



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 308 298**

⑯ Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **04813632 .9**

⑯ Fecha de presentación : **10.12.2004**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1694795**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

④ Título: **Sistema para unir vidrio a una estructura.**

⑩ Prioridad: **10.12.2003 US 732599**

⑦ Titular/es: **Dow Global Technologies Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

⑦ Inventor/es: **Hsieh, Harry, W.;**
Heberer, Daniel, P.;
Allam, Dominic, J. y
Wu, Ziyan

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

⑦ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 308 298 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema para unir vidrio a una estructura.

5 Campo del invento

El invento se refiere a composiciones para preparar vidrio o plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión para unirlo a un adhesivo de poliuretano. En otra realización, el invento se refiere a sistemas que comprenden una composición que se emplea para preparar vidrio o plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión para unirlo a adhesivos de poliuretano y a los adhesivos de poliuretano. El invento además se refiere a un método para unir vidrio o plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión a una estructura, tal como un edificio o un automóvil, empleando el sistema del invento.

15 Antecedentes del invento

Típicamente, la instalación de vidrio es un proceso de tres etapas. En primer lugar, se aplica al vidrio una imprimación de silano transparente con el fin de preparar la superficie para la unión. En segundo lugar, se aplica una imprimación, que es básicamente una dispersión de negro de carbono que también contiene un compuesto que presenta silano y/o funcionalidad de isocianato, normalmente denominada "imprimación negra", sobre la imprimación transparente. En tercer lugar, se aplica un adhesivo al vidrio con imprimación que posteriormente se instala en el interior de la estructura (véase patente de EE.UU. Nº. 5.370.905). La imprimación negra puede deteriorar las superficies de una estructura o de un vehículo si se produce el goteo de la misma sobre ellas durante la instalación. La patente de EE.UU. Nº. 5.363.994 describe un sistema de imprimación de etapa única. La imprimación comprende una disolución acuosa de imprimación que contiene un agente de acoplamiento de silano que se utiliza para facilitar la adhesión del polímero al substrato inorgánico no poroso tal como metal o vidrio. El agente de acoplamiento de silano presenta un grupo funcional amino o mercapto que es capaz de reaccionar con los grupos funcionales del polímero y presenta uno o más grupos hidrolizables que reaccionan con los grupos que no contienen hidroxilo de la superficie del substrato. Este sistema requiere tiempos de secado prolongados antes de que el adhesivo pueda ser aplicado. Para muchas operaciones comerciales, dichos tiempos de secado prolongados no son aceptables. Esto se hace especialmente evidente en las plantas de montaje de automóviles en las que es preciso que cada operación se complete en un período de tiempo corto.

35 Yao y col., en la patente de EE.UU. Nº. 6.511.752 describen un método para adherir un adhesivo basado en poliuretano a un substrato, que comprende aplicar al substrato una disolución acuosa de imprimación que comprende agua, un compuesto de amino titanato, y preferiblemente, un epoxi silano que presenta al menos un grupo epoxi y al menos dos grupos alcoxi. A continuación, se aplica un adhesivo de poliuretano a la superficie tratada con la imprimación. Se forma el producto de reacción de imprimación y poliuretano.

40 Con el fin de que el sistema de imprimación y adhesivo sea viable desde el punto de vista comercial, el sistema debe proporcionar una unión duradera. "Unión duradera" significa que el adhesivo se mantiene en la ventana de la estructura durante un período de años. Dado que la estructura a la que se encuentra tradicionalmente unido el vidrio de ventana o el plástico revestido con el revestimiento resistente a la abrasión tiene un período de vida de un número considerable de años, se espera que la unión que mantiene el vidrio o el plástico revestido unido a la estructura también dure un número considerable de años. Lo que se necesita es un sistema que provoque la unión del vidrio o el plástico revestido a la estructura que no precise de una imprimación negra, que proporcione una adhesión duradera y que no requiera tiempos de secado prolongados entre la aplicación de la imprimación y la aplicación del adhesivo. Lo que se necesita además es un sistema que permita una adhesión duradera de los adhesivos a la superficie del substrato.

50 Sumario del invento

55 El invento es una composición que comprende a) uno o más organotitanatos que presentan cuatro ligandos en los que los ligandos son hidrocarbilo, de manera opcional contiene uno o más grupos funcionales que tienen uno o más heteroátomos que se escogen en el grupo formado por oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, en la que dos o más de los ligandos pueden formar una estructura cíclica; b) uno o más mercaptosilanos; c) uno o más poliaminosilanos; d) uno o más aminosilanos secundarios; y e) un disolvente que disuelve los componentes de la composición. Esta composición es denominada en lo sucesivo imprimación transparente.

60 En otra realización, el invento es un sistema para la unión de vidrio o plástico que presenta un revestimiento resistente a la abrasión con un substrato, que comprende una imprimación transparente de acuerdo con el invento; y un adhesivo que comprende un pre-polímero funcional de isocianato y un catalizador para la polimerización del pre-polímero funcional de isocianato.

65 En otra realización, el invento es un método que comprende

A) aplicar una imprimación transparente de acuerdo con el invento a la superficie de un vidrio o de un plástico que presenta un revestimiento resistente a la abrasión a lo largo de la parte del vidrio o del plástico revestido que debe unirse a la estructura;

B) aplicar una composición de adhesivo funcional de poliisocianato a la superficie del vidrio o del plástico revestido a lo largo de la parte del vidrio o del plástico revestido que debe unirse a la estructura sobre la que se ha aplicado previamente la imprimación transparente; y

5 C) poner en contacto el vidrio o el plástico revestido con la estructura con el adhesivo localizado entre el vidrio o el plástico revestido y la estructura.

El invento también comprende una estructura que presenta una ventana unida a ella empleando la imprimación transparente del invento y preferiblemente una composición de adhesivo funcional de poliisocianato. Preferiblemente dicha estructura es un edificio o un automóvil. El invento proporciona un sistema de imprimación transparente y un sistema de unión que une vidrio o plástico con un revestimiento resistente a la abrasión a una estructura sin necesidad de imprimación negra. El sistema proporciona adhesión duradera al substrato. La imprimación transparente se seca rápidamente permitiendo que el adhesivo sea aplicado sobre la superficie tratada, en un período de tiempo reducido después de la aplicación de la imprimación transparente. Este sistema cumple con los requisitos de tiempo de las plantas de montaje de automóviles. Las composiciones y los sistemas del invento trabajan bien sobre una variedad de fritas (también denominadas esmaltes cerámicos) depositadas sobre vidrio o sobre plástico con un revestimiento resistente a la abrasión. En particular, trabajan sobre vidrio curvado en prensa y vidrio curvado por pandeo.

Descripción detallada del invento

20 En un aspecto, el invento es una composición útil como imprimación transparente. Esta composición comprende uno o más organotitanatos, uno o más mercaptosilanos, uno o más poliaminosilanos y uno o más aminosilanos secundarios y un disolvente que disuelve los componentes de la composición. Un componente de esta composición es un organotitanato que contiene cuatro ligandos en el que los ligandos son hidrocarbilo, de manera opcional contiene uno o más grupos funcionales que presentan uno o más heteroátomos que se escogen en el grupo formado por oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre. Cualquiera de dos o más ligandos pueden estar unidos juntos para formar una estructura cíclica de anillo. La estructura cíclica de anillo puede contener uno o más heteroátomos o un heteroátomo que contenga grupos funcionales. Puede emplearse cualquier organotitanato que presente dichos ligandos y que mejore la formación de una unión de adhesivo duradera entre el adhesivo funcional de isocianato y el vidrio o la superficie del plástico revestido. Preferiblemente, los ligandos del titanato son hidrocarbilo, hidrocarbil carboxilo, hidrocarbil sulfonilo, hidrocarbil amino, fosfatohidrocarbilo, pirofosfatohidrocarbilo o una de sus mezclas. Dos o más ligandos pueden formar un resto de hidrocarbileno, o formar un carbonilo que contenga un resto de hidrocarbileno. En una realización más preferida, los ligandos son alquilo, alquenilo, alquilcarboxilo, alquenil carboxilo, arilo o aralquilsulfonilo, alquilamino, poli(alquilamino), fosfato-alquilo, pirofosfato-alquilo, alquieno o carbonilalquieno o una de sus mezclas. Según se emplea en la presente memoria, "hidrocarbilo" significa un resto monovalente que comprende hidrógeno y átomos de carbono. Hidrocarbileno significa un resto que contiene hidrógeno polivalente y carbono. La expresión "que contiene de manera opcional heteroátomo" significa que el ligando referido puede contener uno o más heteroátomos tal como nitrógeno, azufre, oxígeno o fósforo. "Alquenilo" significa una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado que presenta al menos un doble enlace en ella. "Alquilo" significa una cadena de hidrocarburo saturado lineal o ramificado. "Alquieno" significa una cadena de hidrocarburo polivalente saturado lineal o ramificado. "Arilo" significa un hidrocarburo aromático que contiene un ligando tal como fenilo, bifenilo o naftilo. "Alcarilo" significa un ligando que comprende componentes estructurales tanto alifáticos como aromáticos; por ejemplo, 1,3-propilen difenilo o nonilfenilo. Según se emplea en la presente memoria, arileno se refiere a un grupo polivalente que comprende anillos aromáticos tales como fenileno, naftaleno o bifenileno. Alcarileno significa un grupo polivalente que presenta componentes estructurales tanto alifáticos como aromáticos; es decir, tal como 1,3-propilen difenileno o metilen difenileno. Según se emplea en la presente memoria, plástico revestido significa plástico que cuenta con un revestimiento resistente a la abrasión.

Preferiblemente, los titanatos empleados en el invento corresponden a la Fórmula 1,



55 en la que R^1 comprende ligandos hidrocarbilo, que pueden contener de manera opcional uno o más heteroátomos que comprenden oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo, con la condición de que dos o más de R^1 pueden combinarse para formar una estructura de anillo cíclica. Preferiblemente, R^1 es de manera independiente en cada caso alquilcarboxilo, alquenilcarboxilo, arilo o aralquilsulfonilo, alquilamino, polialquilamino, fosfato-alquilo, pirofosfato-alquilo o dos o más de R^1 pueden combinarse para formar un alquieno o un anillo que contiene carbonil alquieno.

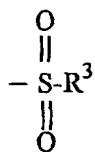
60 En una realización preferida, R^1 comprende un alquilcarboxilo o un resto de alquenilcarboxilo que corresponde con la fórmula



en la que R^2 es un alquilo o un resto alquenilo.

ES 2 308 298 T3

En la realización en la que R¹ es alquilo, arilo o alcarilsulfonilo, R¹ preferiblemente corresponde a la fórmula



10 en la que R³ es alquilo, arilo o alcarilo.

En la realización, R¹ es alquilamino o poli(alquilamino), R¹ preferiblemente corresponde a la fórmula



en la que R⁴ es un grupo alquieno. Además, “a” es de manera independiente en cada caso un número racional entre 20 alrededor de 0 y 3.

En la realización en la que R¹ es fosfato o pirofosfato, R¹ preferiblemente corresponde a la fórmula



en la que R⁵ es alquilo y b es 0 ó 1.

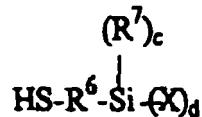
35 En una realización preferida, al menos uno de R¹ es alquilo, más preferiblemente alquilo C₁₋₈, y del modo más preferido isopropilo. Preferiblemente, dos o tres de los ligandos contienen heteroátomos y del modo más preferido tres de los ligandos contienen heteroátomos. Preferiblemente, R² es alquilo C₂₋₁₇ y más preferiblemente alquilo C₃₋₈. Preferiblemente, R³ es alcarilo C₂₋₇ y más preferiblemente alcarilo C₃₋₁₂. Preferiblemente, R⁴ es alquieno C₂₋₆, más preferiblemente alquieno C₂₋₄ y del modo más preferido alquieno C₂₋₃. Preferiblemente, R⁵ es alquilo C₂₋₁₇, más preferiblemente alquilo C₂₋₈ y del modo más preferido octilo. Preferiblemente a es un número racional de alrededor de 0 a alrededor de 3, más preferiblemente de 1 a alrededor de 2.

45 Entre los compuestos de titanato preferidos están titanato de isopropilo y trisostearoilo disponible con el código KR-TTS de Kenrich Chemicals, titanato de isopropiltri(dodecil)bencensulfonilo disponible en Kenrich Chemicals bajo la designación de KR-9S, titanato de isopropiltri(n-etilendiamino)etilo disponible en Kenrich Chemicals bajo la designación de KR-44, titanato de octilenglicol, titanato de (tetrakis)2-etylhexan-1,3-(diolato) de E.I. Dupont Nemours bajo el nombre comercial TYZOR OGT™, y titanato de 2-etylhexilo disponible en E.I. DuPont Nemours, bajo el nombre comercial de TYZOR TOT™.

55 El titanato está presente en la composición de imprimación transparente en una cantidad suficiente para aumentar la durabilidad de la unión entre el adhesivo funcional de isocianato y el vidrio. Preferiblemente, el titanato está presente en la composición de imprimación transparente incluyendo el disolvente en una cantidad de 0,08% en peso, basado en el peso total de la composición, o mayor, más preferiblemente de 0,10% en peso o mayor. Preferiblemente, el titanato está presente en una cantidad de 50% en peso o menos, basado en el peso la composición de imprimación transparente, más preferiblemente de 45% en peso o menos y del modo más preferido de 31% en peso o menos. Preferiblemente, el titanato está presente en la composición de imprimación transparente excluyendo el disolvente, únicamente sólidos, en una cantidad de 1% en peso, basado en el peso total de los sólidos de la composición, o mayor, más preferiblemente de 17% en peso o mayor y del modo más preferido de 34% en peso o mayor. Preferiblemente, el titanato está presente en los sólidos en una cantidad de 83% en peso o menos, basado en el peso de la composición, más preferiblemente de 64% en peso o menos y del modo más preferido de 44% en peso o menos.

65 Con el fin de facilitar una unión duradera entre el adhesivo funcional de isocianato y el vidrio o la superficie del plástico revestido, se utiliza una mezcla de al menos tres compuestos diferentes de silano. Estos compuestos de silano son uno o más mercaptosilanos, uno o más poliamino silanos y uno o más aminosilanos secundarios. Según se emplea en la presente memoria, “mercaptosilanos” se refiere a cualquier molécula que presente tanto un grupo mercapto como un grupo silano que mejore la adhesión de un adhesivo funcional de isocianato a vidrio o a la superficie de un

plástico revestido. Preferiblemente, mercaptosilanos son mercapto alquil di- o tri-alcoxi silanos. Preferiblemente, los mercaptosilanos corresponden a la fórmula siguiente

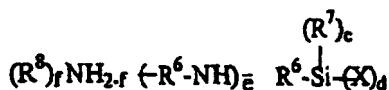


10 en la que \mathbf{R}^6 es un grupo hidrocarbilo; \mathbf{X} es un grupo hidrolizable y \mathbf{R}^7 es de manera independiente en cada caso un grupo alquilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que presenta de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que presenta de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxi representado por $(\mathbf{R}')_3\mathbf{SiO}$, en el que cada uno de los tres grupos \mathbf{R}' , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo de hidrocarburo monovalente que presenta de 1 a 20 átomos de carbono; \mathbf{X} es, independientemente, en cada caso, un grupo hidroxilo o 15 un grupo hidrolizable; \mathbf{d} es de manera independiente en cada caso 0, 1, 2 ó 3; y \mathbf{c} es de manera independiente en cada caso 0, 1 ó 2. La suma de \mathbf{c} y de \mathbf{d} es 3.

El grupo hidrolizable representado por \mathbf{X} no se limita, particularmente, y se escoge entre grupos hidrolizables convencionales. Ejemplos específicos son átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo alcoxi, grupo aciloxi, grupo 20 cetoimato, grupo amino, grupo amido, grupo amidoácido, grupo amino-oxi, grupo mercapto y grupo alqueniloxi. Entre los preferidos están un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo cetoimato, un grupo amino, un grupo amido, un grupo amino-oxi, un grupo mercapto y un grupo alqueniloxi. Para facilitar el manejo debido a su carácter hidrolizable, se prefiere un grupo alcoxi, siendo el grupo metoxi o etoxi el más preferido. Cuando 25 están presentes dos o más grupos hidroxilo o grupos hidrolizables por cada grupo de silicio reactivo, pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, \mathbf{R}^7 es un grupo alquilo, por ejemplo, metilo o etilo; un grupo cicloalquilo, por ejemplo, ciclohexilo; un grupo arilo, por ejemplo, fenilo; un grupo aralquilo, por ejemplo, bencilo; o un grupo triorganosililo de fórmula $(\mathbf{R}')_3\mathbf{Si-}$ en la que \mathbf{R}' es metilo o fenilo. \mathbf{R}^7 y \mathbf{R}' son del modo más preferido un grupo 30 metilo. Preferiblemente, \mathbf{R}^6 es un grupo alquíleno, aríleno o alcaríleno y más preferiblemente un grupo alquíleno \mathbf{C}_{2-8} , incluso más preferiblemente un grupo alquíleno \mathbf{C}_{2-4} y del modo más preferido un grupo alquíleno \mathbf{C}_{2-3} . Entre los mercaptosilanos preferidos están mercapto propil trimetoxsilano y mercapto propil metil dimetoxi silano.

El mercaptosilano está presente en una cantidad suficiente para mejorar la unión del adhesivo funcional de isocianato al substrato o a la superficie del plástico revestido y del vidrio. Preferiblemente, la cantidad de mercaptosilano presente en la composición incluyendo el disolvente es de 0,03% de la composición de imprimación transparente o más, más preferiblemente de 0,07% en peso o más. Preferiblemente, la cantidad de mercaptosilano presente en la composición de imprimación transparente incluyendo el disolvente es de 59% en peso o menos, más preferiblemente de 46% en peso y del modo más preferido de 34% en peso o menos. Preferiblemente, el mercaptosilano está presente 35 en la composición de imprimación transparente excluyendo el disolvente, únicamente sólidos, en una cantidad de 1% en peso o más, más preferiblemente de 7% en peso o más y del modo más preferido de 13% en peso o más. Preferiblemente, el mercaptosilano está presente en la composición de imprimación transparente en ausencia de disolvente, únicamente sólidos, en una cantidad de 84% en peso o menos, más preferiblemente de 66% en peso y del modo más preferido de 48% en peso o menos.

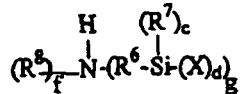
40 Los silanos útiles en el invento incluyen cualquier silano que contenga dos o más grupos amino primarios y/o secundarios, mejorando dichos poliamino silanos la adhesión del material funcional de isocianato a la superficie del substrato, en el que la adhesión es duradera. Poliamino silanos preferidos son silanos con sustitución amino alquilo y aminoalquitrialcoxi. Poliamino silanos preferidos corresponden a la fórmula



55 en la que \mathbf{R}^6 , \mathbf{R}^7 , \mathbf{X} o \mathbf{c} y \mathbf{d} son como se ha definido anteriormente; \mathbf{R}^8 es de manera independiente en cada caso un grupo alquilo; \mathbf{f} es 0 ó 1 y \mathbf{e} es un número racional de alrededor de 1 a alrededor de 3, y más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 2. Entre los poliaminosilanos preferidos están N-2-aminoethyl-3-aminopropiltrimetoxi silano y N-aminoethyl-3-aminopropilmetildimetoxi silano. Los poliamino silanos están presentes en una cantidad suficiente para mejorar la durabilidad de la unión del adhesivo funcional de isocianato a la superficie del substrato. Preferiblemente, el poliamino silano está presente en la composición de imprimación transparente, incluyendo el disolvente, en una cantidad de 0,1% en peso o más, más preferiblemente de 0,3% en peso o más. Preferiblemente, el poliamino silano está 60 presente en la composición de imprimación transparente en una cantidad de 16% en peso o menos, más preferiblemente de 11% en peso o menos y del modo más preferido de 5% en peso o menos. Preferiblemente, el poliamino silano está presente en la composición de imprimación transparente excluyendo el disolvente, únicamente sólidos, en una cantidad de 1% en peso o más, más preferiblemente de 3% en peso o más. Preferiblemente, el poliamino silano está presente 65 en la composición de imprimación transparente, únicamente en base de sólidos, en una cantidad de 22% en peso o menos, basado en el peso de la composición, más preferiblemente de 15% en peso o menos y del modo más preferido de 7% en peso o menos.

Las composiciones del invento además contienen aminosilanos secundarios, que son compuestos que contienen uno o más, más preferiblemente uno, grupos amino secundarios y uno o más grupos silano y que mejoran la unión del adhesivo de isocianato a la superficie del substrato. Preferiblemente, los amino silanos secundarios no contienen grupos amino primarios. En una realización, preferiblemente dichos amino silanos corresponden a la fórmula

5



10

en la que R^6 , R^7 , R^8 , X , c , d y f son como se ha definido anteriormente y g es 1 ó 2 con la condición de que la suma de f y g debe ser 2. Preferiblemente, R^8 es alquilo C_{2-8} y del modo más preferido alquilo C_{1-3} . En otra realización los aminosilanos secundarios son aminoalquil alquilpolisiloxanos, por ejemplo, Dynasylan 1146 aminoalquil alquil polisiloxano. Entre los amino silanos secundarios preferidos están bis-(3-trimetoxisililpropilamina), 3-ethylamino-2-metil-propiltrimetoxi silano, 3-ethylamino-2-metilpropildimetoxi(metil)silano, N-metil aminopropil trimetoxi silano y Dynasylan 1146 aminoalquil alquil polisiloxano. El amino silano secundario está presente en cantidad suficiente para mejorar la durabilidad del adhesivo de isocianato al substrato. Preferiblemente, el amino silano secundario está presente en la composición de imprimación transparente, incluyendo disolventes, en una cantidad de alrededor de 0,01% en peso o más, más preferiblemente de alrededor de 0,02% en peso o más. Preferiblemente, el amino silano secundario está presente en la composición de imprimación transparente en una cantidad de alrededor de 16% en peso o menos, más preferiblemente de alrededor de 9% en peso o menos y del modo más preferido de alrededor de 3% en peso o menos. Preferiblemente, el amino silano secundario está presente en la composición de imprimación transparente, excluyendo el disolvente, únicamente los sólidos, en una cantidad de alrededor de 1% en peso o más, más preferiblemente de alrededor de 2% en peso o más y del modo más preferido de alrededor de 3% en peso o más. Preferiblemente, el amino silano secundario está presente en la imprimación transparente, únicamente sólidos, en una cantidad de alrededor de 22% en peso o menos, basado en el peso de la composición, más preferiblemente de alrededor de 13% en peso o menos y del modo más preferido de 4% en peso o menos.

30 La relación de mercaptosilano con respecto a poliamino silano y a amino silano secundario, en base molar, tiene un impacto sobre la durabilidad del adhesivo. Puede emplearse cualquier relación molar que genere un adhesivo duradero. Preferiblemente, la relación es de 10:1:0,4 a 1,0:1,0:1,0.

La composición de imprimación transparente del invento además comprende un disolvente. Preferiblemente, se utilizan disolventes que son relativamente inertes con respecto a los componentes de la composición y que se volatilizan rápidamente después de aplicar la composición a la superficie del substrato. Resulta deseable que el disolvente se volatilice de la superficie del substrato en el tiempo suficiente para permitir la aplicación del adhesivo dentro de los condicionantes de montaje o de fabricación en condiciones comerciales. Por ejemplo, en las circunstancias en las que se instala una ventana en un vehículo dentro de una línea de montaje, resulta deseable que el disolvente se volatilice antes de la aplicación del adhesivo y en un período de tiempo asignado a la instalación de la ventana en el vehículo sin detener la línea de montaje. Preferiblemente, la superficie del substrato se encuentra seca antes de aplicar el adhesivo. Preferiblemente, el disolvente se ha volatilizado en alrededor de 30 segundos o menos, más preferiblemente en 20 segundos o menos y del modo más preferido en 10 segundos o menos. Disolventes preferidos incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y alcoholes de bajo peso molecular y glicoles. Preferiblemente, los alcoholes de bajo peso molecular y los glicoles contienen entre 1 y 3 átomos de carbono. Preferiblemente, los hidrocarburos alifáticos presentan de 4 a 10 átomos de carbono y más preferiblemente de 6 a 9 átomos de carbono y del modo más preferido de 7 a 8 átomos de carbono. Entre los hidrocarburos alifáticos preferidos están hexano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilbutano, 3-metilpentano, heptano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2,2-dimetilpentano y 2,4-dimetilpentano. Preferiblemente, los hidrocarburos aromáticos contienen de 6 a 8 átomos de carbono. Los hidrocarburos aromáticos preferidos incluyen tolueno y xileno. Alcoholes preferidos y glicoles útiles incluyen metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico y alcohol isobutílico. Entre los disolventes preferidos están tolueno, xileno y heptano. El disolvente está presente en una cantidad suficiente para disolver los componentes de la composición y para no dilatar el tiempo de secado del disolvente tras su aplicación a la superficie del substrato. Preferiblemente, el disolvente está presente en una cantidad, basada en el peso total de la composición de imprimación transparente, de 45% en peso o más, más preferiblemente de 60% en peso o más. Preferiblemente, el disolvente está presente en una cantidad, basada en el peso total de la composición de imprimación transparente, de 99,5% en peso o menos, más preferiblemente de 95% en peso o menos y del modo más preferido de 90% en peso o menos.

60 La imprimación transparente puede además contener un componente que presenta fluorescencia cuando es iluminado con luz ultravioleta. Los componentes fluorescentes se encuentran fácilmente disponibles a partir de numerosas fuentes, por ejemplo Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin. Como ejemplo específico, el componente fluorescente puede ser un agente fluorescente de tipo Uvitex OB de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York (EE.UU.). La cantidad de agente fluorescente añadido a la imprimación debe ser suficiente para que el área de la ventana tratada con la imprimación resulte aparente cuando la ventana es iluminada con luz ultravioleta.

65 Según se emplea en la presente memoria, la expresión "unión duradera" se refiere a la unión del adhesivo a la superficie del substrato en la que la unión dura una parte importante de la vida, o la vida completa, de la estructura. Típicamente, la durabilidad de la unión se predice con un ensayo de envejecimiento acelerado. Para los fines del

invento, se emplean los siguientes ensayos de envejecimiento acelerado para predecir la durabilidad de la unión. Las imprimaciones transparentes se aplican saturando una gasa con la disolución y aplicando un fino revestimiento húmedo a la superficie de la ventana. Veinte segundos después de la aplicación, el adhesivo se aplica en forma de cordón de 8,8 mm de anchura y 6,8 mm de espesor a lo largo del substrato. Se deja que el adhesivo polímerice 5 durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa, y posteriormente se introduce la muestra en un baño de agua y se mantiene a 90°C. Trascurridos los tiempos indicados, se retira la muestra del baño de agua y se deja en reposo durante al menos 15 minutos, y posteriormente se somete a ensayo. A medida que se retira el adhesivo se marca la interfase adhesivo/substrato con un cuchillo afilado. Los resultados se muestran como porcentaje de fallo cohesivo (fallo con 10 el adhesivo de uretano), siendo el resultado deseado 100% de CF (fallo cohesivo). La durabilidad a largo plazo está expresada como número de días que se requieren para perder 100% de CF. Según se emplea en la presente memoria, una unión duradera significa que, en el ensayo anteriormente mencionado, el adhesivo muestra un comportamiento de 5 días o más, más preferiblemente de 6 días o más y del modo más preferido de 8 días o más.

El sistema del invento puede utilizar cualquier adhesivo funcional de isocianato que esté diseñado para unirse a 15 superficies no porosas tales como metales, plástico revestido y/o vidrio. La patente de EE.UU. 4.374.237, la patente de EE.UU. 4.687.533, la patente de EE.UU. 4.780.520, la patente de EE.UU. 5.063.269, la patente de EE.UU. 5.623.044, la patente de EE.UU. 5.603.798, la patente de EE.UU. 5.852.137, la patente de EE.UU. 5.976.305, la patente de EE.UU. 5.852.137 y la patente de EE.UU. 6.512.033 describen ejemplos de sistemas de adhesivo útiles.

20 Generalmente, los adhesivos funcionales de poliisocianato útiles en el invento comprenden un pre-polímero que presenta funcionalidad isocianato, un catalizador para la polimerización del pre-polímero y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica. Los pre-polímeros utilizados en el invento pueden ser pre-polímeros convencionales empleados en las composiciones de adhesivo de poliuretano. En una realización preferida, los pre-polímeros se mezclan con un compuesto o polímero que presenta funcionalidad silano. En otra realización preferida, el pre-polímero 25 contiene funcionalidad silano así como funcionalidad isocianato. Es posible utilizar un pre-polímero de uretano que presente funcionalidad silano como pre-polímero completo empleado en el adhesivo, o también es posible mezclarlo con un pre-polímero que no presente funcionalidad silano.

Los pre-polímeros de uretano preferidos para ser utilizados en la preparación de la composición del invento incluyen cualquier compuesto que tenga una funcionalidad isocianato media de al menos 2,0 y un peso molecular de al 30 menos 2.000. Preferiblemente, la funcionalidad isocianato media del pre-polímero es de al menos 2,2, y más preferiblemente es de al menos 2,4. Preferiblemente, la funcionalidad isocianato no es mayor que 4,0, más preferiblemente no es mayor que 3,5 y del modo más preferido no es mayor que 3,0. Preferiblemente, el peso molecular medio del pre-polímero es de al menos 2.500, y más preferiblemente es de al menos 3.000; y preferiblemente no es mayor que 35 40.000, incluso más preferiblemente no es mayor que 20.000, más preferiblemente, no es mayor que 15.000 y del modo más preferido no es mayor que 10.000. El pre-polímero puede prepararse por cualquier método apropiado, tal como haciendo reaccionar un compuesto reactivo de isocianato que contiene al menos dos grupos reactivos de isocianato con un exceso estequiométrico de un poliisocianato, en condiciones de reacción suficientes para formar el correspondiente pre-polímero, véase Hsieh y col., patente de EE.UU. 5.852.137, columna 4, línea 65 a columna 5, línea 7. Hsieh y col., en la patente de EE.UU. 5.852.137, de columna 2, línea 40 a columna 3, línea 45, describen poliisocianatos apropiados para ser utilizados en la preparación del pre-polímero. Preferiblemente, el contenido de isocianato de los 40 pre-polímeros está dentro del intervalo de 0,1% a 10%, más preferiblemente dentro del intervalo de 0,1% a 5,0% y del modo más preferido dentro del intervalo de 1,5% a 3,0%.

45 El pre-polímero está presente en la composición de adhesivo en cantidad suficiente para que el adhesivo sea capaz de unir vidrio o plástico revestido al substrato deseado tal como metal, plástico, fibra de vidrio o materiales compuestos. Preferiblemente, el pre-polímero de poliuretano está presente en una cantidad de alrededor de 20% en peso o más, basado en el peso de la composición de adhesivo, más preferiblemente de 30% en peso o más y del modo más preferido de 40% en peso o más. Preferiblemente, el pre-polímero de poliuretano está presente en una cantidad de 99,8% en 50 peso o menos, basado en el peso de la composición de adhesivo, más preferiblemente de 98% en peso o menos y del modo más preferido de 85% en peso o menos.

En las realizaciones en las que el adhesivo se emplea para unir vidrio a substratos revestidos con pinturas resistentes a ácidos resulta deseable que esté presente un silano de alguna forma. Wu y col, patente de EE.UU. 6.512.033 de 55 columna 5, línea 38 a columna 7, línea 27, describen métodos preferidos para incluir la funcionalidad silano en las formulaciones de adhesivo; patente de EE.UU. 5.623.044, patente de EE.UU. 4.374.237; patente de EE.UU. 4.345.053 y patente de EE.UU. 4.625.012. La cantidad de silano presente es tal que mejora la adhesión del adhesivo a la superficie pintada. Preferiblemente, la cantidad de silano presente es de 0,1% en peso o más, basado en el peso de adhesivo, y del modo más preferido de 0,5% en peso o más. Preferiblemente, la cantidad de silano utilizado es 10% en peso o más 60 o menos y del modo más preferido 2,0% en peso o menos.

El adhesivo también contiene un catalizador que actúa en la reacción de restos isocianato con agua o un compuesto que contiene hidrógeno activo. Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica. El catalizador puede ser cualquier catalizador conocido por los artesanos expertos en la técnica para la reacción de restos isocianato con agua o compuestos que contienen hidrógeno activo. Entre los catalizadores preferidos están compuestos de organoestaño, alcanoatos de metal y aminas terciarias, tales como éteres dimorfolinodialquílicos. Incluidos en los catalizadores útiles están compuestos de organoestaño tales como óxidos de alquil estaño, alcanoatos estannosos, carboxilatos de dialquil estaño y mercaptidas de estaño. Los alcanoatos estannosos incluyen octoato estannoso. Los óxidos de alquil estaño

incluyen óxidos de dialquil estaño, tales como óxido de dibutil estaño y sus derivados. Preferiblemente, el catalizador de organoestaño es un dicarboxilato de dialquilestaño o una dimercaptida de dialquilestaño. Preferiblemente, el dicarboxilato de dialquilestaño corresponde a la fórmula $(R^9OC(O))_2-Sn-(R^9)_2$ en la que R^9 es de manera independiente en cada caso alquilo C_{1-10} , preferiblemente alquilo C_{1-3} y del modo más preferido metilo. Se prefieren los dicarboxilatos de dialquil estaño con bajo número total de átomos de carbono ya que son catalizadores más activos en las composiciones del invento. Dicarboxilatos de dialquilo preferidos incluyen dilaurato de 1,1-dimetilestaño, diacetato de 1,1-dibutilestaño y dimaleato de 1,1-dimetilo. El catalizador de organoestaño está presente en una cantidad de 60 partes por millón o más, basado en el peso del adhesivo, más preferiblemente de 120 partes por millón o más. El catalizador de organoestaño está presente en una cantidad de 1,0% o menos, basado en el peso del adhesivo, más preferiblemente de 0,5% en peso o menos y del modo más preferido de 0,1% en peso o menos.

Otros catalizadores útiles incluyen aminas terciarias tales como, éter dimorfolinodialquilico, un éter di((dialquilmorfolino(alquílico), éter bis-(2-dimentilaminoetílico), trietilen diamina, pentametildietilen triamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetil piperazin 4-metoxietil morfolina, N-metilmorfolina, N-etyl morfolina y sus mezclas y alcanoatos de metal, tales como octoato de bismuto o neodecanoato de bismuto. Un éter dimorfolinodialquílico preferido es éter dimorfolinodietílico. Un éter di((dialquilmorfolino)alquílico preferido es éter (di-(2-(3,5-dimetilmorfolino)etílico). Preferiblemente se emplean aminas terciarias, tales como éter dimorfolinodialquílico o éter di((dialquilmorfolino)alquílico) en una cantidad, basada en el peso del adhesivo, de alrededor de 0,01% en peso o más, más preferiblemente de 0,05% en peso o más, incluso más preferiblemente 0,1% en peso o más y del modo más preferido de 0,2% en peso o más y 2% en peso o menos, más preferiblemente 1,75% en peso o menos, incluso más preferiblemente 1,0% en peso o menos y del modo más preferido de 0,4% en peso o menos.

La composición de adhesivo o la imprimación transparente puede además comprender un organofosfito en cantidad estabilizadora. Preferiblemente, el organofosfito está presente en cantidad suficiente para mejorar la durabilidad de la unión de la composición de adhesivo a la superficie del substrato. Preferiblemente, al menos uno de los átomos de fósforo está unido al átomo de oxígeno que se encuentra unido al resto aromático, tal como fenilo. Preferiblemente, al menos uno de los átomos de fósforo está unido al átomo de oxígeno que se encuentra unido al resto de alquilo. Preferiblemente, al menos uno de los átomos de fósforo está unido tanto al resto aromático como al resto alquilo a través de restos de oxígeno. Los organofosfitos preferidos para ser utilizados en este invento son fosfitos en los que los ligandos del fosfito comprenden un ligando con al menos un resto alifático y un ligando con al menos un resto aromático o comprenden al menos un ligando que presenta estructura tanto aromática como alifática; es decir, alcarilo. Según se emplea en la presente memoria, ligando se refiere al grupo unido a los oxígenos unidos a los átomos de fósforo del fosfito. En una realización preferida, el fosfito corresponde a las fórmulas



Preferiblemente R^{10} es de manera independiente en cada caso alquilo C_{6-18} , alcarilo C_{7-30} o arilo C_{6-20} ; más preferiblemente alquilo C_{6-12} y del modo más preferido alquilo C_{9-12} . Preferiblemente, R^{11} es de manera independiente en cada caso alquileno C_{6-18} , alcarileno C_{7-30} ; o arileno C_{6-20} ; más preferiblemente alcarileno C_{7-30} o arileno C_{6-20} ; incluso más preferiblemente alcarileno C_{7-30} y del modo más preferido una estructura de bisfenol divalente por ejemplo 1,3 propilen difenilo o metilen difenilo. Preferiblemente, el bisfenol divalente está basado en bisfenol A o en bisfenol F. Según se emplea en la presente memoria alquilo significa una cadena carbonada saturada lineal o ramificada.

45 Entre los organofosfitos preferidos están fosfito de poli(dipropilenglicol)fenilo (disponible en Dover Chemical Corporation con el nombre comercial y la designación de DOVERPHOS 12), difosfito de tetrakis isodecil 4,4'isopropilideno (disponible en Dover Chemical Corporation con el nombre comercial y la designación de DOVERPHOS 675), y fosfito de fenil diisodécilo (disponible en Dover Chemical Corporation con el nombre comercial y la designación DOVERPHOS 7). Preferiblemente, el organofosfito está presente en el adhesivo o en la imprimación transparente en una cantidad de 0,1% en peso o más, y más preferiblemente de 0,2% en peso o más. Preferiblemente, el organofosfito está presente en el adhesivo o en la imprimación transparente en una cantidad de 1,0% en peso o menos y más preferiblemente de 0,5% en peso o menos.

55 En una realización preferida, el adhesivo, la imprimación transparente o ambos, empleados en el invento incluyen un estabilizador de luz. Puede emplearse cualquier estabilizador de luz que haga posible que el sistema mantenga una unión duradera con el substrato durante una parte importante de la vida de la estructura a la que se encuentra unida. Estabilizadores de luz preferidos son estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente. Generalmente, los estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente comprenden los disponibles en Ciba Geigy, tales como malonato de n-butil-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)bis-(1,2,2,6-pentametil-4-piperidinilo) Tinuvin 144; polímero de succinato de dimetilo Tinuvin 622 con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin etanol; Sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) Tinuvin 77; Sebacato de 1,2,3 bis-(1-octiloxi-1,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) Tinuvin; Sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) Tinuvin 765; Poli[[6-[1,1,3,3-tetrametilbutil]amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil][[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]] Chimassorb 944 disponible en Cytec, Cyasorb UV-500; Ácido 1,5-dioxaspiro (5,5) undecan 3,3-dicarboxílico, éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); Cyasorb UV-3581; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-pirrolidin-2,5-diona) y Poli[(6-morfolino-s-triazin-2,4-diil)[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametilen [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] Cyasorb UV-3346. Los estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente más preferidos incluyen se-

5 bacato de 1,2,3 bis-(1-octiloxi-2,2,6,6, tetrametil-4-piperidinilo) Tinuvin y sebacato de bis(1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinilo) Tinuvin 765. Puede usarse una cantidad suficiente de estabilizador de luz para mejorar la durabilidad de la unión con el substrato. Preferiblemente, el estabilizador de luz se utiliza en una cantidad de 0,1% en peso o más, basado en el peso de adhesivo o de la composición de imprimación transparente, más preferiblemente de 0,2% en peso o más y del modo más preferido de 0,3% en peso o más. Preferiblemente, la cantidad de estabilizador de luz presente en el adhesivo o en la composición de imprimación transparente es de 3% en peso o menos, más preferiblemente de 2% en peso o menos y del modo más preferido de 1% en peso o menos.

10 En otra realización preferida, la composición de adhesivo, la imprimación transparente o ambos empleados en el invento comprenden además un absorbedor de luz ultravioleta. Puede emplearse cualquier absorbedor de ultravioleta que mejore la durabilidad de la unión del adhesivo y el substrato. Absorbedores de luz UV preferidos incluyen benzofenonas y benzotriazoles. Los absorbdores de luz UV más preferidos incluyen los de Ciba Geigy tales como Tinuvin P; 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol Tinuvin 326; poli(oxi-1,2-etanodiilo), $(\alpha,(\beta-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)-1-oxopropil)-\omega$ -hidroxi Tinuvin 213; y poli(oxi-1,2-etanodiilo), $(\alpha,(\beta-(3-(AH-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)-1-oxopropil)-\omega$ - $(\alpha,(\beta-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)-1-oxopropilo)$; 2-(3,5-di-tert-butil-2-hidroxifenol)-5-clorobenzotriazol Tinuvin 327; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol Tinuvin 571, ramificado y lineal; 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetilpropil)fenol Tinuvin 328 y de Cytec, tal como Cyasorb UV-9; 2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona; Cyasorb UV-24; 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; Cyasorb UV-1 164; 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenilo); 1,3,5-triazia-2-il]-5-(octiloxi)fenol; Cyasorb UV-2337; 2-(2'-hidroxi-3'-5'-di-t-amilfenil) benzotriazol; Cyasorb UV-2908; ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoico, éster hexadéclico; y Cyasorb UV-S337; 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; Cyasorb UV-531; 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona; y Cyasorb UV-3638; 2,2-(1,4-fenilen)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-ona]. Absorbedores de luz UV más preferidos incluyen Cyasorb UV-531; 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona Tinuvin 571 y 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, ramificado o lineal.

30 Preferiblemente, el absorbedor de luz UV se utiliza en cantidad suficiente para mejorar la durabilidad de la unión del adhesivo al substrato. Preferiblemente, el inhibidor de UV se utiliza en una cantidad de 0,1% en peso o más, basado en el peso de la composición de adhesivo o de la imprimación transparente, más preferiblemente de 0,2% en peso o más y del modo más preferido de 0,3% en peso o más. Preferiblemente, el inhibidor de luz UV se utiliza en una cantidad de 3% en peso o menos, basado en el peso de la composición de adhesivo o de la imprimación transparente, más preferiblemente de 2% en peso o menos y del modo más preferido 1% en peso o menos.

35 Para formular las composiciones de adhesivo, si están presentes, uno o más pre-polímeros y el compuesto que contiene silano se combinan, preferiblemente con rellenos y aditivos conocidos en la técnica anterior, para su utilización en las composiciones elastoméricas. Mediante la adición de tales materiales, es posible modificar propiedades físicas tales como viscosidad, caudal, pandeo y similares. No obstante, con el fin de evitar la hidrólisis prematura de los grupos del polímero sensibles a la humedad, se debería secar completamente el relleno antes de la mezcla. Materiales de relleno ejemplares y aditivos incluyen materiales tales como dióxido de titanio con negro de carbono, arcillas, carbonato de calcio, sílices de superficie tratada, estabilizadores UV y anti-oxidantes. No obstante, esta lista no es general y se presenta únicamente a modo de ejemplo. Preferiblemente, los rellenos están presentes en una cantidad de 15% en peso o más, basado en el adhesivo. Preferiblemente, los rellenos están presentes en una cantidad de 70% en peso o menos, basado en el adhesivo, más preferiblemente de 60% en peso o menos, e incluso más preferiblemente de 50% en peso o menos.

45 Preferiblemente, la composición de adhesivo también contiene uno o más plastificantes o disolventes para modificar las propiedades reológicas hasta obtener la consistencia deseada. Preferiblemente, dichos materiales no contienen agua, son inertes a los grupos isocianato y son compatibles con el polímero. Dicho material puede añadirse a las mezclas de reacción para preparar el pre-polímero, o a la mezcla para preparar la composición final de adhesivo, pero preferiblemente se añade a las mezclas de reacción para preparar el pre-polímero, de forma que tales mezclas puedan homogeneizarse y manejarse más fácilmente. Plastificantes apropiados y disolventes son bien conocidos en la técnica e incluyen ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, un terpeno parcialmente hidrogenado disponible a nivel comercial como "HB-40", fosfato de trioctilo, plastificantes epoxi, tolueno-sulfamida, cloroparafinas, ésteres de ácido adípico, aceite de ricino, xileno, 1-metil-2-pirrolidinona y tolueno. La cantidad de plastificante empleado es suficiente para conferir a la composición de adhesivo las propiedades reológicas deseadas y para dispersar los componentes. Preferiblemente, el plastificante está presente en una cantidad de 0% en peso o más, basado en el peso de la composición de adhesivo, más preferiblemente de 5% en peso o más y del modo más preferido de 10% en peso o más. Preferiblemente, el plastificante está presente en una cantidad de 45% en peso o menos, basado en el peso de la composición de adhesivo, más preferiblemente de 40% en peso o menos y del modo más preferido de 20 partes en peso o menos.

65 La composición de adhesivo de este invento se puede formular mezclando los componentes juntos usando medios bien conocidos en la técnica. Generalmente, los componentes se mezclan en un mezclador adecuado. Tal mezcla se introduce, preferiblemente, en una atmósfera inerte y en ausencia de humedad atmosférica para impedir una reacción prematura. Puede ser ventajoso añadir plastificantes a la mezcla de reacción para preparar el pre-polímero que contenga isocianato a fin de que dicha mezcla se pueda mezclar y manipular fácilmente. Alternativamente, los plastificantes pueden ser añadidos durante la mezcla de todos los componentes. Una vez que se ha formulado la composición de adhesivo, se envasa en un recipiente apropiado de manera que se encuentre protegida de la humedad atmosférica. El

contacto con la humedad atmosférica puede dar lugar a reticulación prematura de los grupos isocianato que contiene el prepolímero de poliuretano.

La composición de imprimación transparente se prepara poniendo en contacto los silanos y los titanatos con un disolvente y mezclando para formar una disolución transparente.

En general, el método de unión de vidrio, plástico revestido o ventana con el interior de un substrato comprende poner en contacto la composición de imprimación transparente del invento con la superficie del vidrio o del plástico revestido y dejar que el disolvente de la composición de imprimación transparente se evapore. Posteriormente, se aplica un adhesivo apropiado a la superficie del vidrio o del plástico revestido, a lo largo de la parte del vidrio o del plástico revestido que se va a unir a la estructura. Posteriormente, el adhesivo se pone en contacto con el segundo substrato de manera que el adhesivo queda dispuesto entre el vidrio y el segundo substrato. Se deja que el adhesivo polimerice para formar una unión duradera entre el vidrio o el plástico revestido y el substrato. En algunas realizaciones, el vidrio o el plástico transparente presenta un revestimiento opaco alrededor del perímetro del vidrio o del plástico transparente.

10 Esto es lo que comúnmente se denomina frita. Para vidrio, el revestimiento es un barniz inorgánico. La imprimación transparente mejora la capacidad de los sistemas de adhesivo descritos para unirse a dichos revestimientos.

15

La composición de imprimación transparente puede aplicarse por cualquier medio conocido en la técnica. Puede aplicarse manualmente mediante aplicación con brocha, enrollamiento o aplicando una estopilla que contiene la composición sobre la superficie del substrato sobre el que va a aplicarse el adhesivo, de manera que se aplica a la superficie una cantidad suficiente de la composición de imprimación. Preferiblemente, la composición de imprimación transparente se aplica empleando una máquina automática. Máquinas automáticas útiles para esta operación son, por ejemplo, M7 10l, disponible en Fanuc Robotics America, de Rochester Hills, Michigan, empleada con un dispositivo de suministro proporcionado por Nordson Corporation, Amherst, Ohio. La imprimación se aplica de manera que, tras la misma, haya un tiempo de secado de al menos alrededor de 8 a alrededor de 15 segundos. El adhesivo se aplica al menos 20 segundos después de la aplicación del adhesivo. Se puede utilizar el sistema del invento para unir vidrio o plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión, a otros substratos tales como metales o plásticos. El plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión puede ser cualquier plástico que sea transparente, tal como copolímeros de policarbonato, acrílicos, de poliestireno hidrogenado o de bloques de dieno conjugado y estireno hidrogenado, que presenten un contenido de estireno mayor que 50%. El revestimiento puede comprender cualquiera que sea resistente a la abrasión tal como un revestimiento de polisiloxano. Preferiblemente, el revestimiento presenta un aditivo de bloqueo de la luz con pigmentación ultravioleta. Preferiblemente, el vidrio o la ventana de plástico presenta un revestimiento opaco que se encuentra colocado en la zona a poner en contacto con el adhesivo, con el fin de evitar que la luz UV alcance el adhesivo.

20

25

30

35

En algunas realizaciones, la composición de adhesivo se aplica al vidrio o al plástico revestido poco después de la composición de imprimación transparente. El tiempo mínimo entre la aplicación de la imprimación transparente y la aplicación del adhesivo es el tiempo necesario para que se evapore el disolvente de la imprimación transparente. En algunas realizaciones, la composición de adhesivo de imprimación transparente puede aplicarse en un punto diferente al de la aplicación de la imprimación transparente, por ejemplo en una zona distinta de la planta o en una planta distinta. Además, las plantas pueden estar a muchas millas de distancia, por ejemplo a cientos o a miles de millas. La composición de adhesivo puede aplicarse mucho después que la imprimación transparente. En algunas realizaciones, el tiempo transcurrido entre la aplicación de la imprimación transparente y la aplicación de la composición de adhesivo puede ser de alrededor de 5 días o más, o incluso de 30 días o más. El tiempo transcurrido entre la aplicación de la imprimación transparente y la aplicación de la composición de adhesivo puede ser de alrededor de 90 días o menos y preferiblemente de alrededor de 60 días o menos.

40

45

Un proceso para aplicar una imprimación a una ventana comprende las etapas de: (a) proyectar luz sobre la ventana para iluminar una parte de la misma; (b) aplicar la imprimación a lo largo de la parte iluminada de la ventana. Si la imprimación transparente contiene un componente que se evapora, entonces el proceso además puede incluir la etapa de formar una imagen infrarroja de la ventana a medida que el componente se evapora, para indicar el área de aplicación de la imprimación transparente. Si la imprimación transparente contiene un componente que experimenta fluorescencia al ser iluminado con luz ultravioleta, entonces el proceso puede además incluir la etapa de iluminar la ventana con luz ultravioleta para indicar la zona de aplicación de la imprimación transparente. Estos procesos pueden llevarse a cabo según lo descrito en los documentos comúnmente asignados a Allam y col., solicitud de patente de EE.UU. 2003/0232152 y solicitud PCT WO03/106579, expedida el 11 de Julio, 2003.

50

55

El sistema del invento se utiliza para unir substratos porosos y no porosos. La composición de adhesivo se aplica a un substrato y el adhesivo en el primer substrato se pone en contacto posteriormente con un segundo substrato. Más tarde, el adhesivo se expone a condiciones de curado. En una realización preferida, un substrato es vidrio o plástico revestido y el otro substrato es plástico, metal, fibra de vidrio o un sustrato de material compuesto que, de manera opcional, puede estar pintado. Este procedimiento es especialmente eficaz para sustratos pintados con una pintura resistente a los ácidos. De manera general, las imprimaciones y los adhesivos se aplican a temperatura ambiente en presencia de humedad atmosférica. La exposición a la humedad atmosférica es suficiente para dar como resultado el curado del adhesivo. El curado puede además acelerarse aplicando calor al adhesivo de curado por medio de calor por convección o calentamiento por microondas.

60

65

Con respecto a los polímeros de poliuretano, la funcionalidad isocianato media se determina de acuerdo con Wu, patente de EE.UU. 6.512.033, columna 11, renglones 3 a 29 y Bhat, patente de EE.UU. 5.922.809, de columna 12, renglón 65 a columna 13, renglón 26.

5 Según se describe en la presente memoria, los pesos moleculares se determinan de acuerdo con el siguiente procedimiento descrito por Bhat, patente de EE.UU. columna 12, renglones de 50 a 64.

Realizaciones específicas del invento

10 Los siguientes ejemplos se incluyen únicamente con fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance del invento. A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

Preparación de las Imprimaciones Transparentes

15 Las formulaciones se presentan bien como partes de la disolución o en porcentaje, basado en los sólidos y se preparan simplemente mezclando las cantidades apropiadas del material deseado. Se prepara la imprimación añadiendo un disolvente a una botella de vidrio secada previamente. Se añade cada silano a la botella y se agita enérgicamente la botella durante 2 minutos en un agitador mecánico. Finalmente, se añade el titanato y se agita toda la mezcla durante 3 minutos.

20 Se llevaron a cabo los experimentos de adhesión sobre tres barnices cerámicos sobre la superficie de probetas de vidrio. Dos de estos, una frita que contiene bismuto y cinc (Frita 1) y una frita que contiene bismuto y cinc y que además contiene litio y azufre (Frita 2), se emplean sobre vidrio curvado en prensa. El tercero fue una frita que contenía bismuto y cinc (Frita 3), que se utilizó en vidrio curvado por pandeo. Cada uno de estos tres barnices cerámicos se encuentra disponible en Ferro Corporation. Todas las probetas de vidrio se utilizaron tal como se recibieron sin limpieza o pre-tratamiento adicional salvo la aplicación de la capa transparente indicada.

25 Se aplicaron las composiciones de imprimación transparente saturando una estopilla con la disolución y aplicando un revestimiento húmedo y fino a la superficie del barniz cerámico. Transcurridos veinte segundos tras la aplicación de la imprimación transparente, se aplicó el adhesivo en un cordón de 8 mm de anchura y 6-8 mm de espesor en sentido descendente a lo largo del substrato. Se permitió el curado del adhesivo durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa antes de proceder al ensayo. El ensayo de adhesión es una prueba de adherencia modificada denominada Ensayo de Adhesión Rápida con Cuchillo (QKA). En este ensayo, se raya la interfase adhesivo/substrato con un cuchillo afilado, a medida que se retira el adhesivo. Los resultados se muestran como porcentaje de fallo cohesivo (fallo con el adhesivo de uretano), siendo el resultado deseado 100% de CF (fallo cohesivo). El modo de fallo alternativo es fallo del adhesivo que representa fallo de la unión del adhesivo a la superficie del substrato. Además de los resultados de adhesión iniciales, se sometieron a experimento de durabilidad muestras adicionales. Tras preparar las muestras y someterlas a curado durante siete días como se ha descrito anteriormente, se colocaron las muestras en un baño de agua y se mantuvieron a 90°C. Tras el tiempo indicado, se retiró una muestra del baño de agua, se dejó reposar durante al menos 15 minutos y posteriormente se sometió a ensayo por medio de un ensayo QKA. Se expresó la durabilidad a largo plazo como número de días necesarios para perder 100% de CF, es decir, para que el adhesivo muestre algún fallo. El Adhesivo 1 es un adhesivo formulado con un pre-polímero acabado de isocianato injertado con silano, plastificante, negro de carbono, 2,2-dimorfolinodietiléter dimetilestaño carboxilato y un antioxidante de fosfito.

30 La Tabla 1 muestra los componentes utilizados en las formulaciones de las imprimaciones que reúnen la finalidad pretendida de adhesión al barniz cerámico.

TABLA 1

35 Titanato Tyzor® OGT-Titanato de octilenglicol = Tetraquis(2-etil-hexan'-1,3,diolato)titanato;

40 Titanato TOT Tyzor®- Titanato de 2-etilhexilo;

45 Titanato KR-TTS®-Titanato de isopropil triisostearoilo;

50 Titanato KR®95-Titanato de isopropil tri(dodecil)bencensulfonilo;

55 Titanato KR®44- Titanato de isopropil tri(N-etilendiamino)etilo;

60 Circonato Tyzor® NBZ-Circonato de N-butilo;

65 Circonato Tyzor® NBZ-Circonato de trietanolamina;

Mercaptosilano es mercaptopropiltrimetoxisilano.

Poliaminosilano es N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxi-silano.

Amino silano secundario es bis(trimetiloxisililpropil)amina

Etil triacetoxi silano

ES 2 308 298 T3

La Tabla 2 muestra las formulaciones de los Ejemplos 1-12. Los Ejemplos 1-12 muestran los tipos de titanatos o de circonatos empleados junto con la mezcla de silanos utilizada. La tabla muestra las cantidades relativas de los materiales reactivos como función de los sólidos totales de la formulación. Los Ejemplos 13 y 14 muestran el comportamiento de las imprimaciones preparadas sin promotores de la adhesión de silano. Se aplicó el Adhesivo 1 a cada uno de los ejemplos 20 segundos después de aplicar al vidrio la imprimación transparente y los resultados indican que se mejoró en gran medida la adhesión mediante la combinación de la mezcla de silano con el compuesto de titanio. Una comparación de los Ejemplos 10, 13 y 14 muestra los beneficios de la combinación titanato/silano. La adhesión del Ejemplo 10, una combinación de Tyzot® TOT y la mezcla de silano demuestran 100% de CF. La retirada de la mezcla de silano disminuye el rendimiento del adhesivo a 60% de CF para el Ejemplo 13 y a menos de 90% de CF para el Ejemplo 14. La sustitución del compuesto de titanio por un compuesto de circonio también reduce la adhesión. Las dos formulaciones preparadas con compuestos de circonio, Ejemplos 11 y 12, dieron lugar a fallos de 100% de fallo de adhesivo en los ensayos QKA iniciales. El fallo de adhesivo (AF) significa que falla la adhesión del adhesivo sobre la superficie del substrato.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 298 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 2: Adhesión inicial: efecto de titanato o de circonato

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13*	14*
Tolueno	73,1	74,7	75,4	71,5	69,9	69,9	75,4	74	74	73,0	73,1	73,1	74,0	74,0
Mercaptosilano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Poliaminosilano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Aminosilano secundario	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Titanato Tyzor® OGT	3,9	2,3	1,6	5,5	7,1									
Titanato Kenreact KR-TTS						7,1	1,6							
Titanato Tyzor® TOT										4,0			6,0	3,0
Titanato Kenreact KR-09S											3,0			
Titanato Kenreact KR-44s												3,0		
Circonato Tyzor NBZ													3,9	
Circonato Tyzor EAZ														3,9
Partes totales en peso	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Resultados de Adhesión Rápida con Cuchillo (20 seg tiempo de apertura), curado de 7 días a 23°C/450% de RH)

Frita 3	100 cf	0 cf	0 cf	60 cf	80 cf								
Frita 1	100 cf	0 cf	0 cf	60 cf	90 cf								
Frita 2	100 cf	0 cf	60 cf										

* Ejemplo Comparativo

ES 2 308 298 T3

Además se investigó la combinación de Tyzor® OGT y silanos para determinar los efectos de cambiar la relación de la mezcla de silano y la cantidad de titanato con respecto a la cantidad de silano. La Tabla 3 muestra las formulaciones de 12 ejemplos adicionales (números 15-27). Además de los resultados QKA iniciales, también se muestra para cada ejemplo el comportamiento de durabilidad, medida como el número de días en agua a 90°C antes de que se produzca la pérdida de adhesión.

10

(Tabla pasa a página siguiente)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 298 T3

Tabla 3

		%																
		5					10					15						
		20					25					30						
		35					40					45						
		50					55					60						
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																
		%																

		Resultados iniciales de QKA									
		100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf
		100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf	100 cf
Días de CF @ 90°C, agua											
Frita 3		>16	>9	>17	>11	>17	>14	>10	9	>10	>16
Frita 1		6	5	7	3	2	7	2	4	1	6
Frita 2		3	5	8	3	4	3	3	0	0	3
										8	<1

* Ejemplo Comparativo

ES 2 308 298 T3

Los Ejemplos 1-3 y 15-23, que están formados por el mercaptopropil trimetoxi silano, N-aminoethyl-3-aminopropil trimetoxi silano y silanos de bis-(3-trimetoxisililpropil)amina combinados con Titanato de Tyzor® OGT mostraron 100% de fallo cohesivo en los experimentos iniciales de adhesión. El Ejemplo 24, preparado sin Titanato de Tyzor® OGT y con una mezcla 1:1:1 de silanos logró una adhesión inicial fuerte a cada una de los tres barnices. No obstante, 5 la durabilidad de este sistema es menor que lo deseado.

La combinación de un organotitanato con la mezcla de silanos demuestra una adhesión excelente. Una comparación de los Ejemplos 1, 2, 3 y 24 muestra las mejoras en cuanto a durabilidad cuando se emplea Tyzor® OGT con una mezcla de silanos 1:1:1. Cuando se retira el Titanato Tyzor® OGT de la formulación, se produce una pérdida completa 10 del fallo cohesivo sobre cada una de las tres fritas en menos de un día en el baño de agua. El Titanato Tyzor® OGT, independientemente de la cantidad utilizada, mejora la durabilidad de la adhesión para cada uno de los barnices 15 cerámicos. Se obtiene comportamiento de durabilidad cuando hay un porcentaje elevado de mercaptosilano en la formulación. Esto se ilustra mediante una comparación de los Ejemplos 18, 20 y 23. La durabilidad mejora cuando se reduce la cantidad de amino silano con respecto a la de mercaptosilano.

15 Se compararon dos sistemas de adhesivo, uno sin envase estabilizador y uno con envase estabilizador. El primero fue el adhesivo 1 como se ha descrito anteriormente. El segundo adhesivo contenía el adhesivo 1 con un estabilizador de luz de amina impidiendo estéricamente comercializado con el nombre y la designación de Tinuvin 765 y un absorbedor 20 de luz ultravioleta de Tinuvin 571. Se aplicó la imprimación del Ejemplo 17 frotándola sobre la superficie del substrato 25 de vidrio revestido con barniz empleando una estopilla humedecida con la imprimación. Los substratos empleados fueron las Fritas 1 a 3. Se dejó que el disolvente evaporara durante 20 segundos y se aplicaron los adhesivos. Se sometió a curado el adhesivo a 23°C y 50% de humedad relativa durante 7 días. Se sometieron las muestras a las condiciones descritas en SAE 1885 en un WOM (aparato para producir un clima artificial) durante 2.000 y 2.500 horas, y a continuación se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con el ensayo SAE 1885. Los resultados se recogen en la Tabla 4.

30 (Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 298 T3

TABLA 4

Adhesivo	1	1	1	2	2	
Frita	3	1	2	3	1	2
2.000 hrs,						
1	502/100CF	553/100CF	509/100CF	584/70CF30AF	493/100CF	538/100CF
2	507/100CF	633/100CF	578/100CF	484/20CF 80AF	657/100CF	579/100CF
3	530/100CF	814/100CF	361/50CF 50AF	517/100CF	538/100CF	558/100CF
4	453/100CF	401/ 80CF20AF	494/ 60CF40AF	473/100CF	673/100CF	525/100CF
5	446/100CF	515/ 100CF	444/100CF	532/100CF	585/100CF	490/100CF
6	560/100CF	417/95CF	471/100CF	460/ 100CF	554/100CF	653/100CF
Media	500	556	476	508	583	557
2.500 hrs,						
1	497/100CF	637/70CF 30AF	100AF	538/100F	484/100CF	501/100CF
2	539/100CF	521/100CF	100AF	528/100CF	486/100CF	489/100CF
3	596/100CF	542/90CF 10AF	100AF	515/ 100CF	609/100CF	478/100CF
4	553/80CF 20AF	484/100CF	500/100CF	548/100CF	513/100CF	459/100CF
5	527/ 80CF 20AF	491/100CF	456/100CF	546/100CF	484/100CF	398/100CF
6	504/90 CF 10AF	389/20CF 80AF	805/100CF	528/100CF	557/100F	506/100CF

65 Estos datos muestran que la utilización de un estabilizador de luz y de un estabilizador UV en el adhesivo mejora la durabilidad a largo plazo de la unión del sistema de adhesivo.

ES 2 308 298 T3

Ensayo de Tiempo de Apertura

Se aplicó la imprimación del Ejemplo 23 sobre probetas de vidrio revestidas con el barniz de la Frita 1. Las probetas se almacenaron a 35°C y 90% de humedad relativa durante el tiempo indicado. Se aplicaron los adhesivo A y B a las probetas de acuerdo con el ensayo QKA descrito anteriormente. A continuación, se sometieron a curado las probetas con el adhesivo aplicado en superficie, durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa. Para cada período de tiempo de apertura, se sometió a ensayo una probeta de acuerdo con el QKA, tras el período de curado inicial. Se sometió una segunda probeta, se almacenó durante otros 14 días a 100°C y 100% de humedad relativa. El Adhesivo A es un adhesivo basado en isocianato y pre-polímero funcional de silano. El Adhesivo B es un adhesivo basado en pre-polímero funcional de isocianato.

La Tabla 5 muestra los resultados del ensayo. El tiempo de apertura es el tiempo transcurrido entre la aplicación de la imprimación transparente y la del adhesivo. Inicial significa ensayo de la probeta transcurridos 7 días de curado del adhesivo sobre la misma. Humedad significa ensayo de la unión de adhesivo a la probeta transcurridos 7 días de curado y 14 días de exposición a 100°C. Los datos de la Tabla 5 demuestran que el tiempo de apertura transcurrido entre la aplicación de la imprimación transparente y la aplicación del adhesivo puede ser de 0 a 90 días y se forma una buena unión del adhesivo sobre la probeta de vidrio.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 298 T3

TABLA 5

	Adhesivo	Tiempo de Apertura	Condición	Modo de Fallo
5	A	0 Día	Inicial	100%CF
10			Humedad	100%CF
15		7 días	Inicial	100%CF
20			Humedad	100%CF
25		14 días	Inicial	100%CF
30			Humedad	100%CF
35		21 días	Inicial	100%CF
40			Humedad	100%CF
45		30 días	Inicial	100%CF
50			Humedad	100%CF
55		45 días	Inicial	100%CF
60			Humedad	100%CF
65	B	60 días	Inicial	100%CF
			Humedad	100%CF
		90 días	Inicial	100%CF
			Humedad	100%CF

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

5 a) uno o más organotitanatos que presentan cuatro ligandos en la que los ligandos son hidrocarbilo, contienen de manera opcional uno o más grupos funcionales que presentan uno o más heteroátomos que se escogen en el grupo formado por oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, en la que dos o más de los ligandos pueden formar una estructura cíclica;

10 b) uno o más mercaptosilanos;

c) uno o más poliaminosilanos;

15 d) uno o más aminosilanos secundarios; y

e) uno o más disolventes que pueden disolver los componentes de la composición.

20 2. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que los ligandos de titanato son hidrocarbilo, hidrocarbil carboxilo, hidrocarbil sulfonilo, hidrocarbil amino, fosfato hidrocarbilo, pirofosfato hidrocarbilo, dos o más ligandos forman un resto hidrocarbileno, dos o más ligandos forman un resto de hidrocarbileno que contiene carboxilo o una de sus mezclas.

25 3. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1 ó 2, en la que el titanato orgánico corresponde a la fórmula $Ti-(OR^1)_4$, en la que R^1 es de manera independiente en cada caso hidrocarbilo, hidrocarbil carboxilo, hidrocarbil sulfonilo, hidrocarbil amino, fosfato hidrocarbilo, pirofosfato hidrocarbilo, con la condición de que dos o más de R^1 puedan combinarse para formar una estructura cíclica de anillo.

30 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 que comprende

a) de 0,08 a 45% en peso de uno o más organotitanatos;

35 b) de 0,03 a 59% en peso de uno o más mercaptosilanos;

c) de 0,005 a 16% en peso de uno o más poliaminosilanos;

d) de 0,01 a 16% en peso de uno o más aminosilanos secundarios; y

40 e) de 30 a 99,5% en peso de uno o más disolventes, en los que los porcentajes en peso indicados están basados en el peso del composición total.

45 5. Un sistema para unir vidrio a un substrato que comprende

i) la composición de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4; y

50 ii) un adhesivo que comprende un pre-polímero funcional de isocianato y un catalizador para el curado del pre-polímero funcional de isocianato.

55 6. El sistema de acuerdo con la Reivindicación 5, en el que la composición (i), la composición de adhesivo (ii) o ambas comprenden además un estabilizador de luz ultravioleta.

7. El sistema de acuerdo con la Reivindicación 5, en el que la composición (i), la composición de adhesivo (ii) o ambas comprenden además un estabilizador de luz de amina impedida estéricamente.

60 8. Un método que comprende:

A) aplicar la composición de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 sobre la superficie de un vidrio o de un substrato de plástico revestido con un revestimiento resistente a la abrasión a lo largo de la parte del vidrio o del substrato de plástico revestido que se va a unir a la estructura;

65 B) aplicar una composición de adhesivo funcional de poliisocianato sobre la superficie del vidrio o del substrato de plástico revestido a lo largo de la parte que se va a unir a la estructura sobre la cual se aplicó previamente la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 y

ES 2 308 298 T3

C) poner en contacto el vidrio o el substrato de plástico revestido con la estructura, con el adhesivo dispuesto entre el vidrio o el substrato de plástico revestido y la estructura.

5 9. Un automóvil en el que el sistema de adhesivo que sujet a una de las ventanas al automóvil es el sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

10 10. Un método de acuerdo con la Reivindicación 8, en el que el período de tiempo transcurrido entre la etapa A y la etapa B es de 5 a 90 días.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65