



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 223 145**

⑮ Int. Cl.:

C09J 5/02 (2006.01)

C03C 23/00 (2006.01)

C03C 17/28 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 27/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

⑯ Número de solicitud europea: **98964166 .7**

⑯ Fecha de presentación : **18.12.1998**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1042419**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2000**

⑭ Título: **Método para adherir un adhesivo de uretano a una superficie pintada con una composición de pre-impregnación.**

⑩ Prioridad: **18.12.1997 US 68038 P**

⑬ Titular/es: **ESSEX SPECIALTY PRODUCTS, Inc.**
1250 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326, US

⑮ Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.02.2005**

⑭ Inventor/es: **Lin, Renhe, R.**

⑮ Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.02.2008**

⑮ Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.02.2008**

⑭ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

DESCRIPCIÓN

Método para adherir un adhesivo de uretano a una superficie pintada con una composición de pre-impregnación.

5 La presente invención describe un método para llevar a cabo la adhesión de un sellador de uretano a un sustrato pintado y las composiciones usadas para ello.

10 La unión efectiva de vidrio a sustratos pintados es importante en industrias tales como la industria del automóvil. Por ejemplo, los parabrisas deben estar unidos eficazmente al cuerpo del automóvil con el objeto de soportar el techo del automóvil en casos de choques o vuelcos. Típicamente, se utiliza un sellador de uretano para unir la superficie de vidrio a la superficie pintada. Sin embargo, a veces resulta difícil adherir directamente de forma satisfactoria los selladores de uretano a las superficies pintadas.

15 En consecuencia, para obtener niveles aceptables de adhesión de uretano a las superficies de los cuerpos pintados de los automóviles, los fabricantes de automóviles necesitan con frecuencia una etapa extra preliminar de aplicación de un revestimiento imprimante a la superficie pintada antes de aplicar el adhesivo. Por ejemplo la patente de EE.UU. nº 4.525.511, titulada “*Methods and Compositions for Improving Bonding to Painted Surfaces*” describe tanto un imprimante como un método de imprimación (incorporado en la presente memoria por referencia). Solo mediante el uso de un revestimiento externo de imprimación como éste puede llevarse a cabo la adherencia satisfactoria del sellador de uretano y las juntas de las superficies pintura-vidrio.

20 La patente de EE.UU. nº 4.857.366 (“la patente 366”) expedida a Schumacher, titulada “*Method for Obtaining Adhesion of Urethane Sealant to a Painted or Glass Surface*”, representa un avance en la técnica de unión vidrio-superficie pintada, debido a que se elimina la etapa de imprimación (incorporada en la presente memoria por referencia). La “patente 366” describe un método para tratar una superficie pintada para conseguir la adhesión de un sellador de uretano a la superficie pintada. El método descrito allí incluye aplicar una disolución de ácido para-toluenosulfónico y un disolvente seleccionado del grupo que consiste en cetonas, alcoholes y ésteres alifáticos. Sin embargo, los disolventes descritos en “la patente 366” son relativamente peligrosos para el medio ambiente. Además, las disoluciones descritas en “la patente 366” frecuentemente dejan un residuo ácido antiestético en la superficie tratada, afectando por tanto negativamente al brillo de ciertos tipos de pintura.

25 Fabian *et al.*, en la patente de EE.UU. 4.239.549, describe un proceso para preparar fácilmente formulaciones de pigmentos de ftalocianina dispersos en agua. Tales composiciones comprenden del 70 al 95 por ciento en peso de pigmento de ftalocianina finamente dividido y de 30 a 5 por ciento en peso de uno o más ácidos alquil/aryl sulfónicos.

30 Sería un avance en la técnica de los adhesivos y los selladores proporcionar un método y composición para el tratamiento de una superficie pintada que pueda mejorar eficientemente la adhesión entre el sellador de uretano y la superficie pintada. También sería un avance en la técnica proporcionar una composición más amable con el medio ambiente que las composiciones descritas en la técnica anterior citada antes, y que no deje un residuo antiestético en la superficie pintada y no afecte negativamente al brillo de la superficie pintada.

35 En un aspecto, la presente invención es un método para el tratamiento de una superficie pintada de manera que se proporcione adhesión al adhesivo de uretano aplicado posteriormente, que comprende las etapas de aplicar una disolución de pre-impregnación a la superficie, comprendiendo la solución de pre-impregnación de 0,5 por ciento a 10 por ciento en peso de un ácido aromático sulfónico con sustitución hidrocarbilo basado en el peso total de la solución, en el que el resto hidrocarbilo tiene 6 o más átomos de carbono; y del 90 por ciento al 99,5 por ciento en peso de un disolvente basado en el peso total de la disolución que disuelve el ácido; y dejar evaporar el disolvente.

40 En un segundo aspecto, la presente invención es una composición de pre-impregnación que comprende de 0,5 por ciento al 3,0 por ciento en peso de un ácido aromático sulfónico con sustitución hidrocarbilo en el que el resto hidrocarbilo tiene 6 o más átomos de carbono, y de 97,0 por ciento al 99,5 por ciento en peso de un disolvente que disuelve el ácido, y es un alcohol alquílico, un disolvente aromático o alquilaromático.

45 El método y composición de la presente invención tienen varias ventajas. La primera de todas, los métodos y composiciones de la presente invención pueden emplear disolventes aromáticos o alquilaromáticos, que son más amables con el medio ambiente que la mayoría de los disolventes descritos en la técnica anterior. Las composiciones de la presente invención no dejan residuos cristalinos en la superficie del sustrato. Finalmente, las composiciones de la presente invención no afectarán negativamente al brillo de ciertos tipos de pinturas.

50 El método de la presente invención generalmente incluye las etapas de aplicar una solución de pre-impregnación a la superficie, y dejar que el disolvente de la disolución de pre-impregnación se evapore. El término “pre-impregnación” se utiliza en la presente memoria para indicar que la disolución se aplica a la superficie antes de aplicarle cualquier adhesivo o sellador. En otras palabras, la solución de pre-impregnación de la presente invención se utiliza para tratar la superficie antes de que cualquier composición ulterior le sea aplicada.

55 La disolución de pre-impregnación contiene un ácido y un disolvente. El ácido en la disolución de pre-impregnación debe ser soluble en el disolvente. El ácido es un ácido aromático sulfónico en el que uno de los restos aromáticos está sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes hidrocarbonados. Además, el residuo aromático puede

contener uno o más restos ácidos sulfónicos. Los sustituyentes tienen 6 o un número mayor de átomos de carbono. Preferiblemente, el sustituyente tiene 20 o menos átomos de carbono. Preferiblemente, el resto hidrocarbilo tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Los sustituyentes hidrocarbonados pueden ser alquilo, arilo, alquenilo, aralquilo o alquilarilo. Más preferiblemente los sustituyentes tienen de 6 a 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 9 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, el resto hidrocarbilo es un residuo alquilo de 9 a 12 C. El sustituyente hidrocarbonado puede contener restos no hidrocarbonados que no interfieran con la función del ácido en la composición de la invención. El residuo aromático puede ser cualquier residuo aromático que reúna los criterios de la invención y es preferiblemente benceno o naftaleno. Los ejemplos de ácidos preferidos incluyen ácido dodecibencenosulfónico, ácido dinonilaftalendisulfónico y ácido dinonilaftalensulfónico. Lo más preferiblemente, el ácido es el ácido dodecibencenosulfónico. El contenido en ácido en la disolución de pre-impregnación es preferiblemente al menos 0,5 por ciento en peso, basado en el peso de la disolución total, más preferiblemente al menos 1,0 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente al menos 1,5 por ciento en peso. Preferiblemente, la cantidad de ácido en la disolución de pre-impregnación es menor o igual de 10,0 por ciento en peso, más preferiblemente menor o igual de 5,0 por ciento en peso e incluso más preferiblemente menor o igual de 3,5 por ciento en peso, y lo más preferiblemente menor o igual de 2,5 por ciento en peso, incluso más preferiblemente menor o igual de 3,0 por ciento en peso.

El disolvente es un alcohol alquílico, un disolvente aromático o alquilaromático. Tales disolventes son los que se usan comúnmente e incluyen, por ejemplo, alcohol isopropílico, benceno, tolueno, xileno, cumeno y nafta. Las clases preferidas de disolventes son los disolventes alquilaromáticos y los disolventes aromáticos. Preferiblemente, el disolvente usado en la disolución de pre-impregnación de la presente invención es nafta, que típicamente tiene la siguiente composición: 10 por ciento en peso de una disolución que contiene etilbenceno, xileno, cumeno, propilbenceno, etiltolueno; 45 por ciento en peso de trimetilbenceno; 40 por ciento en peso de tetrametilbenceno; y 5 por ciento en peso de naftaleno, tal como se describe en *Industrial Solvents, 2nd Ed., Reinhold Publishing Corp. (1950)*.

Preferiblemente, la cantidad de disolvente en la disolución de pre-impregnación es al menos 97,0 por ciento en peso basado en el peso total de la disolución de pre-impregnación y lo más preferiblemente al menos 97,5 por ciento en peso. El contenido de disolvente en la disolución de pre-impregnación es preferiblemente menor o igual a 99,5 por ciento en peso basado en el peso total de la disolución de pre-impregnación, más preferiblemente menor o igual a 99,0 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente menor o igual a 98,5 por ciento en peso.

Preferiblemente, la composición comprende de 1,0 por ciento a 2,5 por ciento en peso de ácido y de 97,5 por ciento a 99,0 por ciento en peso de disolvente.

La solución de pre-impregnación de la presente invención puede formularse mezclando junto los componentes usando medios bien conocidos en la técnica. Generalmente los componentes se mezclan en un mezclador apropiado. Tal mezcla se realiza preferiblemente en una atmósfera inerte.

El uso de una disolución de pre-impregnación de la presente invención proporciona una mejora en la adhesión de un sellador de uretano a superficies pintadas sin que se necesite el uso de un imprimante. La disolución de pre-impregnación puede aplicarse con un paño, pulverizarse o ponerse en contacto por otros medios en la superficie pintada o de vidrio. La solución de pre-impregnación solo necesita aplicarse como una capa muy fina, justo lo suficiente para cubrir la superficie. Puede aplicarse más si se desea, pero solo sería un despilfarro.

Después de aplicar la disolución de pre-impregnación a la superficie, se deja evaporar el disolvente. Usualmente, el disolvente se evaporará en un período de tiempo de pocos segundos a 10 minutos, dependiendo de las condiciones que lo rodeen.

En una realización preferida, el ácido usado en la presente invención es un líquido no cristalino en condiciones ambientales. Así, al usar tales ácidos, la disolución de pre-impregnación de la presente invención no deja ningún residuo cristalino tras de sí, lo que a menudo produce una apariencia estéticamente desagradable. La aplicación de grandes cantidades de las composiciones de la presente invención es efectiva para la adhesión, pero es un despilfarro. Una vez secas las composiciones, puede aplicarse directamente el sellador de uretano a la superficie tratada, eliminando la necesidad de imprimir la superficie pintada antes de aplicar el sellador de uretano.

En una realización preferida, después de tratar el vidrio y/o la superficie pintada con la disolución de pre-impregnación, el método de la presente invención incluye poner en contacto la superficie con un adhesivo de uretano no curado. En una realización más preferida, el método también incluye dejar curar el uretano no curado.

Los selladores de uretano son conocidos en la técnica, tal como se ilustra en las patentes de EE.UU. nº 4.511.626 y 4.539.345, que están incorporadas en la presente memoria. Los selladores apropiados de uretano incluyen sistemas de un componente curables por calor o en húmedo y sistemas de dos componentes de poliuretano activables químicamente o por calor. Los métodos para tratar superficies pintadas o de vidrio descritas en la presente memoria pueden usarse tanto para la instalación original como para reemplazar el vidrio utilizando selladores de uretano.

Para aplicar los selladores de uretano, la composición selladora se aplica a un sustrato y el adhesivo depositado sobre el primer sustrato se pone en contacto a continuación con un segundo sustrato. A continuación el adhesivo se expone a las condiciones de curado. En una realización preferida, un sustrato es vidrio y el otro sustrato es un sustrato de plástico, metal, fibra de vidrio o un material compuesto que puede pintarse opcionalmente. Generalmente

ES 2 223 145 T5

los selladores de uretano se aplican a temperatura ambiente. Preferiblemente, el sellador se formula para proporcionar un tiempo de trabajo de 6 minutos o mayor, más preferiblemente 10 minutos o mayor. Preferiblemente el tiempo de trabajo es de 15 minutos o menos y más preferiblemente 12 minutos o menos.

- 5 Todas las partes y porcentajes se dan en peso salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

10 Se mezclaron dos partes de ácido dodecilbencenosulfónico (ADDBS) con 98 partes de nafta en un recipiente de vidrio. La solución se agitó a temperatura ambiente durante unos pocos minutos, hasta que el ADDBS estuvo completamente disuelto en la nafta, formando por consiguiente una disolución al 2 por ciento ADDBS/nafta. Se impregnó una gasa con la disolución al 2 por ciento ADDBS/nafta y se aplicó a una superficie revestida con pintura de automóvil curada (Du Pont RKF 45500/691R98770). El disolvente de nafta se evaporó en pocos minutos. Después de que el disolvente se hubiera evaporado, se aplicó a la superficie impregnada una capa de 6,4 mm x 6,4 mm de la 15 primera parte del adhesivo de poliuretano curable en húmedo (adhesivo de uretano *Betaseal 529* de *Essex Specialty Products, Inc.*). Se dejó curar el uretano a 23°C y 50% de humedad relativa durante 3 días. Después de curado, algunas muestras de uretano se expusieron a las siguientes condiciones medioambientales. Condición de ensayo A, sin exposición adicional. Condición de ensayo B, las muestras se sumergieron durante 10 días en agua a 32°C. Condición de ensayo C, las muestras se expusieron a una humedad relativa del 100 por ciento a 38°C durante 14 días. Condición de ensayo D, las muestras se expusieron a 90°C durante 14 días.

20 La adhesión del sellador curado se determinó cortando el extremo de las capas curadas y observando el tipo de fallo de la unión. Era deseable que la fuerza de adhesión de la interfase (esto es, pintura-uretano o vidrio -uretano) fuera mayor que la fuerza de cohesión (entre el sellador) del sellador mismo. Por consiguiente, cuando los ensayos 25 se realizaron en las juntas pintura-uretano-vidrio, se prefirieron los fallos de cohesión (FC) a los fallos de adhesión. Todas las muestras presentaron en un 100 por ciento fallos de cohesión. No hubo depósito de ácido en el sustrato o degradación apreciable del revestimiento de los sustratos.

Ejemplos 2 a 6

30 El ejemplo 1 se repitió usando tres ácido diferentes. En el ejemplo 2, el ácido fue ácido dinonilnaftalensulfónico (ácido sulfónico Nacure 155), suministrado por *King Industries*, al 1 por ciento en alcohol isopropílico. En los ejemplos 3 y 4, se disolvió en nafta el 1 y 5 por ciento, respectivamente, de ácido sulfónico Nacure 1052 (50 por ciento de ácido dinonilnaftalensulfónico y 50 por ciento de heptano). En los ejemplos 5 y 6, se disolvió en nafta de 1 y 5 por ciento, 35 respectivamente, de Nacure 1053 (50 por ciento de ácido dinonilnaftalensulfónico, 40 por ciento de xileno y 10 por ciento de etilbenceno). Todas las muestras se ensayaron bajo las condiciones A, B, C y D y presentaron 100 por ciento de fallos de cohesión en todos los casos. No hubo depósito de ácido en el sustrato o degradación apreciable del revestimiento de los sustratos.

- 40 Ejemplo comparativo 1

Una capa de 6,4 mm x 6,4 mm de un adhesivo de poliuretano curable en húmedo de un componente(adhesivo de uretano *Betaseal 520* de *Essex Specialty Products, Inc.*) se aplicó a una superficie pintada que no había sido impregnada con ninguna disolución de pre-impregnación. El uretano se dejó curar a 23°C y 50 por ciento de humedad relativa durante 3 días. Después de curado, se ensayó un poco de uretano conforme a las condiciones A, B, C, y D. Todas las muestras presentaron 0 por ciento de fallos de cohesión (100 por ciento de fallos de adhesión).

Ejemplos comparativos 2 a 7

50 Se repitió el ejemplo 1 usando los siguientes ácidos al 5 por ciento en alcohol isopropílico: ácido toluico, ácido propiónico, ácido acético, ácido fumárico, ácido benzoico y ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico. Las muestras de estos ejemplos se expusieron solamente a la condición de ensayo A. Todas las muestras presentaron 0 por ciento de fallos de cohesión.

- 55 Ejemplo comparativo 8

Se repitió el ejemplo 1 usando ácido p-toluensulfónico al 0,5 por ciento en alcohol isopropílico. Después de curado, se ensayaron las muestras bajo las condiciones A, B, C y D. Todas las muestras evidenciaron 100 por ciento de fallos de cohesión. Sobre la superficie del sustrato quedó un residuo de ácido y el revestimiento quedó seriamente dañado.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar una superficie pintada de manera que se proporcione adhesión mejorada a un adhesivo de uretano aplicado posteriormente, que comprende:
 - 5 aplicar a la superficie una composición de pre-impregnación que comprende:
 - 10 de 0,5 a 10,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la disolución, de un ácido sulfónico aromático con sustitución hidrocarbilo en el que el resto hidrocarbilo tiene 6 o más átomos de carbono; y
 - 15 de 90,0 a 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la disolución, de un disolvente que disuelve al ácido;
 - 15 y dejar evaporar el disolvente.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:
 - 20 aplicar a la superficie un sellador de uretano no curado.
3. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
 - 25 aplicar a la superficie un adhesivo de uretano no curado y dejar curar el adhesivo de uretano no curado.
4. Una composición de pre-impregnación que comprende:
 - 30 de 0,5 a 3,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la disolución, de un ácido que comprende un ácido sulfónico aromático con sustitución hidrocarbilo, en el que el resto hidrocarbilo tiene 6 o más átomos de carbono; y
 - 35 de 97,0 a 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la disolución, de un disolvente que disuelve el ácido y es un alcohol alquílico, un disolvente aromático o alquilaromático.
5. La composición de la reivindicación 4, en la que el disolvente es benceno, tolueno, xileno, cumeno o nafta.
6. La composición de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en la que el resto hidrocarbilo tiene de 6 a 20 átomos 35 de carbono y el resto aromático es benceno o naftaleno.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que el resto hidrocarbilo es un resto alquilo C_{9-12} .
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, que comprende:
 - 40 de 1,0 a 3 por ciento en peso de ácido; y
 - 45 de 97,0 a 99,0 por ciento en peso de disolvente.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en la que el ácido es ácido dodecilbencenosulfónico, ácido dinonilnaftalendisulfónico o ácido dinonilnaftalensulfónico.

50

55

60

65