracción esencial de especies reticuladas. Cuando existen excesivas moléculas que han formado aductos 1:1, la resistencia del imprimante es manifiestamente peor. La fracción de aductos 1:1 no debería ser mayor que 20% con respecto a **A1**. El valor de  $r$  influye, por lo tanto, de manera muy importante sobre el número de grupos isocianato-reactivos libres del producto final **A1**.

35 El experto en la técnica sabe que, además del compuesto **A1**, se forman, por una parte, también productos que ya no presentan grupos isocianato-reactivos libres y, por otra parte, productos de reacción no conectados, es decir, aductos 1:1 del reticulante **C** y el producto intermedio **AB**. No obstante, se debe prestar atención a que la fracción de estos productos secundarios se mantenga lo más baja posible.

40 Para el caso especialmente preferido en el que el reticulante **C** es una molécula trifuncional, el producto intermedio **AB** contiene un grupo NCO libre, los valores de  $r$  se encuentran en el intervalo entre  $>100\%$  y  $<300\%$ ; en este documento, se seleccionan especialmente valores entre 105% y 200%, preferentemente valores de 105% hasta 150%, para obtener un imprimante resistente a cataplasmas.

Una forma de realización especialmente preferida de la composición de imprimación contiene un compuesto **A1**, el cual se prepara a partir de un isocianurato de fórmula (II) o un biurete de fórmula (IIa), dos silanos de las fórmulas (III) y (IV), así como trimetilolpropano (V).

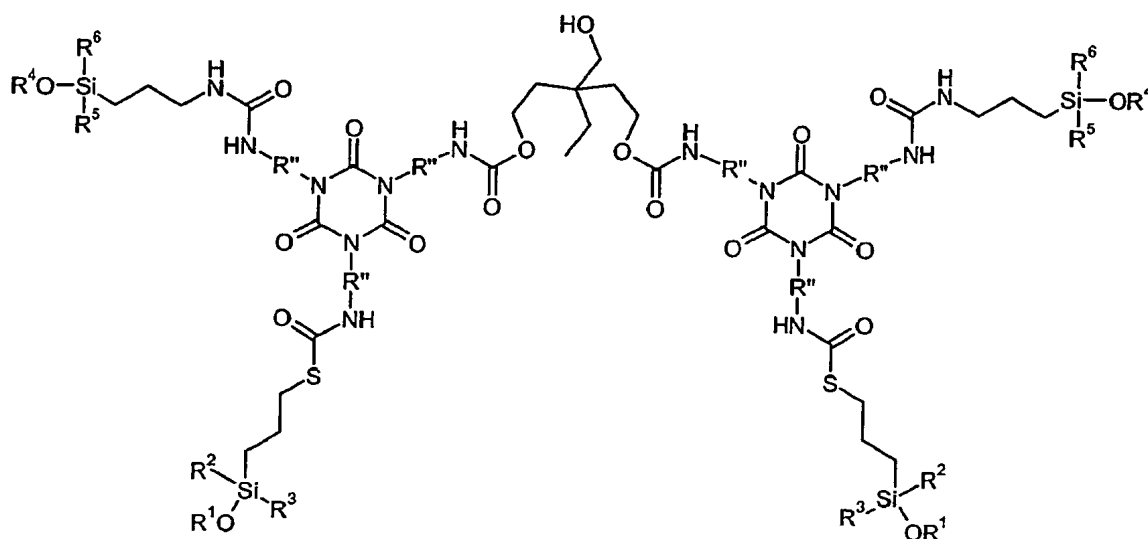


en donde los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  significan los restos ya anteriormente definidos.  $R''$  es un resto divalente y significa, en especial, un resto alquileo alifático, preferentemente el resto hexametileno.

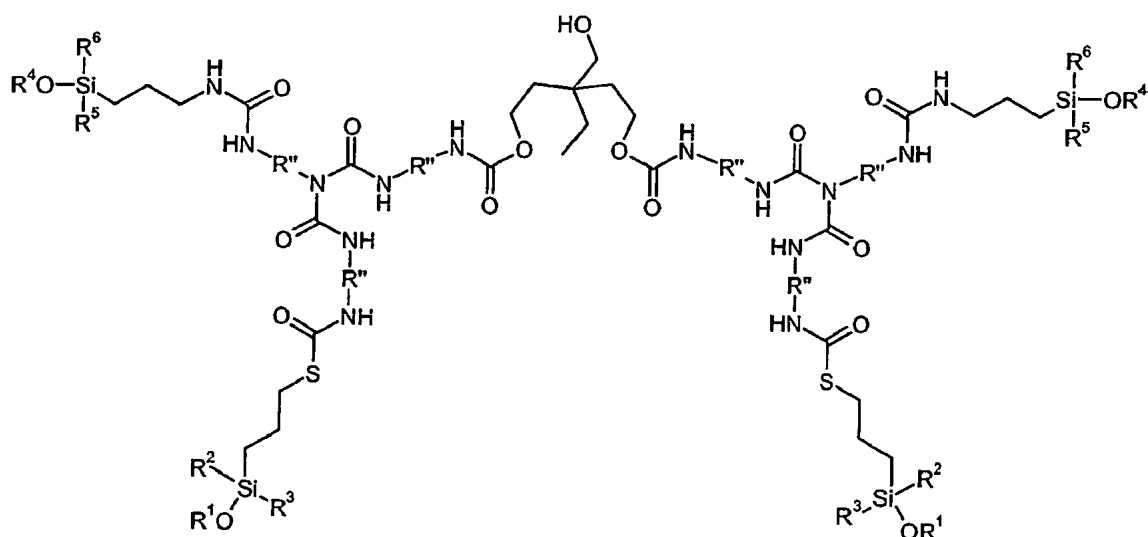
- 5 Preferentemente, el producto intermedio **AB** se produce en un procedimiento de dos etapas, en el que, en particular, en una primera etapa se utiliza el mercaptosilano y, en la segunda etapa, el aminosilano.

Los compuestos **A1** preparados de esta forma se pueden representar por las fórmulas (VI) y (VII).





(VI)



(VII)

- 5 El compuesto **A1** posee al menos un grupo funcional isocianato-reactivo. Puede haber múltiples grupos de este tipo. En especial, hay 1, 2, 3 o 4 grupos de este tipo, preferentemente 1 o 2 de ellos y, de forma especialmente preferida, hay 1. Los grupos isocianato-reactivos se seleccionan, en especial, de grupos amino primarios (NH<sub>2</sub>), grupos amino secundarios (NH), grupos mercapto (SH) o grupos hidroxilo (OH). Preferentemente, se trata de un grupo mercapto o hidroxilo. En caso de que el compuesto **A1** tenga varios grupos de este tipo, éstos pueden ser
- 10 idénticos o diferentes entre sí.

Para el experto en la técnica resulta evidente que, además del compuesto **A1**, se forman, por una parte, productos en los que ya no hay grupos isocianato-reactivos presentes, así como, por otra parte, productos de reacción no unidos por puentes, es decir, aductos 1:1 del reticulante **C** y el producto intermedio **AB**. Sin embargo, se debe atender al hecho de que la fracción de estos productos secundarios sea la menor posible.

- 15 La composición de imprimación comprende en una forma de realización, adicionalmente, al menos un disolvente **LM1** inerte frente a los isocianatos a temperatura ambiente. Este disolvente se utiliza preferentemente ya en la fabricación del compuesto **A1** o del producto intermedio **AB**, respectivamente. Si es necesario, el disolvente se

- 5 puede incorporar a la formulación de imprimación también después de la fabricación del compuesto **A1**. El disolvente es volátil y comprende, además de disolventes aromáticos tales como xileno, tolueno y mesitileno, especialmente ésteres, en particular acetatos así como acetonas. De manera especial, el disolvente se selecciona del grupo que comprende xileno, tolueno, acetona, hexano, heptano, octano, metil-etilcetona, metil-propilcetona, metil-isopropil-cetona, metil-butilcetona, dietil-cetona, diisopropil-cetona, acetato metílico, acetato etílico, acetato propílico, acetato butílico, acetato metoxietílico, acetato metoxipropílico y acetato de 2-(2-metoxi-etoxi)-etilo. Preferentemente, estos disolventes se usan mezclados.
- 10 Tras la preparación del compuesto **A1**, se pueden agregar al imprimante disolventes **LM2** adicionales. Estos disolventes también pueden ser reactivos frente a los isocianatos. En este caso, se trata preferentemente de disolventes ligeramente volátiles, con un punto de ebullición menor que 100°C. Son especialmente apropiados en este caso alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol y sec-butanol. Especialmente adecuado es isopropanol.
- Los disolventes se utilizan principalmente para la reducción de la viscosidad y para optimizar el comportamiento de ventilación.
- 15 Además, la composición de imprimación puede contener un promotor de adhesión **HV**. Estos promotores de la adhesión son, por ejemplo, titanatos, zirconatos o silanos. De manera especialmente conveniente, se trata de compuestos de organosilicio. Compuestos de organosilicio preferidos son, por una parte, los silanos **B** ya mencionados, así como 3-glicidiloxipropil-trialcoxisilanos, metacriloxipropil-trialcoxisilanos y vinil-trialcoxisilanos.
- 20 Los trialcoxisilanos son especialmente preferidos. Se ha demostrado que este promotor de la adhesión adicional es, de manera ventajosa, un trialcoxisilano con un grupo amino primario, en especial un trimetoxisilano con un grupo amino primario, o un trialcoxisilano con grupos vinilo.
- Adicionalmente, la composición de imprimación puede contener también un catalizador **KAT**, especialmente un catalizador de organoestaño. Estos catalizadores son habitualmente catalizadores de poliuretano. El catalizador organoestánnico se selecciona, preferentemente, del grupo que comprende dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, complejos de estaño-tioéster, tricloruro de mono-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño y carboxilato de dibutilestaño.
- 25 Adicionalmente, la composición de imprimación puede comprender al menos una carga **F** tal como, por ejemplo, ácidos silícicos, talco, gredas y hollín. El hollín es una carga especialmente preferida.
- 30 Además, se pueden usar aditivos habituales en la química de imprimación. Ejemplos no limitantes de ellos son estabilizadores de UV y térmicos, agentes de nivelación, formadores de película, agentes de tixotropía, así como desecantes químicos y físicos.
- Una forma de realización especialmente preferida de una composición de imprimación comprende, además del compuesto **A1**, al menos un disolvente **LM1**, al menos un promotor de adhesión **HV**, un catalizador **KAT** así como hollín como carga **F**.
- 35 La composición descrita se fabrica y conserva con exclusión de la humedad.
- La composición de imprimación es apropiada como imprimante para diferentes sustratos. Resulta especialmente adecuada para vidrio, vitrocerámicas, metales y aleaciones, así como para diversos materiales sintéticos. La composición de imprimación según la invención es especialmente apropiada para el vidrio y vitrocerámicas, en particular tal como se utilizan en la industria del automóvil.
- 40 Antes de la aplicación, puede ser conveniente tratar previamente el sustrato. Estos métodos de pretratamiento incluyen pretratamientos físicos y/o químicos, por ejemplo, esmerilado, tratamiento con chorro de arena, cepillado o similar, o mediante tratamiento con limpiadores, disolventes, promotores de adhesión o soluciones promotoras de la adhesión.
- 45 El imprimante se aplica sobre el sustrato usando una brocha, fieltro, paño o esponja. Esta aplicación se puede llevar a cabo de manera manual o automática, en especial mediante un robot. Adicionalmente, se pueden aplicar también múltiples capas de la composición de imprimación.
- 50 La composición de imprimación se utiliza convenientemente como imprimante para pegamentos, materiales de sellado o revestimientos de suelos, en especial pegamentos o selladores de poliuretano de un componente, que endurecen con la humedad, a base de poliuretanos o híbridos de poliuretano-silano. Campos de aplicación preferidos de estos imprimantes son aquellos en los que se deben unir entre sí componentes industriales

también ya fabricados. Se trata, en particular, de aplicaciones en las que el imprimante se utiliza sobre productos suministrados por proveedores.

5 La composición de imprimación según la invención se distingue por una excelente adhesión a vidrios y vitrocerámicas, que se mantiene intacta incluso bajo condiciones drásticas de esfuerzo tales como, por ejemplo, el ensayo de cataplasma (almacenamiento durante 7 días a 100% de humedad relativa a 70°C). Además, el imprimante se distingue por un prolongado tiempo abierto superior a un mes. Resulta, además, extraordinario que el imprimante según la invención pueda ser utilizado después de tiempos de ventilación breves de, típicamente, 30 segundos.

### Ejemplos

<u>Materias primas</u>	<u>Proveedor</u>
Metil-etilcetona ("MEK")	Scheller, Thommen
4-toluenosulfonil-isocianato ("TI")	Bayer
Desmodur N100 ("N100") (contenido en NCO 22%)	Bayer
3-aminopropil-trimetoxisilano (Silquest A-1110) ("Aminosilano")	Osi Crompton
N-butil-3-aminopropil-trimetoxisilano (Dynasilan A-1189) ("sec-Aminosilano")	Degussa-Hüls
3-mercaptopropil-trimetoxisilano (Silquest A-189) ("Mercaptosilano")	Osi Crompton
Vinil-trimetoxisilano (Silquest A-171) ("Vinilsilano")	Osi Crompton
Trimetilolpropano	BASF
Dilaurato de dibutilestaño	Rohm & Haas

10

### Composiciones de imprimación

Ejemplo de preparación de una composición de imprimación: **P-01**

15 En una primera etapa, se hacen reaccionar 161,8 g de Desmodur N100 en 54 g de una mezcla de disolventes de xileno y acetato de metoxipropilo 1:1 con 54,2 g de mercaptosilano en una atmósfera inerte durante 4 horas, a temperatura aumentada. El mercaptosilano se agrega lentamente.

20 En una etapa subsiguiente, al producto de la primera etapa del procedimiento se agregan gota a gota y lentamente 64 g de aminosilano en presencia de 5 g de agente desecante, así como 649,2 g de metil-etilcetona, bajo atmósfera inerte. Tras finalizar esta reacción, se agregan bajo agitación y lentamente 11,5 g de trimetilolpropano, a temperatura aumentada, hasta que no se pueda medir contenido de NCO alguno. Por último, se agregan también componentes adicionales tales como catalizador y vinilsilano.

Tabla 1. Composiciones de imprimación

		<b>P-01</b>	<b>P-02</b>	<b>P-03</b>	<b>P-04</b>	<b>P-05</b>	<b>P-06</b>	<b>P-07</b>	<b>Ref.</b>
<b>A</b>	N100	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18
<b>B</b>	Mercaptosilano	5,42	5,42	5,42	5,42	5,42	5,42	5,42	5,42
<b>B</b>	Aminosilano	6,40	6,40	6,40	4,00	8,00	6,40	6,40	6,40

<b>C</b>	Trimetilolpropano	1,15	1,05	1,30	1,75	0,75	1,15	2,63	
	Xileno/acetato de metoxi-propilo (1/1) (p/p)	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40
	Metil-etilcetona	64,92	65,02	64,77	66,72	63,72	64,42	62,94	65,57
	Desecante	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	DBTL	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Vinilsilano						0,50	0,50	0,50
	<i>r</i>	120%	109%	135%	112%	134%	120%	274%	0%

Tabla 1a. Composiciones de imprimación (continuación)

		<b>P-01</b>	<b>P-08</b>	<b>Ref.</b>	<b>Ref.-1</b>	<b>Ref.-2</b>	<b>Ref.-3</b>
<b>A</b>	N100	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18
<b>B</b>	Mercaptosilano	5,42		5,42	5,42		12,43
<b>B</b>	Aminosilano	6,40	11,35	6,40			
	Aminosilano secundario				8,40	14,90	
<b>C</b>	Trimetilolpropano	1,15	1,15		1,15	1,15	1,15
	Xileno/acetato de metoxi-propilo (1/1) (p/p)	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40
	Metil-etilcetona	64,92	65,02	65,57	65,02	65,02	65,02
	Desecante	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	DBTL	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Vinilsilano			0,50	0,50	0,50	0,50
	<i>r</i>	120%	120%	0%	120%	120%	120%

5 Los siguientes ejemplos **P-02** hasta **P-08** se prepararon de manera análoga, con las cantidades indicadas en la Tabla 1.

10 El Ejemplo de Referencia, **Ref.**, no tiene reticulante **C**. Los Ejemplos de Referencia **Ref. 1** o **Ref. 2** se corresponden con los Ejemplos **P-01** o **P-08**, respectivamente, en donde, no obstante, se ha sustituido el aminosilano primario en proporción molar con un aminosilano secundario. El Ejemplo de Referencia **Ref-3** se corresponde con los Ejemplos **P-01**, en los que el aminosilano primario ha sido sustituido en proporción molar con mercaptosilano y no comprende, por tanto, ningún aminosilano primario.

#### **Preparación del sustrato y aplicación del imprimante**

<u>Sustrato</u>	<u>Proveedor</u>
Vidrio flotado	Compañía Rocholl, Schönbrunn, Alemania
Vidrio con revestimiento	Compañía Rocholl, Schönbrunn, Alemania

cerámico a base de bismuto

Cerdec 14259

Los sustratos se limpiaron con una mezcla de isopropanol/agua (1/1 p/p). Tras un tiempo de espera de 5 minutos, se aplicó el imprimante. En el caso del vidrio, no se utilizó la cara de estaño para las adhesiones.

**5 Aplicación del pegamento y métodos de ensayo**

Después de un tiempo de espera *t*, especificado en la Tabla 2 tras la aplicación del imprimante, se aplicó sobre el imprimante un cordón de pegamento. En este caso, se trató de los pegamentos de poliuretano modificados con poliuretano o silano que se endurecen con la humedad, disponibles en el comercio a través de Sika Schweiz AG:

- 10 Sikaflex®-250 HMA-1 (“HMA-1”)
- Sikaflex®-250 DM-1 (“DM-1”)
- Sikaflex®-250 DM-2 (“DM-2”)
- Sikaflex®-555 (“SF-555”)

15 El pegamento se analizó tras un periodo de endurecimiento de 7 días en una cámara climática (“KL”) (23°C, 50% humedad relativa del aire), así como tras un almacenamiento subsiguiente en cataplasma (“CP”) de 7 días a 70°C y 100% de humedad relativa.

20 La adhesión del pegamento se comprobó mediante el “ensayo de desprendimiento”. En esta prueba, se realiza un corte inmediatamente al final de la superficie de pegado. El extremo seccionado del cordón se sujeta con unos alicates y se estira desde el sustrato. El procedimiento se efectúa desenrollando cuidadosamente el cordón sobre la punta de los alicates y situando una sección verticalmente con respecto a la dirección de estiramiento del cordón hasta el sustrato limpio. La velocidad de estiramiento del cordón se selecciona de manera que aproximadamente cada 3 segundos se debe realizar un corte. La extensión del ensayo debe ser de al menos 8 cm. Se evalúa la cantidad de pegamento que permanece en el sustrato tras la retirada del cordón (rotura de cohesión). La evaluación de las propiedades adhesivas se lleva a cabo determinando la parte cohesiva de la superficie adhesiva:

- 1 = >95% de rotura de cohesión
- 2 = 75 – 95% de rotura de cohesión
- 3 = 25 – 75% de rotura de cohesión
- 4 = < 25% de rotura de cohesión

30 Por medio de la adición de “FH” se indica que el pegamento exhibe una adhesión de película sobre el imprimante, de modo que se produce la rotura entre el imprimante y el pegamento. Por la adición de “P” se indica que el imprimante se desprende del sustrato y, por consiguiente, la adhesión del imprimante sobre el sustrato representa un punto débil. Los resultados experimentales con roturas de cohesión menores que 75% se consideran insuficientes.

**35 Resultados**

La Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de adhesión sobre vidrio de los Ejemplos **P-01** hasta **P-07**, así como del Ejemplo de Referencia **Ref.** con tiempos de espera abiertos cortos (1 minuto, 10 minutos) y largos (1 semana, 2 semanas, 1 mes) entre la aplicación del imprimante y del pegamento.

Tabla 2. Resultados de adhesión del imprimante con diferentes tiempos abiertos

	Tiempo abierto	1 min		10 min		1 sem		2 sem		1 mes	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
<b>Imprimante</b>	<b>Pegamento</b>										
<b>P-01</b>	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1

ES 2 392 052 T3

	Tiempo abierto	1 min		10 min		1 sem		2 sem		1 mes	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
<b>Imprimante</b>	<b>Pegamento</b>										
<b>P-01</b>	DM-1	1	1	1	1	1	1	3FH	1	2	1
<b>P-01</b>	DM-2	1	1	1	1-2	1	1	1	1	1-2	1
<b>P-01</b>	SF-555	1	1	1	1-2	1	1	1	1	1	1
<b>P-02</b>	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1
<b>P-02</b>	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1
<b>P-02</b>	DM-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1-2	1
<b>P-02</b>	SF-555	1	1	1	2P	1	1	1	1	1	1
<b>P-03</b>	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1
<b>P-03</b>	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
<b>P-03</b>	DM-2	1	1	1	1	1	1	1	2	1-2	1
<b>P-03</b>	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>P-04</b>	HMA-1	1	1	1	1	1	1	2	2	4	1
<b>P-04</b>	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1
<b>P-04</b>	DM-2	1	2-3P	1	1	1	1	1	1	2-3	1
<b>P-04</b>	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>P-05</b>	HMA-1	1	2TB	1	1	1	1	1	4P	4	1
<b>P-05</b>	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	4P	1-2	1
<b>P-05</b>	DM-2	4FH	4FH	1	4FH	1	1	1	4P	1-2	1
<b>P-05</b>	SF-555	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>P-06</b>	HMA-1	1	2	1	4	2	1	2	1	4	1
<b>P-06</b>	DM-1	1	2	1	2	1	1	1	1	3	1
<b>P-06</b>	DM-2	1	2	1	4	1	2	1	1	1	1
<b>P-06</b>	SF-555	1	1	1	1	1	4	1	1	1	4
<b>P-07</b>	HMA-1	3	4	3	4	1	1	1	3-4	1	4

	Tiempo abierto	1 min		10 min		1 sem		2 sem		1 mes	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
<b>Imprimante</b>	<b>Pegamento</b>										
<i>P-07</i>	DM-1	3-4	3	3	4	1	1	1	2-3	1	1
<i>P-07</i>	DM-2	3	3	3	4	1	2	1	3-4	1	1
<i>P-07</i>	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	3-4	1	3
<i>Ref.</i>	HMA-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>Ref.</i>	DM-1	4	4	4	4	4	4	3	4	3	4
<i>Ref.</i>	DM-2	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4
<i>Ref.</i>	SF-555	1	1	1	1	1	4	1	4	1	4
-	HMA-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	DM-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	DM-2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	SF-555	1	2-3	1	2-3	1	2-3	1	2-3	1	2-3

Tabla 3. Adhesión sobre vidrio y vitrocerámica

	Sustrato	Vidrio		Vitrocerámica	
	Tiempo abierto	10 min		10 min	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP
<b>Imprimante</b>	<b>Pegamento</b>				
<i>P-01</i>	HMA-1	1	1	1	1
<i>P-01</i>	DM-1	1	1	1	1
<i>P-01</i>	DM-2	1	1-2	1	1
<i>P-01</i>	SF-555	1	1-2	1	1
<i>P-02</i>	HMA-1	1	1	1	1
<i>P-02</i>	DM-1	1	1	1	1
<i>P-02</i>	DM-2	1	1	1	1
<i>P-02</i>	SF-555	1	2P	1	1
<i>P-03</i>	HMA-1	1	1	1	1

	Sustrato	Vidrio		Vidrocerámica	
	Tiempo abierto	10 min		10 min	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP
<b>Imprimante</b>	<b>Pegamento</b>				
<b>P-03</b>	DM-1	1	1	1	1
<b>P-03</b>	DM-2	1	1	1	1
<b>P-03</b>	SF-555	1	1	1	1
<b>P-04</b>	HMA-1	1	1	1	1
<b>P-04</b>	DM-1	1	1	1	1
<b>P-04</b>	DM-2	1	1	1	1
<b>P-04</b>	SF-555	1	1	1	1
<b>P-05</b>	HMA-1	1	1	1	1
<b>P-05</b>	DM-1	1	1	1	1
<b>P-05</b>	DM-2	1	4FH	4FH	4FH
<b>P-05</b>	SF-555	1	1	1	1
<b>P-08</b>	DM-1	1	1	1	2
<b>P-08</b>	DM-2	1	2	1	2
<b>P-08</b>	SF-555	1	2	2	1
<b>Ref.-1</b>	DM-1	4	4	3	4
<b>Ref.-1</b>	DM-2	5	4	2	3
<b>Ref.-1</b>	SF-555	2	2	3	3
<b>Ref.-2</b>	DM-1	4	5	4	3
<b>Ref.-2</b>	DM-2	4	5	1	2
<b>Ref.-2</b>	SF-555	2	2	3	1
<b>Ref.-3</b>	DM-1	3	4	3	3
<b>Ref.-3</b>	DM-2	4	4	4	4
<b>Ref.-3</b>	SF-555	1	2	2	1



	Sustrato	Vidrio		Vidrocerámica	
	Tiempo abierto	10 min		10 min	
	Almacenamiento	KL	CP	KL	CP
Imprimante	Pegamento				
-	HMA-1	4	4	4	4
-	DM-1	4	4	4	4
-	DM-2	4	4	4	4
-	SF-555	1	2-3	1	4

5 La Tabla 2 demuestra que los imprimantes según la invención se distinguen por una excelente adhesión al vidrio. Adicionalmente, se observa que el Ejemplo **P-06**, en comparación con los otros Ejemplos **P-01** hasta **P-05**, especialmente en tiempos abiertos cortos, exhibe adhesiones esencialmente peores, pero siempre claramente mejores que el Ejemplo de Referencia **Ref.**, así como el ejemplo sin imprimante.

10 La comparación entre la adhesión al vidrio y a la vitrocerámica en la Tabla 3 demuestra que los imprimantes según la invención exhiben una adhesión excelente tanto sobre vidrio como sobre vitrocerámica. En el caso de pegamento modificado con silano Sikaflex®-555 se observa que, también en el caso de la vitrocerámica, la adhesión tanto en la cámara climática como con cataplasma está conservada. Para el imprimante **P-05**, el pegamento mostró ciertos puntos débiles de adhesión, debido a que se produjo una adhesión de película, si bien esto significa que el imprimante tuvo una buena adhesión sobre el sustrato.

15 Sobre la base del imprimante **P-01** se preparó un imprimante **P-01f**, provisto con 10% de hollín como carga. En la Tabla 4 se muestran sus resultados de adhesión después de almacenamientos de diferente duración. El imprimante se conservó durante los tiempos indicados en la tabla a las temperaturas indicadas y, a continuación, se aplicó sobre vidrio de la forma descrita. Seguidamente, se aplicó el pegamento después del tiempo abierto indicado, y se ensayó después de 7 días de endurecimiento, o tras el subsiguiente almacenamiento en cataplasma durante 7 días.

Tabla 4. Adhesiones en función de la duración del almacenamiento y tiempo abierto de **P-01f** (n.d. = no determinado)

<b>P-01f</b>		Tiempo abierto	3 min		10 min		2 meses		3 meses		4 meses	
Temp.	Duración	Pegamento	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
23°C	1 mes	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3
		DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		DM-2	1	3	1	2	1	1	1	1	1	1
23°C	9 meses	HMA-1	1	4	nd	nd	1	1	4	4	nd	nd
		DM-1	1	1	nd	nd	1	1	4	4	nd	nd
		DM-2	1	1	nd	nd	3	4	1	1	1	1
		HMA-1	nd	nd	3	1	1	1	1	3	nd	nd

ES 2 392 052 T3

23°C	12 meses	DM-1	nd	nd	3	1	1	5	1	1	nd	nd
		DM-2	nd	nd	1	1	1	1	1	1	nd	nd
50°C	1 mes	HMA-1	1	1	1	1	3	1	3	2	4	1
		DM-1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	1
		DM-2	1	1	1	1- 2	2	1	2	1	2	1

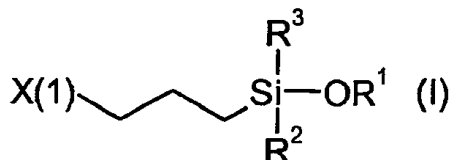
A partir de los resultados de la Tabla 4 es evidente que los imprimantes poseen una prolongada estabilidad de almacenamiento y disponen de largos tiempos abiertos.

5 Los resultados del envejecimiento acelerado, es decir, 1 mes a 50°C, muestran que, en especial, los tiempos abiertos prolongados afectan negativamente a la adhesión.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de imprimación que comprende un compuesto **A1** que tiene un grupo isocianato-reactivo, para cuya preparación se utilizan:

- un poliisocianato **A**, que tiene al menos tres grupos isocianato;
- 5 – al menos un silano **B** de la fórmula (I)



en la que  $\text{R}^1$  significa metilo o etilo,

$\text{R}^2$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^1$ ,

10  $\text{R}^3$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^1$ ,

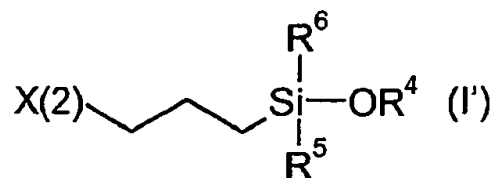
$\text{X(1)}$  significa un grupo amino primario o un resto orgánico portador de al menos un grupo amino primario, y;

- un reticulante **C** con al menos tres grupos funcionales isocianato-reactivos.

15 2. Composición de imprimación según la reivindicación 1, caracterizada por que para la preparación del compuesto **A1** que posee grupos isocianato-reactivos, se utiliza al menos un silano **B** adicional de fórmula (I')

en la que  $\text{R}^4$  significa metilo o etilo,

$\text{R}^5$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^4$ ,



20  $\text{R}^6$  significa H, un alquilo  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_4$ , u  $\text{OR}^4$ ,

$\text{X(2)}$  significa un grupo amino primario, mercapto o hidroxilo, o un resto orgánico portador de al menos un grupo amino primario, mercapto o hidroxilo.

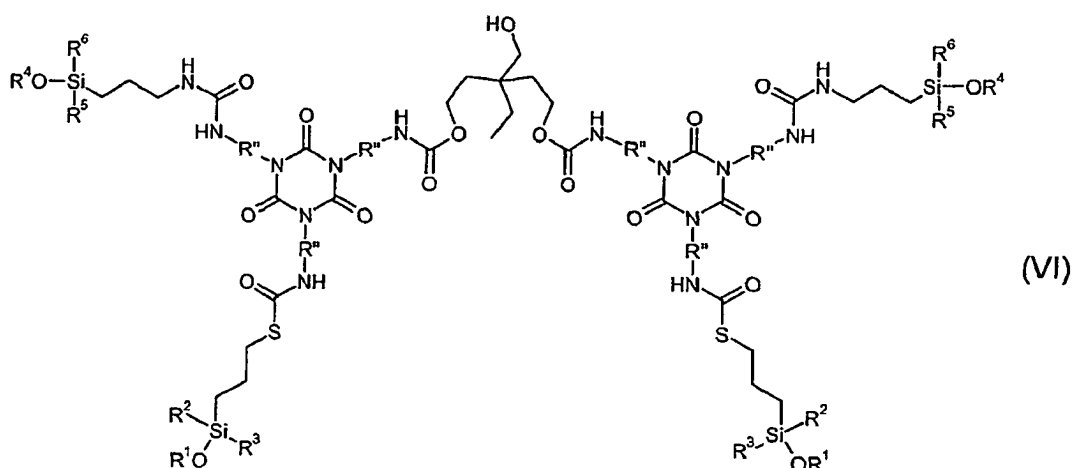
3. Composición de imprimación según la reivindicación 2, caracterizada por que en el silano **B**  $\text{R}^6$  es  $\text{OR}^4$ , en especial  $\text{R}^6 = \text{R}^5 = \text{OR}^4$ .

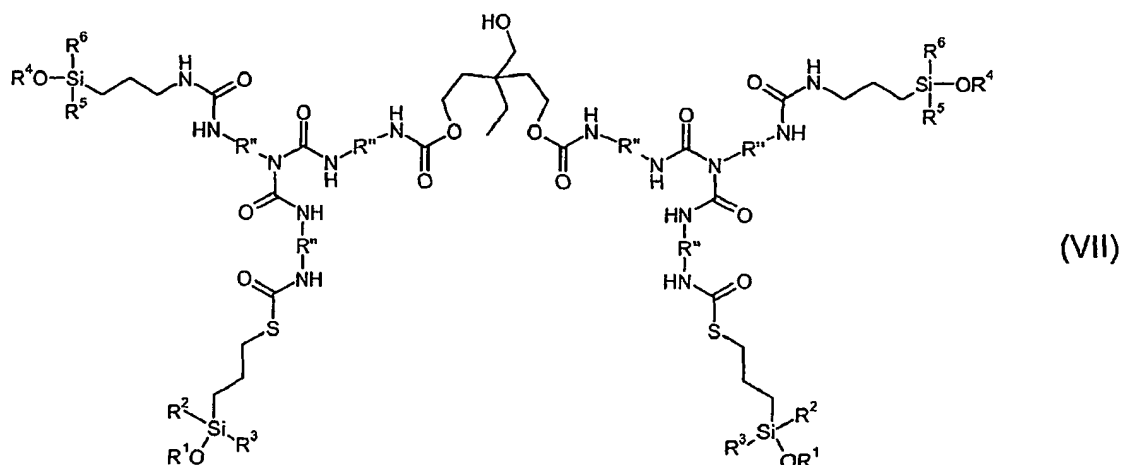
25 4. Composición de imprimación según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada por que en el silano **B**  $\text{R}^4$  es metilo.

5. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que en el silano **B**  $\text{X(2)}$  es SH,  $\text{NH}_2$  u OH, en especial SH.

30 6. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición de imprimación está esencialmente libre de grupos isocianato.

7. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliisocianato **A** es un biurete o un isocianurato de uno o múltiples diisocianatos, o un aducto de poliisocianato-poliol.
- 5 8. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliisocianato **A** es un isocianurato de un diisocianato alifático, preferentemente un isocianurato de hexametilendiisocianato.
9. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el silano **B**  $R^3$  es  $OR^1$ , en especial  $R^3 = R^2 = OR^1$ .
10. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el silano **B**  $R^1$  es metilo.
11. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los al menos tres grupos funcionales isocianato-reactivos del reticulante **C** son idénticos o independientemente diferentes entre sí, preferentemente son todos idénticos y se seleccionan de SH, OH, NH o  $NH_2$ .
- 15 12. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el reticulante **C** es un poliol, en particular un triol.
13. Composición de imprimación según la reivindicación 12, caracterizada por que el reticulante **C** tiene un peso equivalente de OH de 30 a 350 g/eq, en especial 30 a 170 g/eq y, preferentemente, 30 a 65 g/eq.
- 20 14. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el reticulante **C** tiene un peso molecular de 90 a 1000 g/mol, en especial 90 a 500 g/mol y, preferentemente, 120 a 150 g/mol.
15. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el compuesto **A1** es el producto de reacción de un reticulante **C** y un producto intermedio **AB** portador de grupos isocianato, que se ha formado previamente a partir de un poliisocianato **A** y al menos un silano **B** de fórmula (I) con exceso estequiométrico de grupos isocianato del poliisocianato **A** con respecto a los grupos isocianato-reactivos del silano **B**.
- 25 16. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el compuesto **A1** tiene la fórmula (VI) o (VII):





en las que R<sup>n</sup> significa un resto bivalente, en especial un resto alquileo alifático, preferentemente el resto hexametileno;

R<sup>4</sup> significa R<sup>1</sup>, metilo o etilo;

5 R<sup>5</sup> significa R<sup>2</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>;

R<sup>6</sup> significa R<sup>3</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>.

17. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además de compuesto **A1** hay presente un promotor de la adhesión, en especial un compuesto de organosilicio, preferentemente un trialcóxidosilano.

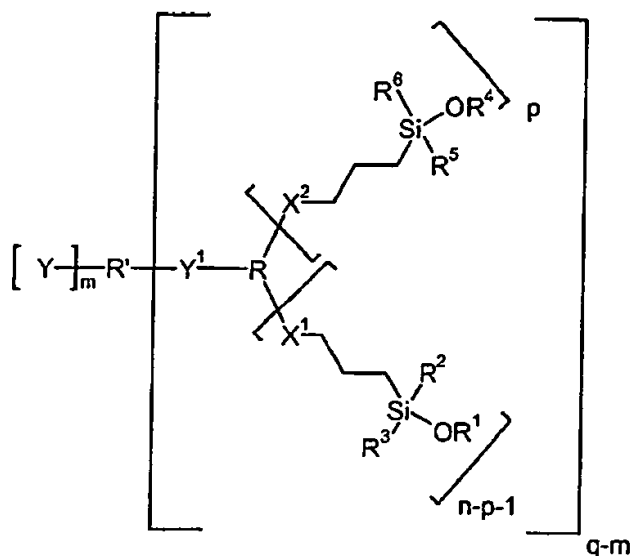
10 18. Composición de imprimación según la reivindicación 17, caracterizada por que el promotor de adhesión es un trialcóxidosilano con grupos amino primarios, en especial un trimetoxidosilano con grupos amino primarios o un grupo trialcóxidosilano con grupos vinilo.

19. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además del compuesto **A1** hay presente un catalizador, en especial un catalizador organoestánico, seleccionado preferentemente del grupo que comprende dilaurato de dibutilestano, dicloruro de dibutilestano, complejos de estaño-tioéster, tricloruro de mono-n-butilestano, óxido de di-n-butilestano, diacetato de di-n-butilestano y carboxilato de dibutilestano.

15 20. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además del compuesto **A1** hay presente un disolvente que no reacciona con isocianatos a temperatura ambiente y que se selecciona preferentemente del grupo que comprende xileno, tolueno, hexano, heptano, octano, acetona, metil-etilcetona, metil-propilcetona, metil-isopropil-cetona, metil-butilcetona, dietilcetona, diisopropil-cetona, acetato metílico, acetato etílico, acetato propílico, acetato butílico, acetato metoxietílico, acetato metoxipropílico y acetato 2-(2-metoxi-etoxi)-etílico.

25 21. Composición de imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que hay presente al menos una carga, en especial, hollín.

22. Compuesto de la fórmula



en la que

R<sup>1</sup> significa metilo o etilo;

5 R<sup>2</sup> significa H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>1</sup>;

R<sup>3</sup> significa H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>1</sup>;

R<sup>4</sup> significa R<sup>1</sup>, metilo o etilo;

R<sup>5</sup> significa R<sup>2</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>;

R<sup>6</sup> significa R<sup>3</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>;

10 R significa un poliisocianato **A** tras la separación de todos los grupos isocianato;

R' significa un reticulante **C** después de separar todos los grupos isocianato-reactivos;

X<sup>1</sup> significa un grupo funcional, formado por la reacción entre un grupo isocianato-reactivo e isocianato, en especial un grupo urea, uretano o tiocarbamato;

15 X<sup>2</sup> significa un grupo funcional, formado por la reacción entre un grupo isocianato-reactivo e isocianato, en especial un grupo urea, uretano o tiocarbamato;

Y<sup>1</sup> significa un grupo funcional, formado por la reacción entre un grupo isocianato-reactivo e isocianato, en especial un grupo urea, uretano o tiocarbamato;

Y significa un grupo isocianato-reactivo, en especial NH<sub>2</sub>, SH u OH;

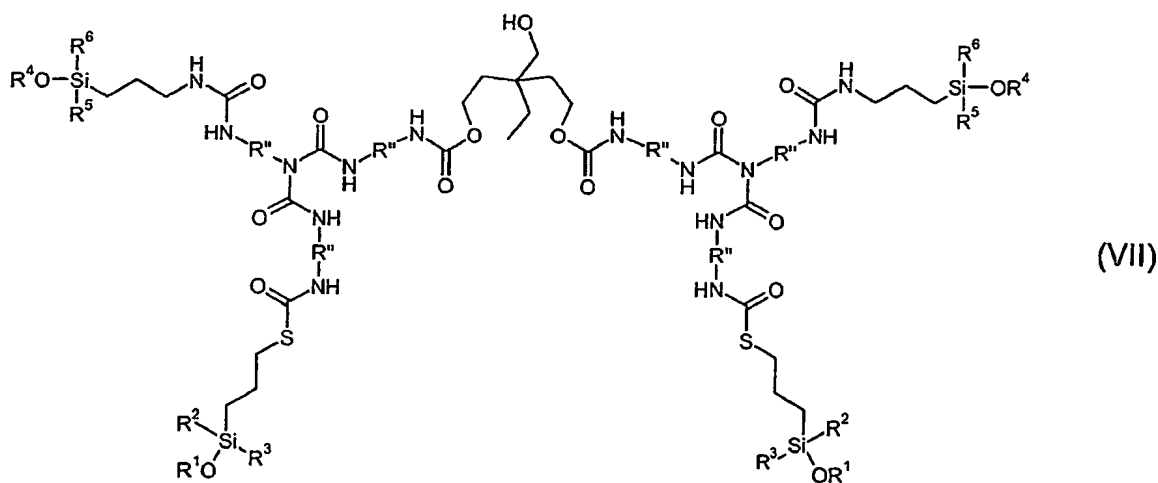
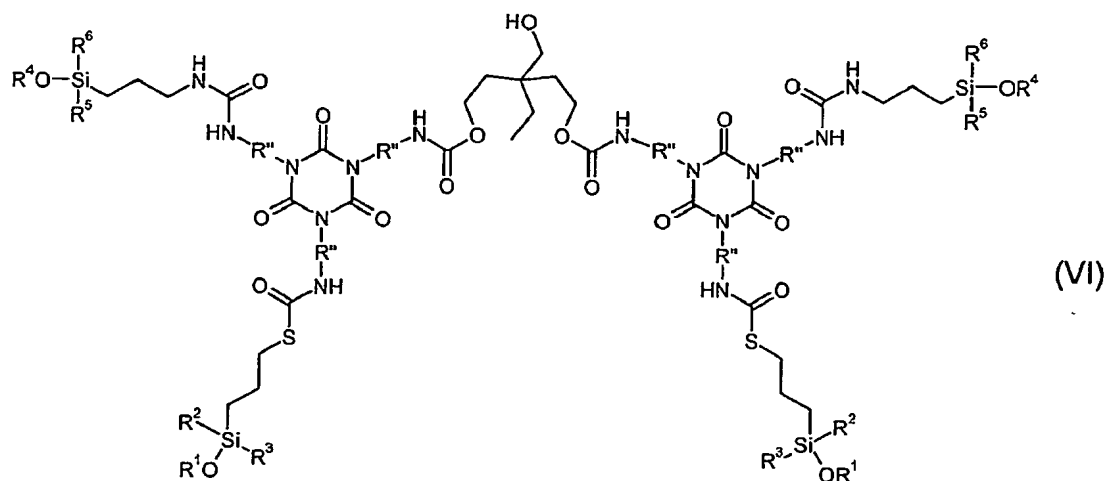
n significa los valores 3, 4, 5 o 6, en especial 3 o 4;

20 q significa los valores 3, 4, 5 o 6, en especial 3 o 4;

p significa los valores entre 0 y n-1;

m significa los valores 1, 2, 3 o 4, en especial 1 o 2, seleccionado de forma que q-m es ≥ 2.

23. Compuesto según la reivindicación 22, caracterizado por que el compuesto tiene la fórmula (VI) o (VII)



5 en la que R'' significa un resto bivalente, en especial un resto alquileo alifático, preferentemente un resto hexametileno;

R<sup>4</sup> significa R<sup>1</sup>, metilo o etilo;

R<sup>5</sup> significa R<sup>2</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>;

R<sup>6</sup> significa R<sup>3</sup>, H, un alquilo C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>, u OR<sup>4</sup>;

10 24. Uso de la composición de imprimación según una de las reivindicaciones 1 a 21 como imprimante para pegamentos, materiales de sellado o revestimientos para el suelo, en especial pegamentos o materiales de sellado de poliuretano de 1 componente, que endurecen con la humedad, a base de poliuretanos o híbridos de poliuretano-silano.

15 25. Procedimiento caracterizado por que se aplica una composición de imprimación según una de las reivindicaciones 1 a 21 por medio de una brocha, fieltro, paño o esponja sobre un sustrato, de forma manual, automática o por medio de un robot.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por que el sustrato es vidrio o vitrocerámica.