(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2021 (24.06.2021)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/122593 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 175/04 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/77* (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) *C09J 5/00* (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/086214

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Dezember 2020 (15.12.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19216864.9 17. Dezember 2019 (17.12.2019) EP

(71) Anmelder: **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse 50, 6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: **KUBE, Nicole**; Im Aegelsee 5, 8103 Unterengstringen (CH). **REIMANN, Sven**; Wolfswinkel 32, 8046 Zürich (CH). **SCHLUMPF, Michael**; Zügnisstrasse 4, 8143 Stallikon (CH).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: SOLVENT-BASED PRETREATMENT AGENT HAVING IMPROVED ADHESION TO RESIDUAL ADHESIVE BEADS

(54) Bezeichnung: LÖSUNGSMITTELBASIERTES VORBEHANDLUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER ADHÄSION AUF KLEBSTOFF-RESTRAUPEN

(57) Abstract: The present invention relates to a pretreatment agent for bonding operations, containing i) between 10 and 30 parts by weight of at least one polyurethane polymer PU containing isocyanate groups, obtained by reacting at least one poly(meth)acrylate polyol P and at least one polyisocyanate I1, with the proviso that the poly(meth)acrylate polyol P has an OH number of at least 35, and the polyurethane polymer PU has an NCO content of between 2.0 and 25.0 wt.% in relation to the polyurethane polymer PU; ii) 0.1 to 10 parts by weight of at least one organosilane OS; iii) 0 to 10 parts by weight of at least one further polyisocyanate I2; iv) 60 to 90 parts by weight of a solvent L; v) 0 to parts by weight of a carbon black; vi) 0 to 10 parts by weight of a pyrogenic hydrophobic silica. The pretreatment agent according to the invention has particularly good properties to allow very good adhesion of an adhesive to many substrates, in particular glass, ceramic, paint, and old residual adhesive beads. Furthermore, the pretreatment agent can be formulated to be clear and transparent and largely colourless.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Vorbehandlungsmittel für Verklebungen, enthaltend i) zwischen 10 und 30 Gewichtsteile mindestens eines Isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpolymers PU, erhalten aus der Reaktion mindestens eines Poly(meth)acrylatpolyols P und mindestens eines Polyisocyanats I1, mit der Massgabe, dass das Poly(meth)acrylatpolyol P eine OH-Zahl von mindestens 35 aufweist und das Polyurethanpolymer PU einen NCO- Gehalt von zwischen 2.0 und 25.0 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer PU aufweist; ii) 0.1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Organosilans OS; iii) 0 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines weiteren Polyisocyanats I2; iv) 60 bis 90 Gewichtsteile eines Lösungsmittels L; v) 0 bis Gewichtsteile eines Industrierusses; vi) 0 bis 10 Gewichtsteile einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure. Das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel besitzt besonders gute Eigenschaften, um eine sehr gute Haftung eines Klebstoffs auf vielen Substraten, insbesondere Glas, Keramik, Lack sowie alten Klebstoffrestraupen zu ermöglichen. Weiterhin kann das Vorbehandlungsmittel klar und transparent und weitgehend farblos formuliert werden.

WO 2021/122593 A1

LÖSUNGSMITTELBASIERTES VORBEHANDLUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER ADHÄSION AUF KLEBSTOFF-RESTRAUPEN

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft das Gebiet der lösungsmittelbasierten Vorbehandlungsmittel für Verklebungen, sowie Verfahren zum Verkleben oder Abdichten mittels solcher Vorbehandlungsmittel.

Stand der Technik

Lösungsmittelbasierte Vorbehandlungsmittel, insbesondere als Primer oder Haftvermittlervoranstriche, werden seit langem benutzt, um die Haftung von Klebstoffen, Dichtstoffen, Beschichtungen und Belägen auf dem Untergrund zu verbessern. Solche Haftvermittlerzusammensetzungen ermöglichen eine robuste Verklebung oder Beschichtung von Substraten, ohne dass diese auf andere Weise, wie zum Beispiel mechanische Vorbehandlung oder sonstige aufwändige Verfahren, weiter vorbehandelt werden müssen. Das schnelle Verdunsten der Lösungsmittel ermöglicht weiterhin rasche Arbeits- und Zykluszeiten bei Verklebungen im Bau oder in der Industrie oder kurze Wegfahrzeiten bei Automobilscheibenreparaturen.
Bei der Installation von Ersatzscheiben, insbesondere Frontscheiben, in Fahrzeugen muss mittels Klebstoff sichergestellt werden, dass die neue Verklebung bereits nach kurzer Zeit, typischerweise 30 bis 60 Minuten, so wie auch über die gesamte Servicezeit die Anforderungen bezüglich Crashfestigkeit, Mechanik und Dichtigkeit erfüllt. Dazu muss neben den benötigten mechanischen Eigenschaften und der hohen Reaktivität des Klebstoffes auch eine robuste Haftung zwischen dem Klebstoff und den involvierten Substraten sichergestellt werden. Dies wird typischerweise durch die Verwendung von Vorbehandlungsmitteln (Haftvermittlern, Aktivatoren oder Primern) erreicht.
Beim Einkleben von Ersatzscheiben ist die Haftung des Klebstoffs auf dem Flansch erfahrungsgemäss ein kritischer Punkt, da der Flansch sowohl

Bereiche mit freiliegendem Lack als auch solche mit Resten des auf dem Lack anhaftenden alten Klebstoffs („Restraupe“) aufweist und der neue Klebstoff auf beiden Untergründen gut haften muss. Dabei hat sich gezeigt, dass Vorbehandlungsmittel nach dem Stand der Technik oft keine ausreichende Haftung des Klebstoffes insbesondere zur Restraupe bewirken. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich bei beschleunigt aushärtenden (geboosterten) Klebstoffsystemen und/oder bei deutlich gealterten Restraupen.

Für die Ersatzverglasung bei Fahrzeugen werden vornehmlich schwarze, Russ enthaltende Vorbehandlungsmittel benutzt. Diese besitzen allgemein vorteilhafte Eigenschaften wie gute Adhäsionsvermittlung und insbesondere erhöhte UV-Stabilität. Allerdings haben sie den Nachteil, dass diese je nach Design des Flansches und Farbe des verwendeten Lacks am Fahrzeug nach dem Einkleben der Ersatzscheibe bei ungenauer oder zu breiter Auftragung sichtbar bleiben, was vom Kunden als ästhetisch störend empfunden wird. Zusätzlich ist das Risiko von gut sichtbaren Verschmutzungen auf anderen Fahrzeugteilen mit schwarzen Vorbehandlungsmitteln deutlich erhöht.

In der Praxis führen die oben genannten Eigenschaften bekannter Vorbehandlungsmittel vor allem zu folgenden Einschränkungen und Nachteilen:

Obwohl auch bei nicht hundertprozentiger Haftung auf dem Flansch die technische Funktionalität der Ersatzverklebung grundsätzlich gegeben ist, kann die partiell fehlende Haftung auf dem Flansch zu Wassereintritt und Windgeräuschen führen, welche von Kunden bemängelt werden.

Um dies zu beheben, müssen teilweise unterschiedliche Produkte für die Vorbehandlung der Ersatzscheibe und des Flansches verwendet werden, was einerseits das Prozessrisiko auf Grund von möglichen Produktverwechslungen und andererseits auch die Kosten erhöht.

Zudem können Verschmutzungen am Fahrzeug durch schwarze Vorbehandlungen zu erheblichen Folgekosten führen.

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein lösungsmittelbasiertes Vorbehandlungsmittel für Verklebungen bereitzustellen, welches sehr gute Haftung des applizierten Klebstoffes sowohl auf dem Flansch wie auch auf der Ersatzscheibe ermöglicht. Insbesondere soll eine robuste Haftung auf Lacken, Metallen, Glas, Keramiken und Restraupen eines vorher entfernten, gealterten Klebstoffs erreicht werden. Der Klebstoff, aus dem die Restraupe besteht, ist dabei typischerweise ein Polyurethanklebstoff oder ein Klebstoff auf Basis von Silan-funktionellen Polymeren. Das entsprechende Vorbehandlungsmittel soll in einem breiten Temperaturbereich angewendet werden können. Weiterhin soll dieses Vorbehandlungsmittel klar, transparent und weitgehend farblos formuliert sein.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass ein Vorbehandlungsmittel gemäss Anspruch 1 diese Aufgaben erfüllen kann.

Das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel bildet in bevorzugten Ausführungsformen einen klaren, transparenten und höchstens hellfarbigen Film auf dem Untergrund und ist dadurch nach der Applikation auf dem Flansch nicht bleibend sichtbar. Es bewirkt in allen Ausführungsformen eine gute bis sehr gute Haftung eines darauf applizierten Klebstoffs zum Flansch, wobei es insbesondere die Haftung auf Restraupe verbessert, und zwar sowohl auf frischen als auch auf gealterten Restraupen. Die gute Haftung zum Flansch wird auch dann erreicht, wenn ein beschleunigt aushärtendes (geboostertes) Klebstoffsystem eingesetzt wird. Auch auf den übrigen in der Ersatzverglasung relevanten Substraten wie Glas, Keramiken und Lacken bewirkt das Vorbehandlungsmittel eine sehr gute Haftung und gewährleistet somit die volle Funktionalität der ausgeführten Verklebung.

Die wichtigsten Vorteile des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels umfassen verbesserte Haftung eines neu applizierten Klebstoffs auf frischen und gealterten Klebstoff-Restraupen, verbesserte Haftung auf Glas und Keramiken, verbesserte Haftung auf Lacken, breiter möglicher Bereich an Anwendungs-Temperatur und –Luftfeuchtigkeit, schnelle Vernetzung und

Weichmacherbarriere, gute Filmbildung, sowie ein verbesserter Korrosionsschutz und die Möglichkeit, das Vorbehandlungsmittel klar, transparent, und weitgehend farblos zu formulieren.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Vorbehandlungsmittel für Verklebungen, enthaltend

i) zwischen 10 und 30 Gewichtsteile mindestens eines Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**, erhalten aus der Reaktion mindestens eines Poly(meth)acrylatpolyols **P** und mindestens eines Polyisocyanats **I1**, mit der Massgabe, dass das Poly(meth)acrylatpolyol **P** eine OH-Zahl von mindestens 35 aufweist und das Polyurethanpolymer **PU** einen NCO-Gehalt von zwischen 2.0 und 25.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 3.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 5.0 und 15.0 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer **PU** aufweist;
ii) 0.1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Organosilans **OS**;
iii) 0 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines weiteren Polyisocyanats **I2**;
iv) 60 bis 90 Gewichtsteile eines Lösungsmittels **L**;
v) 0 bis 15 Gewichtsteile eines Industrierusses;
vi) 0 bis 10 Gewichtsteile einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure.

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyol oder Polyisocyanat bezeichnen im vorliegenden Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

Der Begriff „Polymer“ umfasst im vorliegenden Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das

durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde. Der Begriff umfasst andererseits auch Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch uneinheitlich sein können. Der Begriff umfasst weiterhin auch so genannte Prepolymere, das heisst reaktive oligomere Voraddukte, deren funktionelle Gruppen am Aufbau von Makromolekülen beteiligt sind.

Der Begriff „Polyurethanpolymer“ umfasst sämtliche Polymere, welche nach dem so genannten Polyisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schliesst auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen. Beispiele für Polyurethanpolymere sind Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate und Polycarbodiimide.

Als „monomeres Diisocyanat“ wird eine organische Verbindung mit zwei Isocyanatgruppen, die durch einen zweiwertigen Kohlenwasserstoff-Rest mit 4 bis 15 C-Atomen voneinander getrennt sind, bezeichnet.

Als „NCO-Gehalt“ wird der Gehalt an Isocyanatgruppen in Gewichts-% bezogen auf das ganze Polymer bezeichnet.

Im vorliegenden Dokument bezeichnet der Term „Silan“ Verbindungen, welche einerseits mindestens eine, üblicherweise zwei, drei oder vier über Si-O-Bindungen direkt an das Siliciumatom gebundene Alkoxygruppen oder Acyloxygruppen aufweisen. Der Term „Organosilan“ bezeichnet Silane, welche zudem mindestens einen, manchmal auch zwei oder drei über eine Si-C-Bindung, direkt an das Siliciumatom gebundenen organischen Rest aufweisen. Derartige Silane sind dem Fachmann auch als Organoalkoxysilane bzw. Organoacyloxysilane bekannt. „Tetraalkoxysilane“ stellen folglich gemäss dieser Definition keine Organosilane dar, jedoch gehören sie zu den Silanen.

Entsprechend bezeichnet der Begriff „Silangruppe“ die an den, über die Si-C-Bindung gebundenen, organischen Rest des Silans gebundene siliciumhaltige Gruppe. Die Silane, beziehungsweise deren Alkoxy- oder Acyloxysilangruppen, haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu hydrolysieren. Dabei

bilden sich Organosilanole, das heisst siliciumorganische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Silanolgruppen (Si-OH-Gruppen) und, durch nachfolgende Kondensationsreaktionen, Organosiloxane, das heisst siliciumorganische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Siloxangruppen (Si-O-Si-Gruppen).

Der Begriff „Silan-funktionell“ oder „silanfunktionell“ bezeichnet Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere hydrolysierbare, Silangruppe aufweisen. „Silanfunktionelle Polymere“ sind demnach Polymere, welche mindestens eine, insbesondere hydrolysierbare, Silangruppe aufweisen.

Als „Aminosilane“, „Hydroxysilane“, bzw. „Mercaptosilane“ werden Organosilane bezeichnet, deren organischer Rest eine Aminogruppe, Hydroxylgruppe, bzw. eine Mercaptogruppe aufweist. Als „primäre Aminosilane“ werden Aminosilane bezeichnet, welche eine primäre Aminogruppe aufweisen, also eine NH_2-Gruppe, die an einen organischen Rest gebunden ist. Als „sekundäre Aminosilane“ werden Aminosilane bezeichnet, welche eine sekundäre Aminogruppe aufweisen, also eine NH-Gruppe, die an zwei organische Reste gebunden ist.

Als „lagerstabil“ oder „lagerfähig“ wird eine Substanz oder eine Zusammensetzung bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur in einem geeigneten Gebinde während längerer Zeit, typischerweise mindestens 3 Monaten, bevorzugt bis zu 6 Monaten und mehr, aufbewahrt werden kann, ohne dass sie sich in ihren An-wendungs- oder Gebrauchseigenschaften durch die Lagerung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert. Zur Abschätzung der Lagerstabilität kann eine Lagerung unter erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, was eine zeitlich längere Lagerung unter tieferen Temperaturen, wie Raumtemperatur, simuliert.

Als „Feststoffanteil“ des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels wird der prozentuale Massenanteil bezeichnet, der nach theoretischem Verflüchtigen der flüchtigen Bestandteile (in erster Linie des Lösungsmittels) zurückbleiben würde. Der Begriff Feststoffanteil im Zusammenhang des vorliegenden Erfindung bezeichnet insbesondere den prozentualen Anteil der Summe der Massen des Polyurethanpolymers **PU**, des Organosilans **OS**, und allfälliger

weiterer enthaltener nicht-flüchtigen Bestandteile wie beispielsweise Polyisocyanat **I2**, bezogen auf die Gesamtmasse des Vorbehandlungsmittels.
Als „Raumtemperatur“ wird eine Temperatur von ca. 23 °C bezeichnet.
Alle im Dokument erwähnten Industriestandards und Normen beziehen sich auf die zum Zeitpunkt der Einreichung der Erstanmeldung gültigen Fassung.
Die Begriffe „Masse“ und „Gewicht“ werden in diesem Dokument synonym verwendet. So bezeichnet ein „Gewichtsprozent“ (Gew.-%) einen prozentualen Massenanteil, der sich, falls nichts anderes erwähnt wird, auf die Masse (das Gewicht) der gesamten Zusammensetzung, bzw. je nach Zusammenhang des gesamten Moleküls, bezieht.
Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument die molare Masse (in Gramm pro Mol) eines Moleküls oder eines Teils eines Moleküls, auch als „Rest“ bezeichnet. Als „mittleres Molekulargewicht“ wird das Zahlenmittel M_n einer oligomeren oder polymeren Mischung von Molekülen oder Resten bezeichnet, welches üblicherweise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrol als Standard bestimmt wird.

<u>Polyurethanpolymer **PU**</u>

Ein erster wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels sind zwischen 10 und 30 Gewichtsteile mindestens eines Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**, erhalten aus der Reaktion mindestens eines Poly(meth)acrylatpolyols **P** und mindestens eines Polyisocyanats **I1**, mit der Massgabe, dass das Poly(meth)acrylatpolyol **P** eine OH-Zahl von mindestens 35 aufweist und das Polyurethanpolymer **PU** einen NCO-Gehalt von zwischen 2.0 und 25.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 3.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 5.0 und 15.0 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer **PU** aufweist, und dass das Polyurethanpolymer **PU** bevorzugt einen Restgehalt an unreagiertem Polyisocyanat **I1** von < 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer **PU** aufweist.

Die angegebenen 10 bis 30 Gewichtsteile beziehen sich auf das reine Isocyanatgruppen-haltige Polymer **PU**, das bei der Reaktion wie oben

beschrieben entstanden ist. Allfällige Lösemittel oder Weichmacher, wie sie oft in den Polyolen zur Viskositätserniedrigung enthalten sind, nicht reagierte Edukte, Nebenprodukte oder Spaltprodukte werden dabei nicht zu den 10 bis 30 Gewichtsteilen mitgezählt.

Als Isocyanatgruppen-haltiges Polyurethanpolymer **PU** eignen sich Polymere, welche erhältlich sind durch die Umsetzung von mindestens einem Polyol **P** mit mindestens einem Polyisocyanat **I1**, insbesondere einem Diisocyanat oder einem Triisocyanat. Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol **P** und das Polyisocyanat **I1** mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 °C bis 100 °C, bevorzugt unter Mitverwendung eines dafür geeigneten Katalysators, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat **I1** so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols **P** im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind.
Insbesondere wird der Überschuss an Polyisocyanat **I1** so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanpolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 2.0 bis 25.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 3.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 5.0 und 15.0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymer, verbleibt.
Bevorzugt wird das Polyurethanpolymer unter Mitverwendung von Lösungsmittel **L** hergestellt, wobei das Lösungsmittel **L** keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten darf.

Bevorzugt sind einerseits Polyurethanpolymere **PU** mit dem obengenannten Gehalt an freien Isocyanatgruppen, welche aus der Umsetzung von Polyisocyanat **I1** mit Polyol **P** in einem NCO:OH-Verhältnis (molares Verhältnis der NCO-Gruppen von Polyisocyanat **I1** zu den OH-Gruppen von Polyol **P**) von 1.3:1 bis 10:1 erhalten werden.

Die Umsetzung wird bevorzugt unter Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 160 °C, insbesondere 40 bis 140 °C, durchgeführt, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren.

Das NCO/OH-Verhältnis liegt bevorzugt im Bereich von 1.3/1 bis 10/1. Das nach der Umsetzung der OH-Gruppen im Reaktionsgemisch verbleibende, insbesondere monomere, Polyisocyanat **I1** kann entfernt werden, insbesondere mittels Destillation.

Für den Fall, dass überschüssiges monomeres Polyisocyanat **I1** mittels Destillation entfernt wird, liegt das NCO/OH-Verhältnis bei der Umsetzung bevorzugt im Bereich von 3/1 bis 10/1, insbesondere 4/1 bis 7/1, und das erhaltene Isocyanatgruppen-haltige Polyurethanpolymer **PU** enthält nach der Destillation bevorzugt weniger als 0.5 Gewichts-%, besonders bevorzugt höchstens 0.3 Gewichts-%, monomeres Polyisocyanat **I1**.

Für den Fall, dass kein überschüssiges Polyisocyanat **I1** aus dem Polyurethanpolymer **PU** entfernt wird, liegt das NCO/OH-Verhältnis bei der Umsetzung bevorzugt im Bereich von 1.3/1 bis 10/1, bevorzugt von 1.5/1 bis 8/1. Weiterhin wird in diesen Fällen bevorzugt kein monomeres, sondern oligomeres Polyisocyanat **I1** verwendet oder, meist bevorzugt, Tris(p-isocyanatophenyl) thiophosphat.

Bevorzugt enthält das Polyurethanpolymer **PU** nach seiner Herstellung und allfälliger Entfernung von restlichem, unreagiertem Polyisocyanat **I1** höchstens 0.5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0.3 Gew.-%, insbesondere höchstens 0.2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0.1 Gew.-% an unreagiertem Polyisocyanat **I1**, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanpolymers **PU**. Dies ist besonders bevorzugt bei Verwendung von monomeren Diisocyanaten wie MDI als Polyisocyanat **I1**. Ein so niedriger Gehalt an Polyisocyanat **I1**, insbesondere monomeren Diisocyanaten, hat vor allem Vorteile im Hinblick auf Arbeitssicherheit und Toxikologie.

Besonders bevorzugt wird das Polyurethanpolymer **PU** erhalten:

- entweder aus der Reaktion von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat mit einem Poly(meth)acrylatpolyol, wobei das Poly(meth)acrylatpolyol eine mittlere OH-Funktionalität von 3.5 bis 4.5 aufweist;
- oder aus der Reaktion von Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) mit einem Poly(meth)acrylatpolyol, wobei das Poly(meth)acrylatpolyol eine mittlere OH-

Funktionalität von 3.5 bis 4.5 aufweist und wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen von Polyisocyanat **I1** zu OH Gruppen des Poly(meth)acrylatpolyols **P** zwischen 3/1 und 10/1 liegt und wobei das überschüssige Polyisocyanat **I1** nach der Reaktion mittels Destillation entfernt wird.

Poly(meth)acrylatpolyol **P**

Geeignete Polyole **P** für die Herstellung des Polyurethanpolymers **PU** sind ausschliesslich Poly(meth)acrylatpolyole, wobei jedoch kleine Mengen anderer Polyole mitverwendet werden können. Die verwendeten Polyole **P** zur Herstellung des Polyurethanpolymer **PU** sollten zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, meist bevorzugt zu 100 Gew.-% aus Poly(meth)acrylatpolyolen bestehen. Poly(meth)acrylatpolyole **P** können Polyacrylatpolyole oder Polymethacrylatpolyole sein. Es ist für die Erfindung wesentlich, dass das mindestens eine Poly(meth)acrylatpolyol **P** eine OH-Zahl von mindestens 35, bevorzugt mindestens 40, insbesondere mindestens 45, meist bevorzugt mindestens 50 aufweist. Bevorzugt weist das Poly(meth)acrylatpolyol **P** eine OH-Zahl von höchstens 200 auf, insbesondere höchstens 180, meist bevorzugt höchstens 150.

Die Grössen OH-Zahl, OH-Funktionalität und Äquivalenzgewicht von Polyolen stehen in Zusammenhang. Unter OH-Funktionalität eines Polyols wird hier die mittlere (durchschnittliche) Anzahl von OH-Gruppen pro Polyolmolekül verstanden. Diese Grössen werden nach Formeln (I) und (II) definiert,

$$\text{Äquivalenzgewicht} = (56.1 \times 1000) / \text{OH-Zahl} \qquad \text{(I)}$$

$$\text{Äquivalenzgewicht} = M_n / \text{OH-Funktionalität} \qquad \text{(II)}$$

wobei die OH-Zahl (Hydroxylzahl) definiert ist als die Menge Kaliumhydroxid in Milligramm, welche der bei der Acetylierung von einem Gramm Polyol gebundenen Menge Essigsäure gleichwertig ist, und

M_n das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Polyols ist. Beide Formeln (I) und (II) erlauben die Berechnung des Äquivalenzgewichtes. Die benötigten Werte zur Berechnung sind experimentell zugänglich (M_n, OH-Zahl) oder werden vom Hersteller der Polyole bekannt gegeben (M_n, OH-Funktionalität).

Zusätzlich zu diesen genannten Poly(meth)acrylatpolyolen und allfälligen kleinen Mengen an weiteren Polyolen wie Polyoxyalkylenpolyolen, Polyesterpolyolen und Polycarbonatpolyolen können kleine Mengen von niedrigmolekularen zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole wie Xylit, Sorbit oder Mannit, Zucker wie Saccharose, andere höherwertige Alkohole, niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung des endständige Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU** mitverwendet werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden jedoch ausschliesslich Poly(meth)acrylatpolyole zur Herstellung von Polyurethanpolymer **PU** verwendet.

Bevorzugt weist das Poly(meth)acrylatolyol **P** eine mittlere OH-Funktionalität von 3.5 bis 4.5 auf und/oder ein mittleres Molekulargewicht M_n, gemessen mit GPC gegen Polystyrol, von 1000 bis 4000 g/mol, insbesondere von 1500 bis 3500 g/mol, besonders bevorzugt von 1800 bis 2500 g/mol.

<u>Polyisocyanat **I1**</u>

Als Polyisocyanate **I1** für die Herstellung des Polyurethanpolymers **PU** können handelsübliche aliphatische oder aromatische Polyisocyanate, insbesondere

Diisocyanate und Triisocyanate, sowie oligomere und polymere Formen dieser Polyisocyanate, verwendet werden.

Beispielsweise geeignet als Polyisocyanat **I1** sind handelsübliche aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gegebenenfalls mit Anteilen von 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4-Toluylendiisocyanat oder Gemische davon mit 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,4-Phenylendiisocyanat (PDI), Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), 2,2(4),4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan, m- oder p-Xylylendiisocyanat (XDI), oder Gemische davon. Davon bevorzugt ist MDI, TDI, HDI oder IPDI. Besonders bevorzugt ist IPDI Ganz besonders bevorzugt ist MDI, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI). Dabei ist das 4,4'-MDI insbesondere von einer Qualität, welche nur geringe Anteile an 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat enthält und bei Raumtemperatur fest ist. Die Isocyanatgruppen des Polyurethanpolymers **PU** sind somit in einigen bevorzugten Ausführungsformen abgeleitet von Diphenylmethandiisocyanat. Ein solches Polymer härtet besonders schnell aus und ermöglicht besonders hohe Festigkeiten.

Geeignete Diisocyanat-Oligomere als Polyisocyanat **I1** sind insbesondere HDI-Biurete wie Desmodur® N 100 oder N 3200 (von Covestro AG), Tolonate® HDB oder HDB-LV (von Vencorex) oder Duranate® 24A-100 (von Asahi Kasei); HDI-Isocyanurate wie Desmodur® N 3300, N 3600 oder N 3790 BA (alle von Covestro), Tolonate® HDT, HDT-LV oder HDT-LV2 (von Vencorex), Duranate® TPA-100 oder THA-100 (von Asahi Kasei) oder Coronate® HX (vonTosoh Corp.); HDI-Uretdione wie Desmodur® N 3400 (von Covestro); HDI-Iminooxadiazindione wie Desmodur® XP 2410 (von Covestro); HDI-Allophanate wie Desmodur® VP LS 2102 (von Covestro); IPDI-Isocyanurate

wie beispielsweise in Lösung als Desmodur® Z 4470 (von Covestro) oder in fester Form als Vestanat® T1890/ 100 (von Evonik Industries); TDI-Oligomere wie Desmodur® IL (von Covestro); oder gemischte Isocyanurate auf Basis TDI/HDI wie Desmodur® HL (von Covestro).

Weiterhin als Polyisocyanat **I1** geeignet sind Triisocyanate, insbesondere Methylidyntri-p-phenylentriisocyanat (Triphenylmethantriisocyanat, beispielsweise Desmodur® RE), Trimere von HDI (beispielsweise Desmodur® N-3300 und N-3390), Trimere von IPDI, beispielsweise Desmodur® Z4470BA, sowie Tris(p-isocyanatophenyl) thiophosphat (beispielsweise Desmodur® RFE).

Besonders bevorzugt ist Polyisocyanat **I1** Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), oligomeres oder polymeres MDI (PMDI) oder Tris(p-isocyanatophenyl)-thiophosphat.
Am meisten bevorzugt ist Polyisocyanat **I1** Tris(p-isocyanatophenyl)-thiophosphat.

<u>Katalysator</u>

Die Herstellung des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU** erfolgt bevorzugt in Anwesenheit eines Katalysators, der die Reaktion des Polyisocyanats **I** mit dem Polyol **P** katalysieren kann. Bevorzugt handelt es sich dabei um einen Metallkatalysator, insbesondere einen Bismut-, Zinn- oder Zirkonkatalysator.

Geeignete Metallkatalysatoren, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bestens bekannt sind, sind beispielsweise Verbindungen von Titan, Bismut, Zirkonium oder Zinn, insbesondere Organozinnverbindungen, Organobismutate, Organotitanate oder Organozirkonate, wobei diese Metallkatalysatoren insbesondere Liganden mit Alkoxygruppen, Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen, Dialkylphosphatgruppen, Dialkylpyrophosphatgruppen und Diketonatgruppen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Zinn-, Bismut- und Zirkoniumkatalysatoren. Diese weisen gegenüber anderen Katalysatoren, beispielsweise Titanaten, den Vorteil auf, dass keine möglicherweise unerwünschten Verfärbungen in der Zusammensetzung auftreten.

Geeignete Katalysatoren sind Katalysatoren für die Beschleunigung der Reaktion von Isocyanatgruppen, insbesondere Organozinn(IV)-Verbindungen wie insbesondere Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dimethylzinndilaurat, Dioctylzinndiacetat, Dioctylzinndilaurat oder Dioctylzinndiacetylacetonat, Komplexverbindungen von Bismut(III) oder Zirkonium(IV), insbesondere mit Liganden ausgewählt aus Alkoholaten, Carboxylaten, 1,3-Diketonaten, Oxinat, 1,3-Ketoesteraten und 1,3-Ketoamidaten, oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen wie insbesondere 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE).

Besonders bevorzugt wird bei der Herstellung des Polyurethanpolymers **PU** ein Bismutkatalysator, insbesondere ein Bismutcarboxylat, verwendet.

Allgemein kann der Katalysator, der üblicherweise nach der Reaktion im Polyurethanpolymer **PU** und damit der Zusammensetzung verbleibt, auch die Rolle eines Hydrolyse- oder Vernetzungskatalysators für Organosilane **OS** übernehmen. Dies kann bei und nach der Anwendung der Haftvermittlerzusammensetzung vorteilhaft sein, da eine wesentliche Beschleunigung oder Verbesserung der Haftvermittlerwirkung erzielt werden kann.

<u>Organosilan **OS**</u>

Das Organosilan **OS** ist mit einer Menge von 0.1 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 0.5 bis 9 Gewichtsteilen, bevorzugt 1 bis 8 Gewichtsteilen, insbesondere 2.5 bis 7 Gewichtsteilen pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU** im Vorbehandlungsmittel enthalten. Organosilane **OS** ermöglichen eine gute Haftung auf Glas- sowie Keramiksubtraten und, je nach organischem Rest, auf vielen weiteren

Substraten. Ausserdem können Organosilane **OS**, wenn sie einen organischen Rest mit einer funktionellen Gruppe, die mit Isocyanatgruppen reagieren kann (wie beispielsweise Amino-, Hydroxy- oder Mercaptogruppen) mit dem Polyurethanpolymer **PU** reagieren und so einen besonders guten Haftverbund aufbauen.

Geeignet als Organosilan **OS** sind beispielsweise Hydroxysilane, Epoxysilane, Alkylsilane, Isocyanatosilane, Acrylatosilane, Mercaptosilane oder Aminosilane.

Insbesondere geeignet sind beispielsweise die Organo-Siliziumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Octyltrimethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Methyloctyldimethoxysilan; 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan; 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilane, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan;
3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-dimethoxymethylsilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-dimethoxymethylsilan, [3-(2-Aminoethylamino)-propyl]trimethoxysilan (= 4,7,10-Triazadecyl-trimethoxysilan), 2-Aminoethyl-trimethoxysilan, 2-Aminoethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethylmethoxydimethylsilan, 7-Amino-4-oxa-heptyldimethoxymethylsilan, N-(Methyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan;
3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercapto-propyl-methyldimethoxysilan;
3-Acylthiopropyltrimethoxysilan;
Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan.

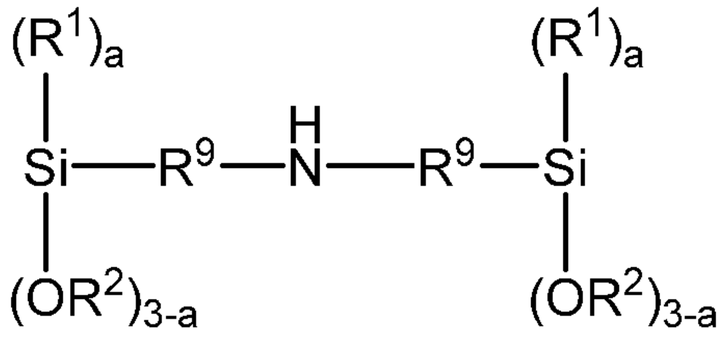
Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-methyldimethoxysilyl-propyl)tetrasulfan, Bis(3-triethoxylsilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-methyldiethoxysilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)disulfid, Bis(3-methyldimethoxysilylpropyl)disulfid, Bis(3-triethoxylsilylpropyl)disulfid und Bis(3-methyldiethoxysilylpropyl)disulfide;
Isocyanuratosilanverbindungen wie 1,3,5-N-Tris(3-trimethoxysilylpropyl)-isocyanuratosilan, 1,3,5-N-Tris(3-methyldimethoxysilylpropyl)isocyanuratosilan, 1,3,5-N-Tris(3-triethoxysilylpropyl)isocyanuratosilan, 1,3,5-N-Tris(3-methyl-diethoxysilylpropyl)isocyanuratosilan;
Auch geeignet sind die genannten Organo-Siliziumverbindungen, deren Alkoxygruppen durch Acetoxygruppen ersetzt sind, wie zum Beispiel Octyltri-acetoxysilan (Octyl-Si(O(O=C)CH_3)$_3$). Derartige Organo-Siliziumverbindungen spalten Essigsäure bei der Hydrolyse ab.
Ebenfalls geeignet sind Teilhydrolysate, Hydrolysate und Kondensate dieser genannten Silane, die als oligomere Organosiloxane auch kommerziell erhältlich sind.
Weiterhin geeignet sind Hydroxysilane.

Insbesondere geeignet sind die Organo-Siliziumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Bis-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin, Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-amin, 4,4,15,15-Tetraethoxy-3,16-dioxa-8,9,10,11-tetrathia-4-15-disilaoctadecan (Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid oder Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan), Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid.

Insbesondere geeignet sind weiterhin die Organo-Siliziumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tris-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin, Tris-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-amin, 1,3,5-tris[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-harnstoff (=Tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurat) und 1,3,5-tris[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-harnstoff (=Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)isocya-nurat).

Bevorzugt als Organosilane **OS** sind Aminosilane. Besonders bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, Bis[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin, 3-Aminopropyltriethoxy-silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan und Bis[3-(triethoxysilyl)-propyl]-amin sowie deren Mischungen untereinander.

Bevorzugt handelt es sich beim Organosilan **OS** um ein Aminosilan der Formel (III).



(III)

Dabei steht der Rest R^1 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere für eine Methyl- oder für eine Ethylgruppe.
Der Rest R^2 steht für eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt für eine Methyl-, Ethyl- oder für eine Isopropylgruppe, am meisten bevorzugt für eine Methyl- oder Ethylgruppe.
R^9 steht hierbei unabhängig voneinander für eine zweiwertige, lineare oder verzweigte, gegebenenfalls cyclische, Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, insbesondere Stickstoffatomen.

Beispiele für geeignete Organosilane der Formel (III) sind beispielsweise die Organosilane ausgewählt aus der Gruppe umfassend Bis-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin und Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-amin.

Als Hydroxysilane eignen sich beispielsweise solche, wie sie in der EP2805985 (insbesondere S. 2, Z. 51 bis S. 3, Z. 28) und der WO 2013/174891 (insbesondere S. 6, Z. 11 bis S. 8, Z. 5) und der WO 2013/174892 (insbesondere S. 6, Z. 6 bis S. 7, Z. 6) beschreiben sind.

Als Mercaptosilane eignen sich beispielsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldiethoxysilan.

Besonders bevorzugt sind Organosilan **OS** die mindestens eine hydrolysierbare Alkoxylsilangruppe aufweisen und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aminosilane, Hydroxysilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Isocyanuratosilane, Reaktionsprodukte aus Aminen und Epoxysilanen, Reaktionsprodukten aus Aminosilanen und Epoxiden, Reaktionsprodukte aus Aminosilanen und Epoxysilanen, Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und Aminosilanen, Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und Hydroxysilanen, Tetraalkoxytitanaten, Dialkoxy-bis-acetylacetonato-Titanaten, sowie Mischungen, Hydrolysate, Teilhydrolysate und/oder Kondensate dieser Verbindungen.

<u>Polyisocyanat **I2**</u>

Optional, aber in einigen Ausführungsformen bevorzugt kann das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel auch zusätzliche Polyisocyanate enthalten. Diese werden bei Bedarf nach der Synthese des Polyurethanpolymers **PU** bei abschliessender Formulierung des Vorbehandlungsmittels zusammen mit dem Organosilan **OS** und dem Lösungsmittel **L** zugegeben oder können schon bei der Synthese von Polyurethanpolymer **PU** vorhanden sein. Im Rahmen dieser Beschreibung werden sie als Polyisocyanate **I2** bezeichnet.
Die Verwendung von Polyisocyanaten **I2** hat den Vorteil, dass die Verarbeitbarkeit und insbesondere auch die Offenzeit des Vorbehandlungsmittels verbessert werden. Weiterhin wird die Haftung auf bestimmten Substraten nochmals verbessert.

Das Polyisocyanat **I2** ist bevorzugt mit einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsteilen, insbesondere 3 bis 7

Gewichtsteilen pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU** im Vorbehandlungsmittel enthalten.

Als Polyisocyanate **I2** können alle Polyisocyanate verwendet werden, welche für Polyisocyanat **I1** verwendet werden können. Insbesondere kann Polyisocyanat **I2** mit Polyisocyanat **I1** identisch sein. In letzterem Fall kann ein Überschuss an Polyisocyanat **I1** bei der Synthese von Polyurethanpolymer **PU** verwendet werden, wobei dann nicht umgesetztes Polyisocyanat **I1** als Polyisocyanat **I2** in der Reaktionsmischung verbleiben kann.

Bevorzugt ist das Polyisocyanat **I2** ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), oligomeres oder polymeres MDI (PMDI), Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat und oligomeres oder polymeres Hexamethylen-1,6-diisocyanat (PHDI), und ist mit einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen pro 10 bis 30 Gewichtsteile Polyurethanpolymer **PU** im Vorbehandlungsmittel enthalten.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels enthält:

- 10 bis 30 Gewichtsteile, bevorzugt 15 bis 25 Gewichtsteile Isocyanatgruppen-haltiges Polyurethanpolymer **PU** wie vorgängig beschrieben;
- 0.1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsteile Organosilan **OS** wie vorgängig beschrieben;
- 1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsteile Polyisocyanat **I2** wie vorgängig beschrieben;
- 60 bis 90 Gewichtsteile, bevorzugt 65 bis 80 Gewichtsteile Lösungsmittel **L** wie untenstehend beschrieben.

In speziellen bevorzugten Ausführungsformen der ebengenannten Zusammensetzung besteht das Vorbehandlungsmittel aus diesen vier Komponenten, wobei allfällig aus der Synthese des Polyurethanpolymers **PU** vorhandenes, nicht reagiertes Polyisocyanat **I1** als Polyisocyanat **I2** gilt

und/oder Katalysator ebenfalls zum Gewicht des Polyurethanpolymers **PU** gezählt wird.

In speziellen bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels und insbesondere der ebengenannten Zusammensetzung ist das Organosilan **OS** ein Aminotrialkoxysilan und/oder das Polyisocyanat **I1** Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat und/oder das Polyisocyanat **I2** Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat.

Lösungsmittel **L**

Weiterhin umfasst das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel mindestens ein Lösungsmittel **L**.

Als Lösungsmittel **L** sind alle Lösungsmittel geeignet, welche die Bestandteile der Bindemittelzusammensetzung genügend lösen oder zumindest dispergieren können, damit eine stabile Lösung oder Dispersion entsteht. Weiterhin sollen die Lösungsmittel **L** keine gegenüber Isocyanaten oder Alkoxysilanen reaktive funktionelle Gruppen wie Hydroxylgruppen aufweisen. Alkohole sind somit beispielsweise nicht geeignet.

Es ist vorteilhaft, wenn das Lösungsmittel **L** eine vergleichsweise hohe Flüchtigkeit, also einen vergleichsweise niedrigen Siedepunkt und/oder Dampfdruck aufweist, damit eine rasches Verdunsten oder Verflüchtigen des Lösungsmittels **L** nach Anwendung des erfindungsgemässen Haftvermittlers auftritt. Es können aber auch schwerflüchtige oder hochsiedende Lösungsmittel verwendet werden, die dann aber möglicherweise mit einem „wipe-off“ Verfahren (Abwischen oder Aufsaugen des Lösungsmittels nach Abbinden des Bindemittels auf dem Substrat) entfernt werden müssen. Generell ist es bevorzugt, keine Lösungsmittel **L** zu verwenden, die toxikologisch sehr bedenklich oder äusserst leicht entflammbar sind. In diesen Fällen muss der Anwender dafür Sorge tragen, dass die Arbeitsplatzsicherheit genügend gewährleistet ist, beispielsweise durch genügende Lüftung,

persönliche Schutzausrüstung, oder Ausrüstung zur Vermeidung statischer Entladungen.

Geeignete Lösungsmittel **L** sind beispielsweise Ester von linearen oder verzweigten C_1 bis C_6 Carbonsäuren, insbesondere Mono- oder Disäuren, die mit Fettalkoholen oder linearen oder verzweigten C_1 bis C_6 Monoalkoholen verestert worden sind, sowie Ester von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere C_1- bis C_6-Alkoholen, die mit Fettsäuren verestert worden sind und cyclische solche Ester. Beispiele hierfür sind Laurinsäuremethylester, Laurinsäureethylester, Myrstinsäuremethylester und Laurylacetat.

Als Ester insbesondere geeignet sind ebenfalls Ester der Kohlensäure oder Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren. Als Ester der Kohlensäure sind insbesondere die Dialkylcarbonate zu nennen.
Weiterhin sind Ester von Carbonsäuren mit Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen geeignet.
Weiterhin geeignete Ester sind organische Phosphonate und Phosphate.
Weiterhin geeignet sind cyclische Ester, d.h. Lactone.

Weiterhin geeignet als Lösungsmittel **L** sind lineare oder verzweigte Etherverbindungen mit einer oder zwei Etherfunktionen, die C_2 bis C_{12} Alkylreste verbrücken.
Als Ether sind insbesondere auch Alkoxy-abgeschlossene Polyole, insbesondere Alkoxy-abgeschlossene Polyoxyalkylenpolyole, auch Alkoxyterminierte Polyetherpolyole geeignet. Beispiele hierfür sind Polypropylenglycol-Dialkylether oder Polyethylenglycol-Dialkylether. Beispiele hierfür sind Tetraglyme (Tetraethylenglycoldimethylether), Pentaglyme (Pentaethylenglycoldimethylether), Hexaglyme (Hexaethylenglycoldimethylether), Polyethylenglycoldimethylether, beispielsweise wie sie von Clariant unter den Namen Polyglykol DME 200 oder Polyglykol DME 250 kommerziell vertrieben werden, Diethylenglycoldibutylether, Polypropylenglykoldimethylether, Polyproproylenglykoldibutylether, Polyethylenglycolmonomethylethermonoacetat und Polypropylenglycolmonomethylethermonoacetat. Poly-

propylenglycol-Diether haben gegenüber den entsprechenden Poly-ethylenglycol-Diether den Vorteil, dass sie typischerweise über ein besseres Lösungsverhalten sowie bei höheren Molekulargewichten noch flüssig sind.

Ausserdem geeignet als Lösungsmittel **L** sind Ketone mit linearen oder verzweigten C_1 bis C_{12} Alkylresten sowie Amide, insbesondere Fettsäureamide oder cyclische Amide, d.h. Lactame.

Das Vorbehandlungsmittel kann ausserdem als Lösungsmittel **L** ein bei Raumtemperatur flüssiges Trägermittel mit einem Siedepunkt von grösser als 250°C bei Normdruck oder einem Dampfdruck von weniger als 0.1 mbar bei 20°C. Diese Art von Lösemittel hat den Vorteil, dass VOC-arme oder VOC-freie Zusammensetzungen formuliert werden können. „VOC“ bezeichnet flüchtige organische Verbindungen.
Als Trägermittel für VOC-arme oder VOC-freie Zusammensetzungen geeignet sind einerseits Weichmacher mit einem Siedepunkt von grösser als 250°C bei Normdruck oder einem Dampfdruck von weniger als 0.1 mbar bei 20°C. Insbesondere sind die Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ester der Phthalsäuren, Ester der aliphatischen Dicarbonsäure und Fettsäureester und organische Ester der Phosphorsäuren. Als Ester der Phthalsäuren sind insbesondere die Dialkylphthalate, vorzugsweise die Diester der Phthalsäure und der C_8 - C_{16}-Alkohle, insbesondere Dioctylphthalat (DOP), Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP) geeignet.
Ester der aliphatischen Dicarbonsäuren sind insbesondere die Ester der Adipinsäure oder der Sebacinsäure, wie beispielsweise Dioctyladipat (DOA), Diisodecyladipat (DIDA).
Es können auch Polyester verwendet werden können, wie beispielsweise Polyester von Adipinsäure oder Sebacinsäure mit Diolen, wie beispielsweise Hexandiol oder Butandiol, mit der Massgabe, dass diese Polyester bei Raumtemperatur flüssig sind.

Es gilt jedoch bei allen diesen Verbindungen, die als Lösungsmittel **L** eingesetzt werden, die Massgabe, dass diese bei 23°C, bevorzugt bei 10°C, insbesondere bei 5 °C flüssig (fliessfähig) sein müssen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittels ist das Lösungsmittel **L** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureestern, insbesondere Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Isopropylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat und 3-Methoxy-n-butylacetat, Ketonen, insbesondere Aceton, Butanon, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Acetale, insbesondere Ethylal, sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Toluol und Ethylbenzol, sowie aus Gemischen dieser Lösungsmittel.

Die Menge an Lösungsmittel **L1** in der Bindemittelzusammensetzung beträgt zwischen 60 und 90 Gewichtsteile, bevorzugt 65 bis 80 Gewichtsteile pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**.

Es kann durchaus von Vorteil sein, insbesondere wenn Bestandteile des Vorbehandlungsmittels nicht oder zu wenig löslich im Lösungsmittel **L** sind, dass Tenside, insbesondere in der Form als Emulgator und/oder Co-Emulgator, Bestandteile des Vorbehandlungsmittels sind. Solche Substanzen sind dem Fachmann auf dem Gebiet der lösungsmittelbasierten Haftvermittlerzusammensetzungen bekannt.

<u>Weitere Bestandteile</u>

Das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel kann weiterhin zusätzlich weitere Additive enthalten. Dazu gehören insbesondere Organotitanate, Industrieruss, Kieselsäuren, insbesondere pyrogene hydrophobe Kieselsäuren, UV-Marker, sowie weitere Additive, die für Vorbehandlungsmittel üblich sind.

Organotitanate können als haftvermittelnde Additive zugegeben werden. Organotitanate weisen hierbei mindestens einen über eine Sauerstoff-Titan-Bindung an das Titanatom gebundenen Substituenten auf.
Besonders geeignet dafür sind Verbindungen, bei denen alle an das Titan gebundene Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Alkoxygruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe, Dialkylphosphatgruppe, Dialkylpyrophosphatgruppe und Acetylacetonatgruppe ausgewählt sind, wobei alle Substituenten identisch oder verschieden voneinander sein können.
Besonders geeignet als Carboxylatgruppen haben sich insbesondere Carboxylate von Fettsäuren erwiesen. Als bevorzugtes Carboxylat gilt Decanoat.
Organo-Titanverbindungen, die geeignet sind als Organotitanate im erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittel, sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei der Firma Kenrich Petrochemicals oder DuPont. Beispiele für geeignete Organo-Titanverbindungen sind beispielsweise Ken-React® KR TTS, KR 7, KR 9S, KR 12, KR 26S, KR 33DS, KR 38S, KR 39DS, KR44, KR 134S, KR 138S, KR 158FS, KR212, KR 238S, KR 262ES, KR 138D, KR 158D, KR238T, KR 238M, KR238A, KR238J, KR262A, LICA 38J, KR 55, LICA 01, LICA 09, LICA 12, LICA 38, LICA 44, LICA 97, LICA 99, KR OPPR, KR OPP2 von Kenrich Petrochemicals oder Tyzor ® ET, IBAY, TBT, TOT TPT, NPT, BTM, AA, AA-75, AA-95, AA-105, TE, ETAM, OGT von DuPont oder Dorf Ketal.
Als bevorzugt gelten Ken-React® KR 7, KR 9S, KR 12, KR 26S, KR 38S, KR44, LICA 09, LICA 44, NZ 44, sowie Tyzor® ET, IBAY, TBT, TOT, TPT, NPT, BTM, AA, AA-75, AA-95, AA-105, TE, ETAM, OGT von DuPont / Dorf Ketal. Besonders bevorzugt sind Tyzor® TBT, Tyzor® OGT und, besonders bevorzugt, Tyzor® IBAY.

Es ist dem Fachmann klar, dass diese Organo-Titanverbindungen unter dem Einfluss von Wasser hydrolysieren und an das Ti-Atom gebundene OH-Gruppen bilden. Derartige hydrolysierte, beziehungsweise teilhydrolysierte, Organo-Titanverbindungen können dann ihrerseits kondensieren und Kondensationsprodukte bilden, welche Ti-O-Ti Bindungen aufweisen. Sind

Silane und/oder Titanate im Haftvermittler gemischt, sind auch gemischte Kondensationsprodukte möglich, welche Si-O-Ti Bindungen aufweisen. Ein geringer Anteil an derartigen Kondensationsprodukten ist möglich, insbesondere wenn sie löslich, emulgierbar oder dispergierbar sind.

Organotitanate werden, falls vorhanden, üblicherweise in denselben Mengen eingesetzt wie das Organosilan **OS**.

Das Vorbehandlungsmittel kann weiterhin bevorzugt mindestens ein Trocknungsmittel enthalten. Ein solches erhöht die Lagerstabilität der Zusammensetzung, indem allfällig vorhandenes Wasser gebunden und somit die unerwünschte, verfrühte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen im Gebinde gehemmt wird.

Als Trocknungsmittel geeignet sind zum Beispiel reaktive Silane, wie Tetramethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, α-funktionelle Silane wie N-(Silylmethyl)-O-methyl-carbamate, insbesondere N-(Methyldiethoxysilylmethyl)-O-methyl-carbamat, (Methacryloxymethyl)silane, Ethoxymethylsilane, N-Phenyl-, N-Cyclohexyl- und N-Alkylsilane, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe, sowie Isocyanate.

Die Menge an Trocknungsmittel im Vorbehandlungsmittel, falls vorhanden, beträgt zwischen 0 und 3 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Vorbehandlungsmittel.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn Vorbehandlungsmittel einen Füllstoff enthält. Der Füllstoff kann anorganisch oder organisch sein. Es ist besonders vorteilhaft, wenn der Füllstoff einen Partikeldurchmesser von weniger als 100 Mikrometer, insbesondere von weniger als 1 Mikrometer, aufweist. Besonders bevorzugt sind Russe, Kreide, insbesondere beschichtete Kreiden, und unterschiedliche Formen von Siliziumdioxid, wie Quarzmehl, colloidale oder pyrogene Kieselsäuren, bevorzugt pyrogene Kieselsäuren, meist bevorzugt pyrogene hydrophobe Kieselsäuren. Als meist bevorzugter Füllstoff gilt

Industrieruss (carbon black). Dieser führt zu einer besonders guten UV-Beständigkeit der Verklebung, was beispielsweise für Fenster- und Automobilglasverklebungen vorteilhaft ist. Bevorzugte Mengen an Füllstoff, insbesondere Industrieruss, sind 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Haftvermittlerzusammensetzung.

Ein allfällig vorhandener Füllstoff ist bevorzugt mit einer Menge von 0.1 bis 15 Gewichtsteilen, insbesondere 0.5 bis 10 Gewichtsteilen pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU** im Vorbehandlungsmittel enthalten.

Eine bevorzugte Menge von Industrieruss in der Zusammensetzung ist insbesondere 0.1 bis 15 Gewichtsteile, bevorzugt 0.5 bis 10 Gewichtsteile pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**.

Eine bevorzugte Menge von pyrogener hydrophober Kiesesläure in der Zusammensetzung ist insbesondere 0.1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0.5 bis 7.5 Gewichtsteile pro 10 bis 30 Gewichtsteile des Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**.

Die Verwendung von Füllstoffen ist darüber hinaus insbesondere für die mechanische Verstärkung des Vorbehandlungsmittels geeignet. Weiterhin lassen sich unter Verwendung von Füllstoffen dickschichtigere Applikationen realisieren.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Vorbehandlungsmittels gemäss dieser Erfindung ist frei von Füllstoffen, insbesondere frei von Industrieruss und pyrogener hydrophober Kieselsäure. Damit lassen sich auf einfache Weise klare, transparente und weitgehend farblose Vorbehandlungsmittel darstellen, welche insbesondere gegenüber Russ-enthaltenden Vorbehandlungsmitteln den Vorteil haben, nach Anwendung keine sichtbaren Spuren zu hinterlassen.

Wenn es sich beim Vorbehandlungsmittel um einen Primer handelt, kann es vorteilhaft sein, wenn zusätzlich mindestens ein organischer Filmbildner eingesetzt wird. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein Epoxidharz oder Poly(meth)acrylat handeln.

Die Zusammensetzung kann zusätzlich auch noch weitere Bestandteile aufweisen. Insbesondere handelt es sich hierbei um Pigmente, Farbstoffe, UV-Marker, Fluoreszenzindikatoren, Verlaufsadditive, Biozide, insbesondere Algizide oder Fungizide, Thixotropiermittel, Flammhemmer und Stabilisatoren.

Insbesondere bevorzugt enthält das erfindungsgemässe Vorbehandlungsmittel einen UV-Marker. Dabei handelt es sich um eine Substanz, die unter UV-Licht sichtbar wird. Die Verwendung einer solchen Substanz hat den Vorteil, dass nach dem Auftragen von transparenten Vorbehandlungsmitteln überprüft werden kann, wo die Zusammensetzung genau aufgetragen worden ist und/oder wo der Klebstoff aufzutragen ist.

Die erfindungsgemässen Vorbehandlungsmittel lassen sich vielseitig verwenden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellen sie einen Primer oder einen Haftvermittlervoranstrich dar.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verklebung oder zum Abdichten. Dieses Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

i) Applikation eines Vorbehandlungmittels wie vorgängig beschrieben auf ein zu verklebendes oder abzudichtendes Substrat **S1**;

ii) Bevorzugt Ablüften des applizierten Vorbehandlungsmittels, so dass sich aus dem Vorbehandlungsmittel auf dem Substrat **S1** ein Film bildet;

iii) Applikation eines Klebstoffes oder Dichtstoffes auf den Film, der aus dem Vorbehandlungsmittel gebildet wurde und der sich auf dem Substrat **S1** befindet;

iv) Kontaktieren des Klebstoffs oder Dichtstoffes mit einem zweiten Substrat **S2**, wobei das zweite Substrat optional vorgängig ebenfalls mit

demselben oder einem anderen Vorbehandlungsmittel behandelt worden ist.

Als Kleb- oder Dichtstoff im ebengenannten Verfahren kann grundsätzlich jeder handelsübliche Klebstoff oder Dichtstoff verwendet werden. Die Auswahl richtet sich unter anderem nach der Offenzeit und den mechanischen Erfordernissen an den gebildeten Verbund. Es hat sich gezeigt, dass dieses Verfahren insbesondere gut für Polyurethan-Kleb- oder Dichtstoffe, insbesondere für Polyurethanklebstoffe, welche mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer enthalten, geeignet ist. Derartige Polyurethanklebstoffe härten unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit über eine Vernetzungsreaktion der Isocyanatgruppen aus und sind kommerziell breit erhältlich, insbesondere unter dem Namen Sikaflex®, SikaTack® oder SikaBond® von Sika Schweiz AG. Ebenfalls besonders gut geeignet ist die Haftvermittlerzusammensetzung für silanterminierte (silanfunktionelle) Kleb- und Dichtstoffe, wobei solche ebenfalls, beispielsweise unter dem Namen Sikaflex® oder SikaBond® von Sika Schweiz AG, erhältlich sind.

Vor dem Schritt iii) kann allenfalls ein Schritt des Abwischens mit einem trocknen Tuch (in der Fachsprache vielfach als „wipe off“ bezeichnet) erfolgen. Mit der Applikation des Klebstoffes oder Dichtstoffes kann zugewartet werden bis die Haftvermittlerzusammensetzung abgelüftet ist. Es hat sich jedoch erstaunlicherweise gezeigt, dass die Applikation des Klebstoffes oder des Dichtstoffes in den meisten Fällen auch direkt auf den noch feuchten Haftvermittlerzusammensetzungsfilm, d.h. „nass in nass“, möglich ist, ohne dass dies bemerkenswerte Nachteile in der Haftung oder der Mechanik des ausgehärteten Dicht- oder Klebstoffes zur Folge hätte. Eine geeignete und bevorzugte Ablüftzeit für Schritt ii) ist zwischen 1 und 20 min, bevorzugt zwischen 2 und 15 min, insbesondere zwischen 3 und 10 min. Dabei spielt es überraschenderweise keine grosse Rolle, bei welcher Temperatur abgelüftet wird.

Das Substrat **S1** kann gleich oder verschieden von Substrat **S2** sein.

Geeignete Substrate **S1** oder **S2** sind beispielsweise anorganische Substrate wie Glas, Glaskeramik, Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips und Natursteine wie Granit oder Marmor; Metalle oder Legierungen wie Aluminium, Stahl, Buntmetalle, verzinkte Metalle; organische Substrate wie Holz, Kunststoffe wie PVC, Polycarbonate, PMMA, Polyester, Epoxidharze; beschichtete Substrate wie pulverbeschichtete Metalle oder Legierungen; sowie Farben und Lacke.
Insbesondere bevorzugt als Substrate **S1** oder **S2** sind Glas, Glaskeramik, Aluminium und Lacke, insbesondere in der Form als Automobillack.
Die Substrate können bei Bedarf vor dem Applizieren der Vorbehandlung bzw. des Klebstoffes oder Dichtstoffes zusätzlich behandelt werden. Derartige zusätzliche Vorbehandlungen umfassen insbesondere physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren, beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder Behandeln mit Reinigern oder Lösemitteln.

In bevorzugten Ausführungsformen des eben beschriebenen Verfahrens umfasst das Substrat **S1** die Restraupe eines vorher teilweise entfernten, alten ausgehärteten Klebstoffs, Metall oder lackiertes Metall und Substrat **S2** umfasst Glas, Metall, lackiertes Metall oder Keramik.

In denselben oder anderen bevorzugten Ausführungsformen des eben beschriebenen Verfahrens ist der beschriebene Kleb- oder Dichtstoff ein Polyurethanklebstoff, welcher mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer enthält oder ein Klebstoff auf Basis silanfunktioneller Polymere.

Aus einem derartigen Verfahren zur Verklebung oder zum Abdichten resultiert ein Artikel. Da das Verfahren breit eingesetzt werden kann, zum Beispiel in der industriellen Verfertigung oder im Tief- oder Hochbau, ist auch dieser Artikel sehr vielfältiger Natur.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit einen Artikel, zu dessen Herstellung ein Verfahren wie vorgängig beschrieben eingesetzt worden ist.

Insbesondere handelt es sich hierbei um einen Artikel, welcher ein Bauwerk, ein Industriegut oder ein Transportmittel ist. Insbesondere stellt er ein Gebäude, oder ein Teil davon dar. Oder der Artikel ist insbesondere ein Transportmittel, insbesondere ein Automobil, Bus, Lastkraftwagen, Schienenfahrzeug, Schiff oder ein Luftfahrzeug.

Beispiele

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung über experimentelle Beispiele weiter erläutert.

Verwendete Polyole **P** für die Herstellung von Polyurethanpolymer **PU**

Die Polyole in Tabelle 1 wurden als Polyol **P** für die Herstellung der beispielhaften Isocyanat-haltigen Polyurethanpolymere **PU** verwendet.

Bezeichnung (Hersteller)	**Kategorie**	**OH-Zahl**
Joncryl 963 (BASF)	Poly(meth)acrylat-Polyol	130
Arufon UH-2000 (Toagosei)	Poly(meth)acrylat-Polyol	20
Synthalat A-TS 3737 (Synthopol)	Poly(meth)acrylat-Polyol	100
Setalux D A 160 (Nuplex)	Poly(meth)acrylat-Polyol	90
Arufon UH-2041 (Toagosei)	Poly(meth)acrylat-Polyol	120
Arufon UH-2190 (Toagosei)	Poly(meth)acrylat-Polyol	32
Desmophen 670 BA (Covestro)	Polyester-Polyol	145
Baycoll AD 2047 (Covestro)	Polyester-Polyol	55
Desmpohen C 1100 (Covestro)	Polycarbonat-Polyol	109

Tabelle 1: **V**erwendete Polyole **P**.

Bezeichnung (Hersteller)	**Funktion**	**Chemische Bezeichnung**
Silquest A1170 (Momentive)	Organosilan **OS**	Bis-(trimethoxysilylpropyl)amin
Coscat 83 (Vertellus)	Katalysator	Bismutcarboxylat
Desmodur RFE (Covestro)	Polyisocyanat **I1**	Tris(p-isocyanatophenyl) thiophosphat (27 Gew.-% in Ethylacetat)
Ethylacetat (Sigma Aldrich)	Lösungsmittel **L**	Ethylacetat

Tabelle 2: Weitere verwendete Rohstoffe.

Weitere verwendete Rohstoffe

Für die Herstellung der Beispielzusammensetzungen wurden zusätzlich die Rohstoffe der Tabelle 2 verwendet.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C1** (nicht erfindungsgemäss)

57 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 43 Gewichtsteile Arufon UH-2000 unter Rühren zugegeben. Danach wurden 0.01 Gewichtsteile Coscat 83 zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen (über Titration bestimmt) stabil blieb.

34.26 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 65.74 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 25% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C2** (erfindungsgemäss)

81.7 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 18.3 Gewichtsteile Synthalat A-TS 3737 (70 Gew.-% in Butylacetat) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt

und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.
57 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 38 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und anschliessend 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 25% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C3** (erfindungsgemäss)
87 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 13 Gewichtsteile Setalux D A 160 (60 Gew.-% in Xylol) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.
80 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 20 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt. Zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden anschliessend 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 29.5% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C4** (erfindungsgemäss)
88.5 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 11.5 Gewichtsteile Arufon UH-2041 unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.
56.5 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 43.5 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 25% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C5** (nicht erfindungsgemäss)

68 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 32 Gewichtsteile Arufon UH-2190 unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.

39.68 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 60.32 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 25% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C6** (nicht erfindungsgemäss)

82 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 18 Gewichtsteile Desmophen 670 BA (80 Gew.-% in Butylacetat) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.

80.3 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 19.7 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 30% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C7** (nicht erfindungsgemäss)

65 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 35 Gewichtsteile Baycoll AD 2047 unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb.

38.05 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 61.95 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es

resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 42.5% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C8** (erfindungsgemäss)

89.12 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 10.87 Gewichtsteile Joncryl 963 unter Rühren zugegeben. Danach wurden 0.01 Gewichtsteile Coscat 83 zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb. 57.24 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 42.76 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 23.5% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C9** (erfindungsgemäss)

460 g Joncryl® 963 und 540 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur® 44 MC L, von Covestro) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem Poly(meth)acrylaturethan-Polymer mit einem NCO-Gehalt von 14.0 Gewichts-%, einer Viskosität von 14.7 Pa·s bei 20 °C und einem Gehalt an monomerem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat von ca. 33 Gewichts-% umgesetzt.
Anschliessend wurden die flüchtigen Bestandteile, insbesondere der Grossteil des monomeren 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats, in einem Kurzwegverdampfer destillativ entfernt (Manteltemperatur 180 °C, Druck 0.1 bis 0.005 mbar, Kondensationstemperatur 47°C). Das so erhaltene Poly(meth)acrylaturethan-Polymer wies einen NCO-Gehalt von 4.8 Gewichts-%, eine Viskosität von 50.7 Pa·s bei 60 °C und einen Gehalt an monomerem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat von 0.12 Gewichts-% auf.
15.0 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 85.0 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt und zu 95 Gewichtsteilen dieser verdünnten Mischung wurden 5 Gewichtsteile Silquest A1170 hinzugefügt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 37% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C10** (nicht erfindungsgemäss)

89.12 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 10.87 Gewichtsteile Joncryl 963 unter Rühren zugegeben. Danach wurden 0.01 Gewichtsteile Coscat 83 zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb. 57.24 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 42.76 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 20% Feststoffanteil.

Die Vorbehandlungsmittel **C1** bis **C10** wurden in dicht schliessende Glasflaschen gegeben und nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur für die Haftversuche verwendet.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C11** (nicht erfindungsgemäss)

80 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 20 Gewichtsteile Desmophen C 1100 unter Rühren zugegeben. Danach wurden 0.01 Gewichtsteile Coscat 83 zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb. 96 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 55 Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 29% Feststoffanteil.

Herstellung des Vorbehandlungsmittels **C12** (nicht erfindungsgemäss)

88 Gewichtsteile Desmodur RFE wurden in einem Gefäss vorgelegt und anschliessend wurden 12 Gewichtsteile Desmophen C 1100 unter Rühren zugegeben. Danach wurden 0.01 Gewichtsteile Coscat 83 zugegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und während 8 h reagieren gelassen. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Messung der freien NCO-Gruppen stabil blieb. 96 Gewichtsteile der erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 37

Gewichtsteilen Ethylacetat verdünnt. Es resultierte ein homogenes, klares Vorbehandlungsmittel mit ca. 28% Feststoffanteil.

Adhäsionstest der Haftvermittlerzusammensetzungen

Die hergestellten Vorbehandlungsmittel wurden nun jeweils auf eine Luftseite und eine Zinnseite eines Floatglasssubstrates sowie auf die im Folgenden genannten Keramiksubstrate mittels damit getränktem Zellulosetuch (Tela®, Tela-Kimberly Switzerland GmbH) appliziert.

Verwendete Keramiksubstrate:

"JM 1PBL3020"	Johnson Matthey 1PBL3020 automotive glass enamel frit
"Ferro 14303"	Ferro 14 303 IR-7134 high durable windshield enamel frit
"Ferro 14316"	Ferro 14 316 IR-7363 high durable windshield enamel frit
"JM IL5350"	Johnson Matthey IL5350-WF734 automotive enamel frit
"Ferro 14633"	Ferro 14 633 IR-7355 automotive glass enamel frit
"Ferro 14531"	Ferro 14 531 IR-7344 automotive glass enamel frit
"Ferro 14251"	Ferro 14 251 automotive glass enamel frit

Alle Floatglass- und Keramiksubstrate wurden von der Firma Rocholl AG, Deutschland, bezogen.

Alle Substratuntergründe wurden unmittelbar vor der Applikation der Haftvermittlerzusammensetzung durch Abwischen mittels eines Zellulosetuches (Tela®), welches mit einem Gemisch Isopropanol/Wasser (2:1) getränkt wurde, gereinigt und mindestens 2 Minuten vor der Applikation des Vorbehandlungsmittels abgelüftet.

Das jeweilige Vorbehandlungsmittel wurde nach Applikation gemäss den Bedingungen in den Tabellen (Zeit, Temperatur, relative Luftfeuchte) abgelüftet und anschliessend wurde eine Rundraupe von einem SikaTack® Drive Klebstoff mittels Auspresskartusche und Düse aufgetragen. SikaTack® Drive ist ein einkomponentiger feuchtigkeitshärtender Polyurethanklebstoff, welcher

Polyurethanprepolymere mit Isocyanatgruppen, jedoch keine Haftvermittler enthält und bei Sika Schweiz AG kommerziell erhältlich ist. SikaTack® Drive ist ein Klebstoff, der speziell für Scheibenersatzverklebungen von Fahrzeugen eingesetzt wird.

Der Klebstoff wurde nach einer Aushärtezeit von 7 Tagen Normklimaraumlagerung (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit) („7d NC“), sowie nach einer anschliessenden Wasserlagerung („7d H_2O“) in Wasser bei 23°C während 7 Tagen, sowie nach einer anschliessenden Hitzelagerung von einem Tag bei 80 °C im Ofen („1d 80°C“), sowie nach einer anschliessend Kataplasma-Lagerung („7d KPL“) von 7 Tagen bei 70°C, 100 % rel. Luftfeuchtigkeit, bezüglich Adhäsion (Haftung) getestet.

Die Haftung des Klebstoffes wurde mittels ‚Raupentest' getestet. Hierbei wird die Raupe am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie Platzieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen. Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch visuelle Bestimmung des kohäsiven Anteils der Haftfläche.

Je höher der Anteil an kohäsivem Bruch ist, umso besser wird die Verklebung eingeschätzt. Testresultate mit Kohäsionsbrüchen von weniger als 70 % gelten typischerweise als ungenügend. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 bis 7 zusammengefasst. Die gezeigten Zahlen in den Tabellen beschrieben den prozentualen Anteil an kohäsivem Bruch.

Die Haftung auf Restkleberaupen wurde an ausgehärteten und gealterten Klebstoff-Schichten als Haftsubstrat bestimmt. Dazu wurde jeweils ein handelsüblicher Polyurethan-Klebstoff für die Scheibenverklebung (Sikaflex®-250 SV-3, von Sika Automotive Hamburg GmbH, sowie Sikaflex®-250 DM-6, von Sika Automotive Hamburg GmbH, sowie SikaTack® PRO, von Sika Schweiz AG) in Form einer Dreiecksraupe von ca. 8 mm Breite und ca. 10 mm Höhe auf einen Glaskörper appliziert, mit einem silikonbeschichteten Trennpapier bedeckt, auf eine Schichtdicke von ca. 5 mm verpresst, während 7 Tagen im Normklima ausgehärtet, das Trennpapier entfernt und die verpresste Kleberaupe während 14 Tagen bei 80 °C gealtert. Einige Substrate wurden zusätzlich noch während 7 Tage im Kataplasma gelagert. Anschliessend wurde die ausgehärtete und gealterte Kleberaupe bis auf eine Schichtdicke von ca. 1 mm vom Glaskörper weggeschnitten. Zusätzlich wurde noch ein Automobillack-Substrat verwendet.

Danach wurde im Normklima das jeweilige Vorbehandlungsmittel wie oben für die Adhäsionsversuche beschrieben auf dem jeweiligen Restraupensubstrat (bzw. Automobillackbsubstrat) appliziert und abgelüftet.

Als Klebstoff zum Testen der Adhäsion wurde wiederum SikaTack® Drive wie oben beschrieben verwendet. Der Klebstoff wurde in Form einer Dreiecksraupe von ca. 8 mm Breite und ca. 10 mm Höhe auf Streifen aus silikonbeschichtetem Trennpapier appliziert. Anschliessend wurden die auf das Trennpapier applizierten Dreiecksraupen umgedreht und so auf der auf dem Glaskörper verbliebenen Restkleberaupe platziert, dass das Trennpapier oben und die Zusammensetzung mit der Restkleberaupe in Kontakt war. Anschliessend wurde die Zusammensetzung auf eine Schichtdicke von ca. 5 mm verpresst, während 7d im Normklima ausgehärtet, dann das Trennpapier entfernt und die Haftung der ausgehärteten Zusammensetzung auf der Restkleberaupe getestet, indem die ausgehärtete Zusammensetzung am schmalen Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten, das eingeschnittene Ende der Zusammensetzung mit einer Rundzange festgehalten und versucht wurde, die Zusammensetzung vom Substrat (= Restkleberaupe) wegzuziehen. Dann wurde die Zusammensetzung erneut bis

auf das Substrat eingeschnitten, wobei der freigeschnittene Teil mit der Rundzange aufgerollt und wiederum versucht wurde, die Zusammensetzung vom Substrat abzuziehen. So wurde die Zusammensetzung ziehend vom Substrat weggeschnitten. Anschliessend wurde anhand des Bruchbildes die Haftung wie weiter oben beschrieben für die anderen Adhäsionstests bewertet. Die Resultate der Adhäsionstests auf Restkleberaupen und Automobillack sind in Tabelle 8 dargestellt. Eine Angabe „n/m“ in der Tabelle bedeutet, dass dieser Wert nicht gemessen wurde.

Vorbehandlungsmittel		**C1** (Ref.)	**C2**	**C3**	**C2**	**C3**
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		5 min, 23°C, 50% r.h.	3 min, 23°C, 50% r.h.		3 min, -10°C	
Substrat	Lagerung					
Floatglass (zinnseitig)	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
Floatglass (luftseitig)	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	90	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
JM 1PBL3020	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
Ferro 14303	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100

Tabelle 3: Adhäsionstests auf Floatglass- und Keramiksubstraten.

Vorbehandlungsmittel		**C1** (Ref.)	**C2**	**C3**	**C2**	**C3**
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		5 min, 23°C, 50% r.h.	3 min, 23°C, 50% r.h.		3 min, -10°C	
Substrat	Lagerung					
Ferro 14316	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
JM IL5350	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
Ferro 14633	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100
Ferro 14531	7d NC	0	100	100	100	100
	7d H_2O	0	100	100	100	100
	1d 80°C	0	100	100	100	100
	7d KPL	0	100	100	100	100

Tabelle 4: Adhäsionstests auf Keramiksubstraten.

Vorbehandlungsmittel		**C4**	**C5** (Ref.)	**C4**	**C5** (Ref.)	**C4**	**C5** (Ref.)
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		3 min, 23°C, 50% r.h.		3 min, -10°C		10 min, -10°C	
Substrat	Lagerung						
Floatglass (zinnseitig)	7d NC	100	100	100	95	100	0
	7d H_2O	80	50	100	100	100	95
	1d 80°C	100	100	100	100	100	100
	7d KPL	100	90	100	90	100	90
Floatglass (luftseitig)	7d NC	100	100	100	100	100	100
	7d H_2O	80	95	100	100	100	100
	1d 80°C	100	100	100	100	100	100
	7d KPL	100	95	100	90	100	100
JM 1PBL3020	7d NC	100	100	100	70	100	20
	7d H_2O	100	70	100	10	100	0
	1d 80°C	100	100	100	100	100	20
	7d KPL	100	50	100	100	100	80
Ferro 14303	7d NC	100	0	100	20	100	20
	7d H_2O	100	20	100	10	100	20
	1d 80°C	100	100	100	10	100	100
	7d KPL	100	100	100	10	100	30

Tabelle 5: Adhäsionstests auf Floatglass- und Keramiksubstraten.

Vorbehandlungsmittel		**C4**	**C5** (Ref.)	**C4**	**C5** (Ref.)	**C4**	**C5** (Ref.)
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		3 min, 23°C, 50% r.h.		3 min, -10°C		10 min, -10°C	
Substrat	Lagerung						
Ferro 14316	7d NC	100	70	100	0	100	95
	7d H_2O	100	0	100	0	100	90
	1d 80°C	100	95	100	0	100	100
	7d KPL	100	70	100	10	100	100
JM IL5350	7d NC	100	100	100	100	100	30
	7d H_2O	100	100	100	100	100	0
	1d 80°C	100	100	100	100	100	0
	7d KPL	100	100	100	100	100	0
Ferro 14633	7d NC	100	80	100	0	100	30
	7d H_2O	100	100	100	0	100	0
	1d 80°C	100	100	100	30	100	0
	7d KPL	100	100	100	0	100	20
Ferro 14531	7d NC	100	80	100	100	80	100
	7d H_2O	90	70	100	80	100	95
	1d 80°C	100	100	100	100	100	100
	7d KPL	100	90	100	100	100	80

Tabelle 6: Adhäsionstests auf Keramiksubstraten.

Vorbehandlungsmittel		**C6** (Ref.)	**C7** (Ref.)	**C8**	**C7** (Ref.)	**C8**	**C10** (Ref.)	**C11** (Ref.)	**C12** (Ref.)
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		10 min, 18°C, 25% r.h.			10 min, 5°C, 80% r.h.		10 min, 23°C, 25% r.h.		
Substrat	Lagerung								
Floatglass (zinnseitig)	7d NC	0	0	100	10	100	0	0	0
	7d H_2O	0	80	100	100	100	0	0	0
	1d 80°C	100	100	100	100	100	0	0	0
	7d KPL	100	100	100	100	100	0	0	0
Floatglass (luftseitig)	7d NC	80	0	100	60	100	0	0	50
	7d H_2O	0	90	100	60	100	0	0	20
	1d 80°C	100	100	100	100	100	0	0	90
	7d KPL	100	100	100	100	100	0	0	0
Ferro 14251	7d NC	70	0	100	40	100	0	0	0
	7d H_2O	30	90	100	100	100	0	0	0
	1d 80°C	100	100	100	100	100	0	0	0
	7d KPL	100	100	100	100	100	0	0	0

Tabelle 7: Adhäsionstests auf Floatglass- und Keramiksubstraten.

Vorbehandlungsmittel		**C2**	**C3**	**C8**	**C9**	**C10** (Ref.)
Ablüftbedingungen (Zeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte)		5 min, 23°C, 50% r.h.				
Klebstoff-Restraupe	Lagerung					
Sikaflex-250 SV-3	14d 80°C	100	100	100	100	100
	+7d KPL	100	100	100	100	100
Sikaflex-250 DM-6	14d 80°C	100	100	100	100	100
	+7d KPL	100	100	100	100	70
SikaTack PRO	14d 80°C	100	100	100	100	100
	+7d KPL	100	100	100	100	100
Automobillack (ohne Klebstoff-Restraupe)	7d NC	100	100	100	n/m	n/m
	7d H_2O	100	100	100	n/m	n/m
	1d 80°C	100	100	100	n/m	n/m

Tabelle 8: Adhäsionstests auf Klebstoffrestraupen und Automobillack.

Patentansprüche

1. Vorbehandlungsmittel für Verklebungen, enthaltend

   i) zwischen 10 und 30 Gewichtsteile mindestens eines Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymers **PU**, erhalten aus der Reaktion mindestens eines Poly(meth)acrylatpolyols **P** und mindestens eines Polyisocyanats **I1**, mit der Massgabe, dass das Poly(meth)acrylatpolyol **P** eine OH-Zahl von mindestens 35 aufweist und das Polyurethanpolymer **PU** einen NCO-Gehalt von zwischen 2.0 und 25.0 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer **PU** aufweist;

   ii) 0.1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Organosilans **OS**;

   iii) 0 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines weiteren Polyisocyanats **I2**;

   iv) 60 bis 90 Gewichtsteile eines Lösungsmittels **L**;

   v) 0 bis 15 Gewichtsteile eines Industrierusses;

   vi) 0 bis 10 Gewichtsteile einer pyrogenen hydrophoben Kieselsäure.

2. Vorbehandlungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanpolymer **PU** einen Restgehalt an unreagiertem Polyisocyanat **I1** von < 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanpolymer **PU** aufweist.

3. Vorbehandlungsmittel gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly(meth)acrylatolyol **P** eine mittlere OH-Funktionalität von 3.5 bis 4.5 aufweist und/oder ein mittleres Molekulargewicht M_n, gemessen mit GPC gegen Polystyrol, von 1000 bis 4000 g/mol aufweist.

4. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilan **OS** mindestens eine hydrolysierbare Alkoxysilangruppe aufweist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminosilane, Hydroxysilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Isocyanuratosilane, Reaktionsprodukte aus Aminen und

Epoxysilanen, Reaktionsprodukten aus Aminosilanen und Epoxiden, Reaktionsprodukte aus Aminosilanen und Epoxysilanen, Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und Aminosilanen, Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und Hydroxysilanen, sowie Mischungen, Hydrolysate, Teilhydrolysate und/oder Kondensate dieser Verbindungen.

5. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat **I1** Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), oligomeres oder polymeres MDI (PMDI) oder Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat ist.

6. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungmittel frei von Industrieruss und pyrogener hydrophober Kieselsäure ist.

7. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat **I2** ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), oligomeres oder polymeres MDI (PMDI), Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat und oligomeres oder polymeres Hexamethylen-1,6-diisocyanat (PHDI) ist und mit einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen im Vorbehandlungsmittel enthalten ist.

8. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilan **OS** ein Aminotrialkoxysilan ist und/oder das Polyisocyanat **I1** Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat ist und/oder das Polyisocyanat **I2** Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat ist.

9. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel **L** ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureestern, insbesondere

Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Isopropylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat und 3-Methoxy-n-butylacetat, Ketonen, insbesondere Aceton, Butanon, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Acetale, insbesondere Ethylal, sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Toluol und Ethylbenzol, sowie aus Gemischen dieser Lösungsmittel.

10. Vorbehandlungsmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polyurethanpolymers **PU** ein Bismutkatalysator verwendet wird.

11. Vorbehandlungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanpolymer **PU** erhalten wird:
- entweder aus der Reaktion von Tris(p-isocyanatophenyl)thiophosphat mit einem Poly(meth)acrylatpolyol, wobei das Poly(meth)acrylatpolyol eine mittlere OH-Funktionalität von 3.5 bis 4.5 aufweist;
- oder aus der Reaktion von Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) mit einem Poly(meth)acrylatpolyol, wobei das Poly(meth)acrylatpolyol eine mittlere OH-Funktionalität von 3.5 bis 4.5 aufweist und wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen von Polyisocyanat **I1** zu OH Gruppen des Poly(meth)acrylatpolyols **P** zwischen 3/1 und 10/1 liegt und wobei das überschüssige Polyisocyanat **I1** nach der Reaktion mittels Destillation entfernt wird.

12. Verfahren zur Verklebung oder zum Abdichten, umfassend die Schritte
i) Applikation eines Vorbehandlungmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 auf ein zu verklebendes oder abzudichtendes Substrat **S1**;
ii) Ablüften des applizierten Vorbehandlungsmittels, so dass sich aus dem Vorbehandlungsmittel auf dem Substrat **S1** ein Film bildet;
iii) Applikation eines Klebstoffes oder Dichtstoffes auf den Film, der aus dem Vorbehandlungsmittel gebildet wurde und der sich auf dem Substrat **S1** befindet;

iv) Kontaktieren des Klebstoffs oder Dichtstoffes mit einem zweiten Substrat **S2**, wobei das zweite Substrat optional vorgängig ebenfalls mit demselben oder einem anderen Vorbehandlungsmittel behandelt worden ist.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat **S1** die Restraupe eines vorher teilweise entfernten, alten ausgehärteten Klebstoffs, Metall oder lackiertes Metall umfasst und Substrat **S2** Glas, Metall, lackiertes Metall oder Keramik umfasst.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Kleb- oder Dichtstoff ein Polyurethanklebstoff ist, welcher mindestens ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer enthält oder ein Klebstoff auf Basis silanfunktioneller Polymere ist.

15. Artikel, insbesondere ein Bauwerk, ein Industriegut oder ein Transportmittel, zu dessen Herstellung ein Verfahren gemäss einem der Ansprüche 12 bis 14 durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/086214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i; ***C08G 18/10***(2006.01)i; ***C08G 18/22***(2006.01)i; ***C08G 18/28***(2006.01)i; ***C08G 18/62***(2006.01)i; ***C08G 18/76***(2006.01)i; ***C08G 18/77***(2006.01)i; ***C09J 5/00***(2006.01)i; ***C09J 175/04***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; C08J; C08G; C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016185918 A1 (HINZMANN DIRK [DE] ET AL) 30 June 2016 (2016-06-30)	1-6,8-10
A	page 6 - page 7; examples 2, 4	7,11-15
X	JP 2013018879 A (AUTO KAGAKU KOGYO KK) 31 January 2013 (2013-01-31)	1-6,8-10
Y	page 14; example 3; table 1 paragraph [0028] page 15; example 3; table 3	1-15
Y	WO 2018215445 A1 (SIKA TECH AG [CH]) 29 November 2018 (2018-11-29) page 32; example STP02; table 3 page 33; example 2; table 4	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 February 2021	**01 March 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Wohnhaas, Christian** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/086214

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2016185918 A1	30 June 2016	CN 105814145 A	27 July 2016
		DE 102013218976 A1	16 April 2015
		EP 3046975 A1	27 July 2016
		US 2016185918 A1	30 June 2016
		WO 2015039837 A1	26 March 2015
JP 2013018879 A	31 January 2013	JP 5776387 B2	09 September 2015
		JP 2013018879 A	31 January 2013
WO 2018215445 A1	29 November 2018	BR 112019021873 A2	26 May 2020
		CN 110650984 A	03 January 2020
		EP 3406644 A1	28 November 2018
		EP 3630863 A1	08 April 2020
		JP 2020521011 A	16 July 2020
		KR 20200010195 A	30 January 2020
		WO 2018215445 A1	29 November 2018

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/086214

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D175/04 C08G18/10 C08G18/22 C08G18/28 C08G18/62
C08G18/76 C08G18/77 C09J5/00 C09J175/04
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C08J C08G C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2016/185918 A1 (HINZMANN DIRK [DE] ET AL) 30. Juni 2016 (2016-06-30)	1-6,8-10
A	Seite 6 - Seite 7; Beispiele 2, 4	7,11-15

X	JP 2013 018879 A (AUTO KAGAKU KOGYO KK) 31. Januar 2013 (2013-01-31)	1-6,8-10
Y	Seite 14; Beispiel 3; Tabelle 1 Absatz [0028]	1-15
	Seite 15; Beispiel 3; Tabelle 3	

Y	WO 2018/215445 A1 (SIKA TECH AG [CH]) 29. November 2018 (2018-11-29)	1-15
	Seite 32; Beispiel STP02; Tabelle 3	
	Seite 33; Beispiel 2; Tabelle 4	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Februar 2021	01/03/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	**Bevollmächtigter Bediensteter**
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wohnhaas, Christian

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/086214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2016185918 A1	30-06-2016	CN 105814145 A	27-07-2016
		DE 102013218976 A1	16-04-2015
		EP 3046975 A1	27-07-2016
		US 2016185918 A1	30-06-2016
		WO 2015039837 A1	26-03-2015
JP 2013018879 A	31-01-2013	JP 5776387 B2	09-09-2015
		JP 2013018879 A	31-01-2013
WO 2018215445 A1	29-11-2018	BR 112019021873 A2	26-05-2020
		CN 110650984 A	03-01-2020
		EP 3406644 A1	28-11-2018
		EP 3630863 A1	08-04-2020
		JP 2020521011 A	16-07-2020
		KR 20200010195 A	30-01-2020
		WO 2018215445 A1	29-11-2018