



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 294**

51 Int. Cl.:

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01944206 .0**

96 Fecha de presentación : **01.06.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1289677**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

54 Título: **Imprimación basada en agua para promover la adhesión de adhesivos y sellantes a base de poliuretano.**

30 Prioridad: **01.06.2000 US 584685**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2010

73 Titular/es: **Sika Technology AG.**
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es: **Blank, Norman;**
Yao, Hong y
Rosenberg, Steven

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una composición de imprimación, que promueve la adhesión entre un adhesivo o sellador basado en poliuretano y un sustrato.

2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10

Los agentes de acoplamiento de organo silicio y organo titanio se han utilizado como promotores de adhesión, bien mezclados directamente en una formulación de adhesivo/sellador o en una composición de imprimación, para el pretratamiento de superficie previo a la aplicación de adhesivo/sellador sobre las superficies de sustrato.

15

Debido a su alta reactividad y elevado costo, estos agentes de acoplamiento son generalmente inadecuados para usar a altas concentraciones en formulaciones de adhesivo/sellador. Por otra parte, en muchas aplicaciones, no se obtiene una mejora significativa de las propiedades de adhesión del adhesivo/sellador, cuando se añaden sólo pequeñas cantidades de agente de acoplamiento a la composición de adhesivo/sellador.

20

Por tanto, la incorporación de agentes de acoplamiento de organo silicio y organo titanio a composiciones de imprimación, puede constituir un uso más práctico de esos agentes de acoplamiento. Aunque el uso de imprimaciones introduce una etapa adicional en la aplicación del adhesivo/sellador a un sustrato, la aplicación de la imprimación sigue siendo generalizada debido a su potente efecto de promover la adhesión.

25

Las composiciones de imprimación convencionales basadas en compuestos de acoplamiento de organo silicio y/o organo titanio, contienen una gran cantidad de disolventes orgánicos volátiles. Los disolventes orgánicos juegan un papel importante, no sólo en ajustar la viscosidad de la composición de imprimación, sino también como estabilizantes, por lo que proporcionan una vida útil más larga de la composición de imprimación.

30

Los disolventes utilizados en la formulación de composiciones de imprimación convencionales, son típicamente compuestos orgánicos volátiles (COV). Aunque dichas composiciones proporcionan buenas propiedades de mejora de la adhesión, la

35

liberación de COV durante la fabricación, almacenamiento o uso de las composiciones de imprimación, puede causar un daño significativo al medio ambiente. Los problemas medioambientales asociados con el uso de COV, han provocado la promulgación de normativas gubernamentales destinadas a hacer que el uso de estos compuestos se reduzca drásticamente y se llegue a eliminar ulteriormente. En vista de las normativas en contra de las emisiones de COV, se ha hecho un incesante esfuerzo en desarrollar composiciones de imprimación con bajo o ningún contenido de VOC.

La presente invención se refiere a una composición de imprimación acuosa, que promueve la adhesión de adhesivos o selladores de poliuretano a un sustrato. La composición de imprimación de esta invención es estable y genera poca o ninguna emisión de VOC.

OBJETOS Y SUMARIO DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención, proporcionar una composición de imprimación acuosa que promueve la adhesión de adhesivos o selladores de poliuretano a un sustrato. Preferiblemente, la composición de imprimación es estable y genera poca o ninguna emisión de VOC;

En un aspecto, la invención proporciona un método de adherir adhesivo o sellador basado en poliuretano a un sustrato, que comprende:

- i) aplicar una disolución de imprimación acuosa sobre un sustrato, comprendiendo dicha disolución de imprimación agua y un compuesto de aminotitanato;
- ii) aplicar un adhesivo o sellador basado en poliuretano al sustrato tratado con imprimación; y
- iii) formar un producto de la reacción entre la imprimación y el poliuretano.

En otro aspecto, la invención proporciona un sustrato que tiene en su superficie una capa de adhesivo o sellador, que comprende:

- i) un sustrato;
- ii) una capa de adhesivo o sellador de poliuretano; y
- iii) una imprimación entre el sustrato y el adhesivo o sellador de poliuretano, comprendiendo dicha imprimación un compuesto de aminotitanato;

en el que la imprimación y el poliuretano han formado un producto de reacción.

Es otro objeto de la presente invención, proporcionar una composición de imprimación acuosa basada en silano, que promueve la adhesión de adhesivos o selladores de poliuretano a un sustrato. Preferiblemente, la composición de imprimación es estable y genera poca o ninguna emisión de VOC;

En un aspecto, la invención proporciona un método de adherir un adhesivo o sellador basado en poliuretano a un sustrato, que comprende:

- i) aplicar una disolución de imprimación acuosa sobre un sustrato, comprendiendo dicha disolución de imprimación agua, un compuesto de aminotitanato, y un compuesto de epoxisilano con al menos un grupo epoxi y al menos dos grupos alcoxi;
- ii) aplicar un adhesivo o sellador de poliuretano al sustrato tratado con imprimación; y
- iii) formar un producto de la reacción entre la imprimación y el poliuretano

En aún otro aspecto, la invención proporciona un sustrato que tiene en su superficie una capa de adhesivo o sellador de poliuretano, que comprende:

- i) un sustrato;
- ii) una capa de adhesivo o sellador de poliuretano; y
- iii) una imprimación entre el sustrato y el adhesivo o sellador de poliuretano, comprendiendo dicha imprimación un compuesto de aminotitanato y un siloxano formado de la condensación de al menos un compuesto de epoxisilano y al menos dos grupos alcoxi;

en el que dicha imprimación y dicho poliuretano han formado un producto de reacción.

En aún otro aspecto más, la invención proporciona una disolución de imprimación acuosa, que comprende un compuesto de epoxisilano con al menos un grupo funcional epoxi y al menos dos grupos alcoxi, un compuesto de aminotitanato y agua, en la que el grupo epoxi se hidroliza a una funcionalidad etilen-glicol y el compuesto de aminotitanato mejora la adhesión de un adhesivo o sellador de poliuretano a un sustrato con respecto a dicha imprimación, que no contiene dicho compuesto de aminotitanato.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1, ilustra la formación de productos de reacción mezclados de silanoles.

La Figura 2, ilustra el equilibrio implicado conforme los alcoxisilanos son hidrolizados a silanoles, con subsiguiente formación de diversos oligómeros de siloxano.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

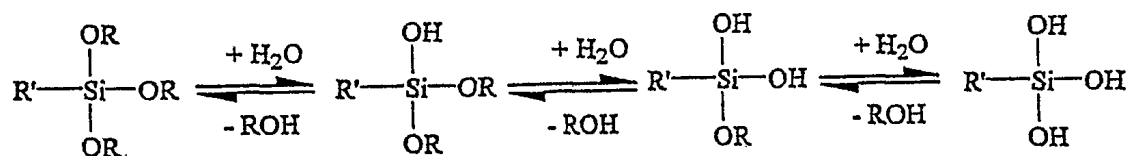
La presente invención proporciona una disolución de imprimación acuosa que comprende un compuesto de aminotitanato, que es útil en el pretratamiento de superficie, previamente a la aplicación de adhesivos/selladores basados en poliuretano sobre el sustrato. Preferiblemente, la disolución de imprimación acuosa contiene también un compuesto de epoxisilano. La disolución de imprimación promueve la adhesión entre el sellador o adhesivo y la superficie del sustrato. La disolución de imprimación de la invención tiene una larga vida útil, preferiblemente sin necesidad de usar COV en la disolución de imprimación o en su preparación.

La disolución de imprimación acuosa estable de la presente invención, que es baja o carente en contenido de COV, es ventajosa en cuanto se evitan los efectos perjudiciales de los componentes COV en el medio ambiente, sin sacrificar flexibilidad en la preparación, almacenamiento y uso de la disolución de imprimación. Preferiblemente, la disolución de imprimación genera unas emisiones de COV inferiores a 250 g/l, más preferiblemente ninguna emisión de COV. Además, el punto de inflamación de la disolución de imprimación es preferiblemente superior a 60°C, más preferiblemente superior a 99°C.

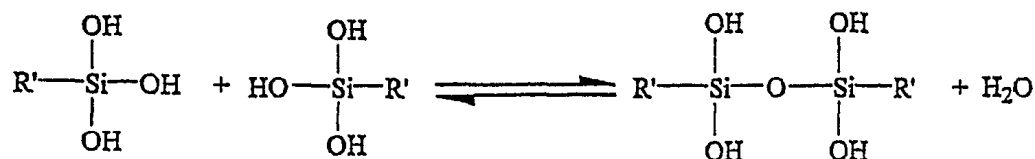
La disolución de imprimación acuosa se utiliza para facilitar la adhesión de un adhesivo o sellador basado en poliuretano a un sustrato. Cualquier sustrato compatible con la adhesión de un adhesivo o sellador basado en poliuretano, se encuentra dentro del alcance de la presente invención. Preferiblemente, el sustrato es un sustrato de base silicato, tal como vidrio flotante o vidrio revestido de cerámica (por ej., frita cerámica). Otros sustratos que se pueden usar en la presente invención incluyen plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV), aluminio pintado con uretano y otras superficies metálicas pintadas con uretano, aluminio pintado con epoxi y otras superficies metálicas pintadas con epoxi, y aluminio oxidado y otras superficies metálicas oxidadas, que incluyen acero o cinc, o acero revestido con aleación de cinc.

Cualquier adhesivo o sellador de poliuretano compatible con la disolución de imprimación acuosa se puede utilizar según la presente invención, incluyendo poliuretanos que contienen prepolímeros. Las composiciones de adhesivos y selladores de poliuretano utilizadas en la presente invención son generalmente productos de curado rápido, altamente viscosos y altamente tixotrópicos. Dichos productos son típicamente prepolímeros de uretano cargados con negro de carbono pesado y/o otras cargas, y se utilizan para pegar parabrisas a carrocerías de automóviles, o en adhesión estructural de metal a un sustrato metálico. Dichos productos incluyen, Sika-Tack® Ultrafast, Sika-Tack® Ultrafast II, Sika-Tack® Drive, Sika-Tack® PlusBooster, todos de Sika y U-400 HV de Essex. El contenido de la patente de EE.UU. nº 4.758.648, que se incorpora en la presente invención como referencia, describe cómo fabricar diversos adhesivos o selladores de poliuretano que se pueden utilizar en la misma.

Los alcoxisilanos son compuestos inestables en agua, que sufren una rápida hidrólisis a silanoles. La hidrólisis de un trialkoxisilano se puede representar como sigue:



Además, los silanoles se condensan para formar siloxanos. Por ejemplo,

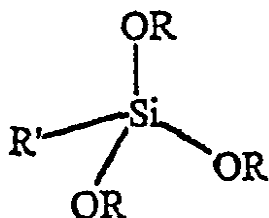


En condiciones reales, los silanoles forman productos de reacción mixtos, como se ilustra en la Figura 1.

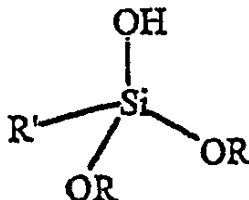
Por tanto, cuando los alcoxisilanos se disuelven en agua sufren una hidrólisis a silanoles, con subsiguiente formación de diversos oligómeros de siloxano. Conforme este procedimiento se acerca al equilibrio, los alcoxisilanos y silanoles llegan a ser indetectables y se encontrarán dos tipos de oligómeros de siloxano con diferente tipo de estructura supermolecular en una concentración casi inalterada. Un tipo de

oligómero, es un oligómero de dos dimensiones que contiene aún funcionalidades hidroxilo. Otro tipo de oligómero, es un oligómero/polímero tridimensional que puede no contener ninguna funcionalidad hidroxilo. Mientras se disponga de funcionalidades hidroxilo, el sistema permanecerá activo como agente de acoplamiento. Las diversas moléculas y el equilibrio implicado se pueden representar en las siguientes ilustraciones y en la Figura 2, respectivamente (las designaciones con letra de las estructuras moleculares corresponden a las curvas de equilibrio representadas en la Figura 2).

10 A: Silano (Trialcóxisilano)

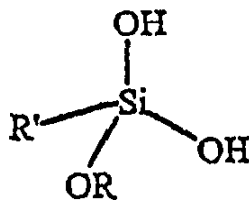


B: Manosilanol



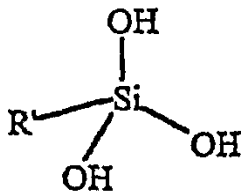
15

C: Silanodiol (Disilanol)



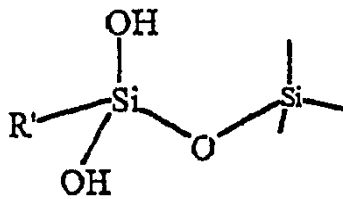
20

D: Silanotriol (Trisilanol)



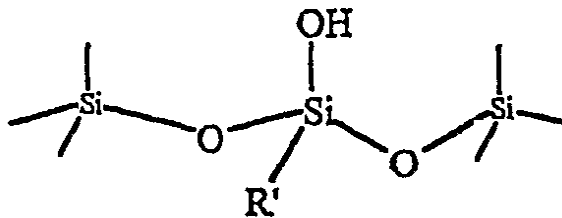
5

E: Estructura unidimensional (Estructura M)



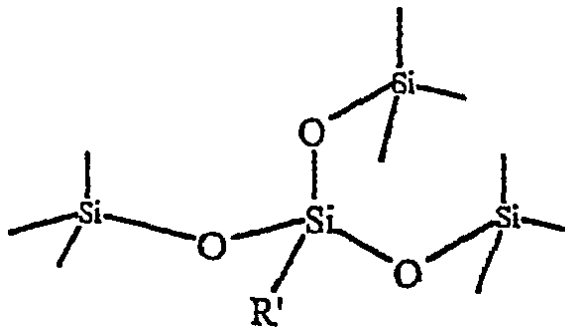
10

F: OHgómeros bidimensionales (Estructura D)



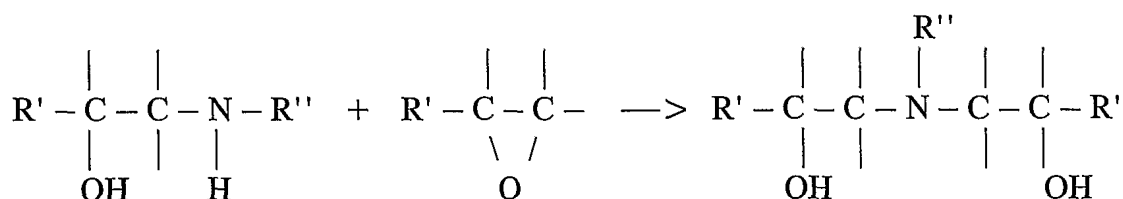
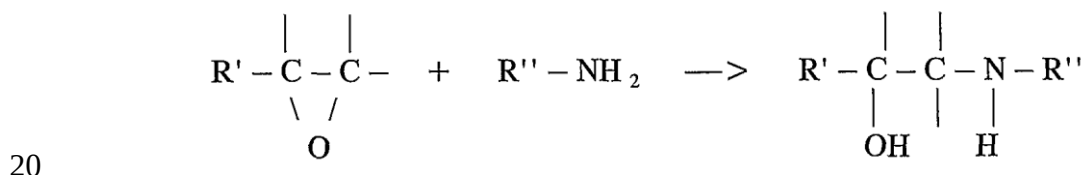
15

G: Oligómeros ramificados tridimensionales (Estructura D)



Los autores de la presente invención han desarrollado una composición de imprimación basada en agua, que contiene un compuesto de aminotitanato y un epoxisilano, de manera que se genera una matriz de silicio con funcionalidades hidroxilo para adherirse a un sustrato, por ejemplo una matriz basada en silicato. El grupo epoxi del epoxisilano, puede generar una funcionalidad etilenglicol que contiene hidroxilo para enlazar con grupos isocianato de un adhesivo o sellador basado en poliuretano. De ahí, que el epoxisilano actúe como agente de acoplamiento. Adicionalmente, las funcionalidades hidroxilo que resultan de la hidrólisis de grupos alkoxi del silano puede reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del sustrato, tal como una superficie basada en silicato. Asimismo, se considera que hay reacciones de intercambio cruzado de ésteres entre los epoxisilanos y los aminotitanatos.

Además, los grupos epoxi del epoxisilano pueden reaccionar con una funcionalidad amina, tal como la proveniente de aminotitanato, para formar un producto de hidroxiamina. Dichos productos de hidroxiamina luego pueden también acoplarse con poliuretano, a través de la reacción de la funcionalidad amina o de la funcionalidad hidróxido con grupos isocianato libres. Se considera que la formación de los productos de hidroxiamina ocurre como sigue.



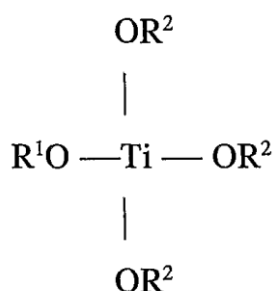
Asimismo, en un aspecto, la presente invención se refiere a una disolución de imprimación acuosa que contiene un compuesto de aminotitanato, pero sin un epoxisilano. El grupo amino del aminotitanato puede reaccionar con los grupos isocianato del poliuretano, y la funcionalidades alcoxí del átomo de titanio del aminotitanato, puede reaccionar con grupos hidroxilo presentes en la superficie del

sustrato. Por tanto, los aminotitanatos solos también pueden funcionar como agentes de acoplamiento en la presente invención.

El compuesto silano que actúa como agente de acoplamiento, tiene al menos un grupo epoxi que se puede hidrolizar para formar una funcionalidad etilenglicol, y también tiene al menos dos grupos alcoxi que son hidrolizables en agua para formar grupo hidroxilo. Cualquier epoxisilano que permite la adhesión a un sustrato y cualquier adhesivo o sellador basado en poliuretano está dentro del alcance de la presente invención.

Los epoxisilanos en los que menos de dos de los grupos alkoxi son grupos metoxi, llegan a ser difíciles de disolver en agua debido a su baja hidrofobicidad, y también poseen una velocidad de hidrólisis inferior a la de los epoxisilanos con al menos dos grupos metoxi. Sin embargo, dichos epoxisilanos son útiles cuando se desea reducir la posibilidad de fallos en la adhesión húmeda. Los epoxisilanos con menos de dos grupos metoxi deben usarse generalmente a bajas concentraciones, preferiblemente no superior a 1,0% en peso, más preferiblemente no superior a 0,5% en peso. Los epoxisilanos que pertenecen a este grupo incluyen β -(3,4-epoxicicloexil)etiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ -glicidoxipropilmetoxidiisopropoxisilano y γ -glicidoxipropiltriisobutoxisilano. Los epoxisilanos con menos de dos grupos metoxi se pueden usar en concentraciones relativamente más elevadas, preferiblemente superiores a 1,0% en peso, y más preferiblemente superiores a 1,0% en peso e inferiores a 1,5% en peso. Ejemplos de epoxisilanos con al menos dos grupos metoxi incluyen γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y β -(3,4-epoxicicloexil)etiltrimetoxisilano.

Además, se ha determinado que una composición de imprimación que contiene una combinación de un epoxisilano y un compuesto de aminotitanato proporciona una composición con una mejorada capacidad de promover la adhesión. Los aminotitanatos para usar en la presente invención, incluyen los que tienen la siguiente estructura general:



R^1 y R^2 son grupos alquilo, siempre que al menos uno de los R^1 sea sustituido con al menos un grupo amino. Generalmente, R^2 tiene más átomos de carbono que R^1 , y R^1 y R^2 son preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o isobutilo. Un compuesto de aminotitanato preferido es isopropiltri(N-etilendiamino)etiltitanato.

La disolución de imprimación acuosa de la presente invención, se puede formar por un procedimiento que es fácil de implementar y ampliar. Preferiblemente, el aminotitanato se disuelve en agua, preferiblemente en agua destilada o desionizada. La disolución se puede formar mediante métodos conocidos en la técnica. Los métodos preferidos incluyen agitación a alta velocidad y suave mezclamiento a temperaturas, por ejemplo, de hasta 60°C. El compuesto de epoxisilano se añade luego al agua y a la disolución de aminotitanato. El epoxisilano se disuelve en la disolución utilizando técnicas similares a las empleadas en disolver el aminotitanato en agua.

El epoxisilano y el compuesto de aminotitanato se pueden disolver en agua para formar una disolución acuosa clara y transparente. Preferiblemente, la relación ponderal entre el aminotitanato y el epoxisilano es al menos 2:1, más preferiblemente al menos 4:1 y lo más preferible al menos 5:1. Los epoxisilanos con al menos dos grupos metoxi, se disuelven preferiblemente en una proporción de 1,5 partes o menos por 100 partes de agua, más preferiblemente en una proporción de 1,0 partes o menos por 100 partes de agua. Los epoxisilanos con al menos dos grupos metoxi, se disuelven preferiblemente en una proporción de 1,0 partes o menos por 100 partes de agua, más preferiblemente en una proporción de 0,5 partes o menos por 100 partes de agua. Los compuestos de epoxisilanos con grandes grupos alcoxi están preferiblemente en una proporción de no más de 0,2 partes por 100 partes de agua. Los compuestos de aminotitanato se disuelven preferiblemente en una proporción de 10 partes o menos, más preferiblemente 5 partes o menos, por 100 partes de agua.

La disolución de imprimación acuosa de la presente invención se puede aplicar a un sustrato mediante cualquier método apropiado, que incluyen aplicación con brocha, pintar, pulverizar o impregnar la superficie, por ejemplo, con un papel absorbente impregnado de la disolución de imprimación. En la presente invención, los métodos de aplicación con brocha o pintar funcionan bien para aplicar una fina imprimación sobre el sustrato, como en el caso cuando se aplica una disolución de imprimación con baja concentración de compuestos de aminotitanato y epoxisilano (véase, por ej., el Ejemplo 2, a continuación). Impregnar la superficie de un sustrato

con un papel absorbente impregnado de la disolución de imprimación, es eficaz para aplicar imprimaciones con altas concentraciones de compuestos de aminotitanato y epoxisilano (véase, por ej., el Ejemplo 3, a continuación). Antes de aplicar la disolución de imprimación, la superficie del sustrato se limpia preferiblemente con la finalidad de
5 obtener el mejor resultado de adhesión. Se puede utilizar cualquier disolución de limpieza apropiada. Una disolución de 2 partes de alcohol isopropílico y 1 parte de agua es un agente de limpieza típico para superficies de vidrio, tales como parabrisas de automóviles. También, se puede utilizar una disolución acuosa jabonosa para limpiar la superficie de sustrato.

10 Asimismo, se ha encontrado, inesperadamente, que el uso de compuestos de epoxisilano con características hidrófobas, es ventajoso en mejorar la adhesión de la disolución de imprimación a ciertos sustratos, especialmente en condiciones húmedas. Por ejemplo, una disolución de imprimación que contiene γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano es útil para promover la adhesión al vidrio flotante, pero
15 la adición del silano más hidrófobo, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano a una disolución de imprimación que contiene γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, promueve más la adhesión mejorada al vidrio revestido de cerámica, especialmente la adhesión húmeda.

La disolución de imprimación acuosa según la presente invención, presenta
20 gran estabilidad durante el almacenamiento y proporciona excelentes propiedades de promoción de la adhesión, cuando se aplica a la superficie de un sustrato antes de aplicar un adhesivo o sellador basado en poliuretano a la superficie del sustrato. Preferiblemente, la disolución de imprimación tiene una vida útil de al menos 6 meses a 23°C en un recipiente hermético, más preferiblemente al menos 9 meses, y lo más
25 preferible al menos 12 meses. Como se utiliza en esta invención “vida útil” significa que la disolución de imprimación mantiene sus funciones como promotor de la adhesión. Además, la disolución de imprimación tiene un tiempo de secado inferior a 10 minutos, más preferiblemente inferior a 3 minutos.

30 **EJEMPLO 1**

Un ejemplo de formulación adhesiva de poliuretano para usar en la presente invención es como sigue:

1. Composición prepolimérica: un poliéter poliol (100 partes) con un número de OH de
35 42 y un peso medio molecular de 4.000 (Poly-G30-42 de Arch) se hizo reaccionar con

17 partes de difenilmetano-4, 4'-diisocianato fundido (Mondur M de Bayer) a 60 °C, durante 3-4 horas. El prepolímero tenía un contenido teórico en NCO libre final de 2,1%.

2. Formulación del adhesivo:

- | | |
|----|---|
| 5 | 250 partes de prepolímero (descrito antes) |
| | 60 partes de plastificante (Mesamoll de Bayer) |
| | 125 partes de negro de carbono (Printex 60 de Degussa) |
| | 63 partes de Arcilla (Whitex de Engelhard) |
| | 1 parte de promotor de adhesión (Silano A-187 de Witco) |
| 10 | 1 parte de catalizador (DABCO T-12 de Air Product). |

EJEMPLO 2

Se disolvió isopropiltri(N-etilendiamino)etiltitanato (0,88 g) (Ken-React KR44 de Kenrich) en 199,12 g de agua destilada. A continuación, se añadió γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (0,47 g) (Silquest Silane A-187 de Witco) y se disolvió para formar la disolución de imprimación.

Se prepararon cuatro muestras de la disolución de imprimación y se envejecieron durante períodos de tiempo variables y en condiciones diversas. La Muestra WP6¹ se envejeció durante 7 días a una temperatura de 23°C. La Muestra WP6² se envejeció durante dos meses a una temperatura de 23°C. La Muestra WP6³ se envejeció durante doce meses a una temperatura de 23°C. La Muestra WP6⁴ se sometió a 10 ciclos de congelación/descongelación (-23°C a 23°C).

Para formar la Muestra WPVI, se disolvió isopropiltri(N-etilendiamino)etiltitanato (1 g) en 198 g de agua destilada. A continuación, se añadieron y disolvieron γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (1g) y γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano (0,5 g).

Los sustratos se pretrataron impregnándolos con una mezcla de alcohol isopropílico (AIP) y H₂O. Tras el secado, se aplicaron con brocha finas capas de las diversas disoluciones de imprimación sobre los sustratos a temperatura ambiente.

Las propiedades de adhesión de las muestras de imprimación se sometieron a ensayo como sigue. Cada muestra de imprimación se aplicó a la superficie de un sustrato de vidrio flotante (Muestras WP6¹, WP6², WP6³ y WP6⁴) o un sustrato de vidrio revestido de cerámica (Frita de GM) (Muestra WPVI). Se dejó que transcurrieran unos pocos minutos para que se evaporen sustancias volátiles, es decir, agua, de la imprimación aplicada. A continuación, se aplicaron gránulos de un adhesivo de

uretano (Sika-Tack® Ultrafast) sobre la superficie tratada con imprimación. El revestimiento se mantuvo durante 7 días a una temperatura de 23°C. El revestimiento se mantuvo luego en agua durante otros 7 días a 23°C, y finalmente se sometió a una humedad relativa del 100% (HR) a 70°C durante un período final de 7 días. Tras cada uno de estos intervalos, el gránulo de uretano curado se sometió a ensayo para determinar la adhesión.

La Tabla I, recoge los resultados de los ensayos de adhesión de las cinco muestras. La escala de valores en los ensayos (valor numérico en ensayo de adhesión a la tracción) es como sigue: 1 indica por encima de 95% de rotura cohesiva, 2 indica por encima de 75% de rotura cohesiva, 3 indica por encima de 25% de rotura cohesiva, 4 indica por debajo de 25% de rotura cohesiva y 5 indica 100% de rotura adhesiva. Los resultados se presentan en grupos de tres números. Los números indican los resultados de ensayo, obtenidos al final de los periodos de 7 días sucesivos de mantener el revestimiento sobre la superficie del sustrato, como se describió antes.

Tabla I

Resultados de ensayo tras 7 días a 23°C + 7 días en H₂O + 7 días a 70°C y 100% HR

Sustrato	Pretratamiento	Imprimación*	Resultados**	Control (sin imprimación)
Vidrio flotante	IPA/H ₂ O	WP6 ¹	1/1/1	3/3/5
Vidrio flotante	IPA/H ₂ O	WP6 ²	1/1/1	3/3/5
Vidrio flotante	IPA/H ₂ O	WP6 ³	1/1/1	3/3/5
Vidrio flotante	IPA/H ₂ O	WP6 ⁴	1/1/1	3/3/5
Frita de GM (camión Chevy)	ninguno	WPVI	1/1/1	3/3/5

Los resultados que se muestran en la Tabla 1, indican que las disoluciones de la invención proporcionan una espectacular mejora de las propiedades de adhesión entre un sustrato y un adhesivo/sellador. Mientras que los ensayos de control llevados a cabo sin la aplicación de una imprimación mostraron poca o ninguna adhesión, todos los ensayos realizados con las disoluciones de imprimación según la invención, presentaron excelentes propiedades de adhesión.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se llevó a cabo en las mismas condiciones que el Ejemplo 2, pero con las siguientes excepciones.

5 Para formar la disolución de imprimación acuosa, se disolvió isopropiltri(N-etilendiamino)etiltitanato (5,09 g) (Ken-React KR44 de Kenrich) en 100 g de agua destilada. A continuación, se añadieron y disolvieron γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (1,33 g) (Silquest Silane A-187 de Witco) y γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano (1,01 g) (Silquest Silane Y-15078 de Witco).

10 La disolución de imprimación se aplicó sobre los sustratos, a través del uso de un papel absorbente impregnado de disolución de imprimación. El adhesivo sometido a ensayo era Sika-Tack® Ultrafast.

El sustrato tratado con imprimación/adhesivo se mantuvo durante 7 días a una temperatura de 23°C. El revestimiento se mantuvo luego en agua durante otros 7 días a 23°C, y finalmente se sometió a una humedad relativa del 100% (HR) a 70°C durante un periodo final de 7 días. Tras cada uno de estos intervalos, el gránulo de uretano curado se sometió a ensayo para determinar la adhesión. La Tabla II, recoge los resultados de los ensayos de adhesión de las muestras.

20

Tabla II

Resultados de ensayo tras 7 días a 23°C + 7 días en H₂O + 7 días a 70°C y 100% HR

Sustrato	Prelimpieza	Imprimación*	Resultados**
25 Frita de GM (camión Chevy)	ninguna	no	5/5/4
Frita de GM (camión Chevy)	ninguna	si	1-2/1/1
Frita de PPG (Cadillac DeVille)	ninguna	no	4-5/5/4
30 Frita de PPG (Cadillac DeVille)	ninguna	si	1-2/2/1
Frita de BMW	ninguna	no	5/5/1-2
Frita de BMW	ninguna	si	1/1/1

35

Aunque la invención se ha descrito en términos de realizaciones preferidas, el experto en la técnica percibirá que se pueden realizar diversas modificaciones,

sustituciones, omisiones o cambios conforme al espíritu de la misma. En consecuencia, se pretende que la única limitación del alcance de la presente invención provenga del alcance de las siguientes reivindicaciones, incluyendo sus equivalentes.

5

10

15

20

25

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un método de adherir un adhesivo o sellador basado en poliuretano a un sustrato, que comprende:

- 5 i) aplicar una disolución de imprimación acuosa sobre un sustrato, comprendiendo dicha disolución de imprimación agua, un compuesto de aminotitanato, y un compuesto de epoxisilano que tiene al menos un grupo epoxi y al menos dos grupos alkoxi;
- ii) aplicar un adhesivo o sellador basado en poliuretano al sustrato tratado con imprimación; y
- 10 iii) formar un producto de la reacción entre la imprimación y el poliuretano.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre al menos un grupo isocianato del poliuretano y al menos un hidroxilo de una funcionalidad etilenglicol, que resulta de la hidrólisis de un grupo epoxi del epoxisilano.

15

3. El método según la reivindicación 2, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y al menos una funcionalidad hidroxilo, que resulta de la hidrólisis de un grupo alkoxi del epoxisilano.

4. El método según la reivindicación 1, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el compuesto de aminotitanato y al menos un grupo isocianato del poliuretano.

20

5. El método según la reivindicación 4, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y el compuesto de aminotitanato.

25 6. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de epoxisilano y el compuesto de aminotitanato han reaccionado para formar un producto hidroxiamina, y dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente, entre al menos un grupo isocianato del poliuretano y al menos una funcionalidad hidroxilo o amina del producto hidroxiamina.

30 7. El método según la reivindicación 1, en el que el sustrato es un sustrato basado en silicato.

8. El método según la reivindicación 7, en el que el sustrato es vidrio flotante.

9. El método según la reivindicación 7, en el que el sustrato es vidrio revestido de cerámica.

10. El método según la reivindicación 1, en el que el adhesivo o sellador de poliuretano comprende un prepolímero.

11. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de aminotitanato es un promotor de la adhesión entre el sustrato y el adhesivo o sellador de poliuretano.

12. Un sustrato que tiene en su superficie una capa de adhesivo o sellador, que comprende:

- i) un sustrato;
- ii) una capa de adhesivo o sellador de poliuretano; y
- 10 iii) una imprimación entre el sustrato y el adhesivo o sellador de poliuretano, comprendiendo dicha imprimación un promotor de adhesión de aminotitanato y un siloxano, formado de la condensación de al menos un compuesto de epoxisilano, que tiene al menos un grupo epoxi y al menos dos grupos alkoxi;

15 en el que el poliuretano y la imprimación han formado un producto de reacción.

13. El sustrato según la reivindicación 12, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente, entre al menos un grupo isocianato del poliuretano y al menos un hidroxilo de una funcionalidad etilenglicol, que resulta de la hidrólisis de un grupo epoxi del epoxisilano.

20 14. El sustrato según la reivindicación 13, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y al menos una funcionalidad hidroxilo, que resulta de la hidrólisis de un grupo alcoxilo del epoxisilano.

15 15. El sustrato según la reivindicación 12, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el compuesto de aminotitanato y al menos un grupo isocianato del poliuretano.

16. El sustrato según la reivindicación 15, en el que el dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y el compuesto de aminotitanato.

30 17. El sustrato según la reivindicación 12, en el que el compuesto de epoxisilano y el compuesto de aminotitanato han reaccionado para formar un producto hidroxiamina, y dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente, entre al menos un grupo isocianato del poliuretano y al menos una funcionalidad hidroxilo o amina del producto hidroxiamina.

35 18. El sustrato según la reivindicación 12, en el que el sustrato es un sustrato basado en silicato.

19. El sustrato según la reivindicación 18, en el que el sustrato es vidrio flotante.

20. El sustrato según la reivindicación 18, en el que el sustrato es vidrio revestido de cerámica.

5 21. El sustrato según la reivindicación 12, en el que el adhesivo o sellador de poliuretano comprende un prepolímero.

22. Una disolución de imprimación acuosa, que comprende un compuesto de epoxisilano con al menos un grupo funcional epoxi y al menos dos grupos alcoxi, un compuesto de aminotitanato y agua, en la que el grupo epoxi se hidroliza a una
10 funcionalidad etilenglicol y el compuesto de aminotitanato mejora la adhesión de un adhesivo o sellador de poliuretano a un sustrato con respecto a dicha imprimación, que no contiene dicho compuesto de aminotitanato.

23. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 22, en la que el compuesto de epoxisilano es capaz de formar un producto de reacción con un
15 adhesivo o sellador de poliuretano aplicado a un sustrato pretratado con la disolución de imprimación, formando un enlace covalente entre al menos un grupo isocianato y al menos un hidroxilo de una funcionalidad etilenglicol, que resulta de la hidrólisis de un grupo epoxi del epoxisilano.

24. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 23, en la que
20 dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y al menos una funcionalidad hidroxilo, que resulta de la hidrólisis de un grupo alcoxi del epoxisilano.

25. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 22, en la que el compuesto de aminotitanato es capaz de formar un producto de reacción con un
25 adhesivo o sellador de poliuretano aplicado a un sustrato pretratado con la disolución de imprimación, formando un enlace covalente entre el compuesto de aminotitanato y al menos un grupo isocianato del poliuretano.

26. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 25, en la que
30 dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y el compuesto de aminotitanato.

27. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 22, en la que el compuesto de epoxisilano y el compuesto de aminotitanato son capaces de reaccionar para formar un producto hidroxiamina, y el producto hidroxiamina es a su vez capaz de formar un producto reacción con un adhesivo o sellador de poliuretano,
35 aplicado a un sustrato pretratado con la disolución de imprimación, formando al menos

un enlace covalente entre al menos un grupo isocianato del poliuretano y al menos una funcionalidad hidroxilo o amina del producto hidroxiamina.

28. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 22, en la que la disolución tiene una vida útil de al menos 6 meses a 23°C en un recipiente
5 hermético.

29. La disolución de imprimación acuosa según la reivindicación 22, en la que la disolución tiene una vida útil de al menos 9 meses a 23°C en un recipiente hermético.

30. La disolución acuosa según la reivindicación 22, en la que el compuesto de
10 epoxisilano es γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano.

31. La disolución acuosa según la reivindicación 22, en la que el compuesto de aminotitanato es isopropil(N-etilendiamino)etiltitanato.

32. Un método de adherir un adhesivo o sellador basado en poliuretano a un sustrato, que comprende:

- 15 i) aplicar una disolución de imprimación acuosa sobre un sustrato, comprendiendo dicha disolución de imprimación agua y un compuesto de aminotitanato;
- ii) aplicar un adhesivo o sellador de poliuretano al sustrato tratado con imprimación; y
- 20 iii) formar un producto de la reacción entre la imprimación y el poliuretano.

33. El método según la reivindicación 32, en el que dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el compuesto de aminotitanato y al menos un grupo isocianato del poliuretano.

25 34. El método según la reivindicación 33, en el que dicho producto de reacción comprende al menos un enlace covalente entre el sustrato y el compuesto de aminotitanato.

35. El método según la reivindicación 32, en el que dicho compuesto de aminotitanato es un promotor de la adhesión entre el sustrato y el adhesivo o sellador
30 de poliuretano.