

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 004**

51 Int. Cl.:

**C09J 5/02** (2006.01)

**C09J 11/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07115260 .7**

96 Fecha de presentación: **30.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2031031**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **USO DE UN ÁCIDO LATENTE PARA MEJORAR LA ADHESIVIDAD.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.11.2011**

73 Titular/es:  
**SIKA TECHNOLOGY AG  
ZUGERSTRASSE 50  
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:  
**Burckhardt, Urs;  
Huck, Wolf-Rüdiger y  
Braun, Andreas**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 004 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**

Uso de un ácido latente para mejorar la adhesividad

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones capaces de mejorar la adhesividad.

**Estado de la técnica**

10 Es sabido que la adhesión de adhesivos y selladores sobre determinados sustratos es muy difícil de lograr. Las superficies lacadas representan uno de estos sustratos en los que, según se conoce, la adhesión resulta muy difícil. En este sentido, son especialmente críticas las generaciones más recientes de pinturas para automóviles en combinación con adhesivos de poliuretano de un componente.

Para estas situaciones se han desarrollado numerosos procedimientos de tratamiento previo dirigidos a incrementar la adhesividad sobre lacas. Por ejemplo, el documento EP 1 760 129 A1 describe composiciones acuosas adhesivas y de limpieza que comprenden un ácido fuerte, así como un coadyuvante de reticulación y agua, previstas para ser usadas en el tratamiento previo de un sustrato que se debe adherir o sellar.

15 Sin embargo, el uso de composiciones acuosas promotoras de la adhesión para tratar un sustrato que se debe adherir o sellar no es deseable en muchos casos, porque el agua residual puede reaccionar de manera imprevista con adhesivos o selladores que se endurecen con la humedad, generando múltiples problemas debido a la necesidad de tiempos de evaporación excesivamente prolongados, especialmente en los casos en los que no se pueden llevar a cabo etapas de trabajo para acelerar la evaporación, por ejemplo, por soplado de aire seco. Adicionalmente, el uso de ácidos fuertes libres en la fabricación y aplicación de estas composiciones promotoras de la adhesión se asocia con importantes riesgos del trabajo.

20 El documento EP 0 592 139 A1 describe un agente de tratamiento previo que contiene organosilanos, así como un compuesto que libera un ácido con la irradiación.

**Descripción de la invención**

25 Por lo tanto, la misión de la presente invención es lograr una buena adhesividad de los adhesivos y selladores sobre sustratos difíciles de adherir o sellar, sin tener que llevar a cabo un tratamiento previo con una composición acuosa adhesiva de limpieza fuertemente ácida.

30 Según la invención, esta tarea se resuelve mediante el uso definido en la reivindicación 1. Aspectos adicionales de la invención son el procedimiento descrito en la reivindicación 9, el artículo resultante de ello según la reivindicación 16, el agente de tratamiento previo definido en la reivindicación 18, así como el adhesivo o sellador definido en la reivindicación 23.

35 Sorprendentemente, se ha encontrado que los ácidos latentes que, por contacto con el agua, se transforman en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, abren nuevas posibilidades para mejorar la adhesividad cuando el ácido latente es un sulfonato de trialkilsililo. La invención resulta especialmente ventajosa cuando se usa sobre lacas, en especial en el caso de pinturas de automóvil.

40 Adicionalmente, se ha demostrado que el uso de estos ácidos latentes ofrece, debido a la liberación retardada de los ácidos, ventajas con respecto a la seguridad del trabajo, especialmente en la fabricación y uso de las correspondientes composiciones o, respectivamente, del agente de tratamiento previo. A partir del hecho de que, a diferencia de los ácidos libres, la mayoría de los ácidos latentes se encuentran en estado líquido, se derivan ventajas adicionales en la manipulación, por ejemplo la ausencia de formación de polvo o posibilidades más sencillas y exactas de dosificación.

Además, se ha demostrado que el uso de ácidos latentes, en lugar de ácidos libres, ejerce un efecto ventajoso sobre la estabilidad al almacenamiento de las composiciones, sobre todo en el caso de adhesivos o selladores plásticamente dúctiles a temperatura ambiente, y que se endurecen con la humedad.

45 Por último, se ha demostrado de manera absolutamente sorprendente que para garantizar una buena adhesividad, al menos en el caso de lacas, se puede utilizar una cantidad significativamente menor de ácido latente, en comparación con los ácidos libres, lo cual resulta conveniente desde el punto de vista tanto de la seguridad en el trabajo como de su costo.

Formas de realización especialmente preferidas de la invención son objetos de las reivindicaciones dependientes.

**Formas de llevar a cabo la invención**

Un primer aspecto de la invención se refiere al uso de un ácido latente que, al contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, en una composición no acuosa, destinado a mejorar la adhesividad sobre un sustrato sobre el que debe producir una adhesión o sellado.

- 5 El ácido latente es un sulfonato de trialquilsililo, en especial bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinil-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalindisulfonato de (bis)trimetilsililo, metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butil-dimetilsililo.

- 10 Por la expresión " $pK_a$ " se conoce en química el logaritmo decimal negativo de la constante de disociación del ácido  $K_a$ :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Un ácido latente que, por contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, forma un compuesto que, en un entorno no acuoso, no se comporta como ácido, pero que en contacto con agua o humedad se hidroliza para formar un ácido fuerte. De este modo, existe la posibilidad particular de desencadenar un efecto ácido deseado solo después de un periodo determinado de tiempo, a través de la adición de agua o humedad.

- 15 El ácido latente más frecuentemente preferido es el bencenosulfonato de trimetilsililo. El bencenosulfonato de trimetilsililo se hidroliza en un entorno acuoso o en presencia de humedad en ácido bencenosulfónico y trimetilsilanol. El ácido bencenosulfónico es un ácido fuerte, con una  $pK_a$  de aproximadamente 0,7 (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, EE.UU.).

- 20 El ácido latente se utiliza de manera especial en los campos de aplicación que se describen a continuación:

- en activadores
- en imprimantes
- en adhesivos o selladores.

Uso de ácidos latentes en activadores:

- 25 En una forma de realización, el ácido latente se utiliza en una composición no acuosa que es adecuada como activador, en donde la composición no acuosa comprende al menos un disolvente orgánico y es apropiado para el tratamiento previo del sustrato.

- 30 En el presente documento, se designa como "activador" una composición que mejora la adhesividad, que se utiliza para el tratamiento previo de un sustrato y que se distingue por no contener ningún aglutinante y que, tras la evaporación, deja una película con un grosor de capa de menos de 2 micrómetros sobre el sustrato. Típicamente, tras la evaporación del activador queda una película que tiene un grosor de capa de 0,5 micrómetros o menor y que se compone, de forma especial, de pocas capas moleculares. El tratamiento previo del sustrato con el activador produce, por una parte, la limpieza de la superficie del sustrato y, por otra parte, una mejoría de la adhesividad de una capa que se aplica subsidiariamente, en particular un adhesivo o sellador. Por lo general, el activador se aplica sobre la superficie del sustrato por medio de un paño impregnado y, a continuación, se deja evaporar o se retira con un paño limpio y seco.

- 35 El disolvente orgánico es, preferentemente, un disolvente orgánico fácilmente volátil, especialmente seleccionado del grupo consistente en éteres, alcoholes, cetonas e hidrocarburos. Se prefieren disolventes orgánicos con un punto de ebullición menor que 100 °C (a presión normal). De forma especialmente preferida, el disolvente orgánico se selecciona del grupo compuesto por acetato metílico, acetato etílico, acetato butílico, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, metiletilcetona, hexano, heptano, tolueno, xileno y gasolina blanca ("*white spirit*"). Se prefieren a menudo como disolventes orgánicos alcoholes, en especial isopropanol.

- 40 La fracción cuantitativa del ácido latente asciende, preferentemente, a 0,1 hasta 10% en peso, referida a la composición no acuosa.

Uso de ácidos latentes en imprimantes:

- 45 En una forma de realización adicional, el ácido latente se utiliza en una composición no acuosa que es apropiada como imprimante, en donde la composición no acuosa comprende un aglutinante así como, al menos un disolvente orgánico.

- 50 En el presente documento, se entiende como "imprimante" una composición que mejora la adhesividad adecuada como capa tapaporos que tiene la capacidad, después de su aplicación y endurecimiento, de formar sobre un sustrato una capa sólida y de buena adhesividad con un grosor de capa de al menos 2 micrómetros, en especial de entre 2 y 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10-20  $\mu\text{m}$ . En este caso, el endurecimiento se produce por sí solo, por la evaporación del disolvente,

o por una reacción química, o por una combinación de estos factores. El imprimante garantiza una buena adhesión de una capa aplicada subsiguientemente, en especial un adhesivo o un sellador.

El aglutinante es, preferentemente, un aglutinante reactivo y comprende en particular un polímero u oligómero que contiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos y/o grupos epoxídicos.

- 5 El disolvente orgánico es, preferentemente, un disolvente orgánico fácilmente volátil, en especial del grupo de los éteres, alcoholes, cetonas e hidrocarburos. Se prefieren los disolventes orgánicos con un punto de ebullición menor que 100 °C (a presión normal). Especialmente preferido es un disolvente orgánico seleccionado del grupo compuesto por acetato metílico, acetato etílico, acetato butílico, acetona, metiletilcetona, hexano, heptano, tolueno, xileno y gasolina blanca. Se prefieren muy a menudo el acetato etílico y la metilcetona como disolventes orgánicos.
- 10 La fracción cuantitativa del ácido latente asciende, preferentemente, a 0,1 hasta 10% en peso, referida a la composición no acuosa.

Uso de ácidos latentes en adhesivos o selladores:

- 15 En una segunda forma de realización, el ácido latente se utiliza en una composición no acuosa que es apropiada como adhesivo o sellador plásticamente deformable a temperatura ambiente, en donde la composición no acuosa comprende al menos un polímero reactivo.

- 20 Un adhesivo o sellador susceptible de sufrir deformación plástica a temperatura ambiente puede ser aplicado a temperatura ambiente y, por lo tanto, se diferencian de los llamados "warm melts" (fusión en templado) (adhesivos que funden en templado) o "hot melts" (fusión en caliente) (adhesivos que funden en caliente), que no experimentan deformación plástica a temperatura ambiente y que deben ser calentados a una determinada temperatura (60-80 °C para *warm melts*, u 80-200 °C para *hot melts*) antes de la aplicación.

Preferentemente, el adhesivo o sellador se endurece con la humedad.

El polímero reactivo es, preferentemente, un polímero que tiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos, en especial un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos.

- 25 El adhesivo o sellador puede estar formado por uno o múltiples componentes. Preferentemente, el adhesivo o sellador es de un componente.

De manera especial, se prefiere que el adhesivo o sellador sea un adhesivo o sellador de poliuretano, de un componente y que endurezca con la humedad, tales como los disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo la línea de productos Sikaflex® de la Compañía Sika Suiza AG.

- 30 A través del uso del ácido latente, el adhesivo o sellador exhibe una adhesividad mejorada a determinados sustratos. Con la aplicación del adhesivo o sellador descritos se puede renunciar, por lo tanto, bajo ciertas circunstancias, al tratamiento previo del sustrato sobre el que se debe producir la adhesión o el sellado con una composición que mejore la adhesividad, en particular un activador o un imprimante, especialmente en los casos en los que el sustrato es un sustrato lacado.

- 35 En la manipulación de las composiciones no acuosas descritas, que contienen un ácido latente, la acción del ácido no se manifiesta de inmediato, sino de forma retardada. Esto representa una gran ventaja, porque en caso de un contacto involuntario de las composiciones con, por ejemplo, la piel o los ojos humanos, no se producen lesiones inmediatas causadas por la acción corrosiva del ácido, sino que se dispone de un tiempo más prolongado para llevar a cabo contramedidas tales como, por ejemplo, lavado o enjuague con un disolvente no perjudicial. De este modo, el uso de estas composiciones resulta especialmente conveniente desde el punto de vista de higiene del trabajo.

- 40 Una ventaja esencial adicional de las composiciones no acuosas descritas radica en que su fabricación es más sencilla, dado que los ácidos latentes se encuentran en su mayoría en forma líquida, al contrario que los correspondientes ácidos libres que, a temperatura ambiente, son mayoritariamente sólidos; por lo tanto, este hecho permite su manipulación sin generación de polvo y una dosificación más sencilla y exacta.

- 45 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para adherir o sellar, que comprende los siguientes pasos:

a) Preparación de una composición que mejore la adhesividad, que comprende un ácido latente disuelto en un disolvente orgánico y que, en contacto con agua, se convierte en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2 y, a continuación,

b) Aplicación de la composición sobre un sustrato **S1**,

c) Evaporación o secado de la composición;

- 50 d) Aplicación de un adhesivo o sellador sobre la composición evaporada o seca;

e) Hacer contactar el adhesivo o el sellador con un sustrato **S2**;

o

b') Aplicación de la composición sobre un sustrato **S1**;

c') Evaporación o secado de la composición;

5

d') Aplicación de un adhesivo o sellador sobre un sustrato **S2**;

e') Hacer contactar el adhesivo o sellador con la composición evaporada o seca;

o

b'') Aplicación de la composición sobre un sustrato **S1**;

c'') Evaporación o secado de la composición;

10

d'') Aplicación de un adhesivo o sellador entre las superficies de los sustratos **S1** y **S2**;

en donde el sustrato **S2** está compuesto por un material idéntico o diferente del que forma el sustrato **S1**, o en donde el sustrato **S1** y el sustrato **S2** forman una pieza.

El ácido latente que, mediante contacto con agua, se convierte en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, así como el disolvente orgánico, se han descrito detalladamente con anterioridad.

15

La fracción cuantitativa del ácido latente asciende preferentemente a 0,1 hasta 10% en peso, referida a la composición que mejora la adhesividad.

En caso de que el sustrato **S2** sea idéntico al sustrato **S1**, preferentemente también se debe someter a un tratamiento previo con la citada composición que mejora la adhesividad. En caso de que el sustrato **S2** sea diferente de **S1**, puede ser necesario, dependiendo del material y de la superficie de **S2**, o del adhesivo o sellador, tratar previamente su superficie con la citada composición y/o con otra composición, con el fin de garantizar una buena adhesividad.

20

En este sentido, se debe tener en consideración que antes de hacer contactar el adhesivo o el sellador con la superficie del sustrato **S1**, ésta se debe evaporar o secar de alguna forma, de modo que el disolvente esté evaporado en su mayor parte. El tiempo de evaporación depende, por un lado, de la humedad ambiental, la temperatura y los movimientos del aire sobre la superficie y, por otro lado, de la estructura de la superficie y de la cantidad aplicada. Cuando se somete una superficie a la acción de aire caliente y seco, el tiempo necesario para la evaporación del disolvente orgánico es considerablemente menor que cuando no se utiliza aplicación de aire o cuando la evaporación se lleva a cabo a menor temperatura. Típicamente, se debe partir de la base de que el tiempo de espera entre la aplicación de la composición que mejora la adhesividad y el contacto con el adhesivo o sellador es de entre 1 minuto y 15 minutos, especialmente de entre 1 y 5 minutos.

25

30

Así mismo, es posible secar con un paño la composición que mejora la adhesividad, inmediatamente después de su aplicación. En este campo técnico, esta acción se designa con la expresión "wipe-off" (= enjugar). En estos casos, el tiempo abierto es básicamente de 0 minutos, y el adhesivo o sellador se puede aplicar inmediatamente después de la operación de secado.

35

La aplicación de la composición puede llevarse a cabo de múltiples formas, preferentemente por pulverización o por medio de un paño impregnado en la composición. Después o durante la aplicación, puede efectuarse también una fricción bajo presión para contribuir a la limpieza.

40

Es posible utilizar diversos adhesivos o selladores. Dependiendo del uso y del lugar de aplicación de la superficie sobre la que se deposita el adhesivo o el sellador, pueden ser adhesivos o selladores a base de una resina epoxídica, a base de poliuretano, a base de (met)acrilato o a base de polímeros terminados en silanos ("STP") o siliconas. Por ejemplo, puede tratarse en este caso de adhesivos o selladores que se endurecen a temperatura ambiente, adhesivos que funden con calor (los llamados "hot melts"), adhesivos o selladores de dispersión o autoadhesivos (los llamados "adhesivos sensibles a la presión", "pressure sensitive adhesives"). El adhesivo o el sellador pueden estar formados por uno o múltiples componentes. Preferentemente, el adhesivo o sellador consta de un único componente. De forma especialmente preferida, el adhesivo es un adhesivo o sellador de poliuretano de un componente, que se endurece con la humedad y, en particular, un adhesivo de poliuretano de un componente que se endurece con la humedad tal como el que se puede obtener en el comercio, por ejemplo, bajo la marca Sikaflex®, de la Compañía Sika Suiza AG.

45

Tras la aplicación, es decir, después del paso e), e') o d''), tiene lugar habitualmente un paso f) de endurecimiento del adhesivo o sellador, que dependiendo del adhesivo o sellador puede producirse de inmediato o de forma retardada.

50

Como sustratos **S1** y/o **S2** se pueden usar diversos materiales tales como, por ejemplo, sustratos inorgánicos tales como vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillo, yeso y piedras naturales tales como granito o mármol; metales o

5 aleaciones tales como aluminio, acero, metales no ferrosos, metales galvanizados; sustratos orgánicos tales como cuero, telas, papel, madera, elementos de madera unidos con resina, elementos compuestos de resina-textil, materiales sintéticos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC duro y blando), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC ("*Sheet Moulding Composites*", resina termoestable reforzada habitualmente con fibra de vidrio), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, resinas epoxídicas, poliuretanos (PUR), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP) sometidos a tratamiento superficial con plasma, corona o llama, copolímeros de etileno/propileno (EPM) y terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); sustratos recubiertos tales como metales o aleaciones con recubrimientos en polvo; así como pinturas y lacas, especialmente lacas para automóviles. La invención resulta especialmente conveniente cuando al menos el sustrato **S1** es un sustrato lacado, en especial un metal lacado. Como lacas son válidos en particular los recubrimientos que se aplican sobre otros materiales tales como, por ejemplo, materiales sintéticos, madera, cerámicas, vidrio, hormigón, piedras naturales, metales o aleaciones. De manera especial, las lacas son lacas para automóvil, sobre todo lacas para automóvil de última generación que en la adhesión con un adhesivo o sellador dan múltiples motivos para problemas de adhesividad. Estas lacas pueden ser, por ejemplo, lacas KTL (KTL = [siglas en alemán de] lacado por inmersión catódica), o lacas de múltiples capas. Una laca para automóvil típica tiene al menos una capa base y una capa superior (capa de recubrimiento o capa transparente). Las lacas utilizadas pueden variar, por una parte, de un modelo a otro o, dentro del mismo modelo, de un color a otro. Especialmente para estas lacas problemáticas es posible lograr una buena adhesividad gracias a la presente invención.

10 Los artículos sometidos a adhesión o sellado de esta forma son de naturaleza múltiple. En particular, se refieren al campo del acabado industrial: preferentemente, son medios de transporte, en especial automóviles. También pueden ser piezas de construcción. Estas piezas de construcción son, en especial, piezas modulares prefabricadas, que se utilizan en forma de módulos en la línea de producción y que, de forma especial, se incorporan por adhesión o pegado. De manera preferida, estas piezas de construcción prefabricadas se utilizan en la construcción de medios de transporte. Ejemplos de estas piezas de construcción son cabinas de conducción para camiones o locomotoras, o techos corredizos para automóviles. Sin embargo, también se pueden utilizar en la construcción de mobiliario, línea blanca tales como lavadoras, o partes de edificación tales como fachadas o elevadores.

25 Un aspecto adicional de la invención está representado por un agente de tratamiento previo que contiene:

- (i) al menos un ácido latente que, por contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2,
- (ii) al menos un disolvente orgánico, y
- (iii) al menos un aglutinante y/o al menos un aditivo, seleccionado del grupo compuesto por colorantes, indicadores de luminiscencia, promotores de adhesión, en especial titanatos y silanos, y tensioactivos.

30 El ácido latente que, por contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, el disolvente orgánico y el aglutinante han sido descritos anteriormente de manera detallada.

Además del ácido latente y el disolvente orgánico, este agente de tratamiento previo contiene, adicionalmente, un aditivo y/o un aglutinante.

35 El aditivo se selecciona del grupo compuesto por colorantes, indicadores de luminiscencia, promotores de adhesión, en especial titanatos y silanos, y tensioactivos.

Los colorantes son sustancias que confieren al agente de tratamiento previo una coloración visible por el ojo humano. El colorante puede estar disuelto o no disuelto. De forma especial, puede ser un pigmento. El experto conoce los colorantes utilizables.

40 Los indicadores de luminiscencia son sustancias que, con la irradiación con una fuente de una longitud de onda determinada, emiten una radiación de diferente longitud de onda, especialmente aquellas sustancias que con la irradiación UV emiten luminiscencia y, preferentemente, aquellas sustancias que con una irradiación con una longitud de onda de entre 240 y 400 nm emiten luminiscencia, en particular, fluorescencia. El experto conoce múltiples sustancias luminiscentes de este tipo. Se describen sustancias luminiscentes adecuadas, por ejemplo, en "11 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (John Wiley & Sons, 4ª edición, 1994), en las páginas 227-241.

45 Por medio del uso de colorantes es posible comprobar, por ejemplo, de forma visual y sencilla si un sustrato que va a ser sometido a una adhesión o sellado ha sido o no tratado con el agente de tratamiento previo. Con el empleo de indicadores de luminiscencia sucede lo mismo, sobre todo con ayuda de una fuente de luz UV. Esta forma de detección resulta especialmente conveniente cuando se estudian superficies de sustratos visibles, es decir, exentas de recubrimiento. De este modo, por una parte se puede comprobar que un sustrato ha recibido tratamiento previo con un agente de esta clase; por otra parte, sin embargo, este hecho no es visible para el observador a la luz del día y, por lo tanto, el aspecto estético del sustrato no se ve afectado. Esta forma de detección resulta especialmente interesante para el aseguramiento de la calidad y la garantía de seguridad del proceso, principalmente en aplicaciones industriales.

Como indicadores de luminiscencia son especialmente apropiadas las sustancias disponibles en el comercio bajo las marcas comerciales Uvitex®, de Ciba Specialty Chemicals, Lumilux®, de Riedel-de Haen GmbH, Blankophor®, de Bayer Chemicals, y Ultraphor®, de BASF. Se prefiere Uvitex® OB (Ciba Specialty Chemicals).

5 El uso de promotores de adhesión, en especial titanatos y silanos, puede reforzar aún más la acción de mejora de la adhesividad del agente de tratamiento previo, o ampliar su aplicación a una gama mayor de superficies. Como titanatos resultan apropiados aquellos que tienen sustituyentes unidos al átomo de titanio a través de un enlace de oxígeno-titanio, en particular un grupo alcoxi, un grupo sulfonato, un grupo carboxilato, un grupo dialquil-fosfato, un grupo dialquil-pirofosfato, o un grupo acetato de acetilo, en donde en caso de múltiples sustituyentes, estos son todos iguales o pueden estar mezclados entre sí. Ejemplos de titanatos adecuados son los comercializados por Kenrich Petrochemicals bajo la marca comercial Ken-React®, así como los productos comercializados por DuPont bajo la marca comercial Tyzor®. Como silanos resultan apropiados los aminosilanos tales como, por ejemplo, 3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 1,3,5-tris[3-(trimetoxisilil)-propil]-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-urea (= tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato), así como sus correspondientes análogos, en los que el grupo metoxi está sustituido con un grupo etoxi o isopropoxi, mercaptosilanos tales como, por ejemplo, 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, epoxisilanos tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, ureido-alkilsilanos, así como aductos de amino- y/o mercaptosilanos con epóxidos o epoxisilanos, por ejemplo, con 3-glicidiloxipropilsilanos.

20 Los tensioactivos, llamados también reticulantes, son sustancias naturales o sintéticas que disminuyen la tensión superficial de los líquidos en solución. Como tensioactivos se pueden utilizar tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfólicos, o mezclas de los mismos.

Resultan especialmente adecuados los tensioactivos no iónicos, en particular, los alcoholes alcoxilados.

En el caso de todos los componentes adicionales mencionados, se debe tener en consideración que su uso a las concentraciones elegidas no afecte negativamente a la estabilidad de almacenamiento del agente de tratamiento previo, ni a la adhesividad de adhesivos o selladores sobre las superficies sometidas al tratamiento previo con este agente.

25 En un agente de tratamiento previo preferido, el ácido latente es un sulfonato de trialkilsililo, en especial bencenosulfonato de trimetilsililo.

En caso de que el agente de tratamiento previo no contenga ningún aglutinante, constituye un activador. En este caso, la cantidad del disolvente orgánico asciende convenientemente a 80-99,9% en peso, especialmente a 90-99,9% en peso, preferentemente 90-99% en peso, referida al agente de tratamiento previo.

30 Si el agente de tratamiento previo contiene un aglutinante, se trata de un imprimante. En este caso, la cantidad del disolvente orgánico asciende convenientemente a 40-80% en peso, especialmente a 60-80% en peso, referida al agente de tratamiento previo. El aglutinante, preferentemente, es un polímero u oligómero que presenta grupos isocianatos y/o grupos alkilsilanos y/o grupos epoxídicos.

35 Un aspecto adicional de la invención hace referencia a un adhesivo o sellador con deformación plástica a temperatura ambiente y que se endurece con la humedad, que contiene:

40 α) al menos un sulfonato de trialkilsililo, en especial bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinil-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalindisulfonato de bis(trimetilsililo), metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butildimetilsililo, preferentemente bencenosulfonato de trimetilsililo;

y

β) al menos un polímero reactivo, en especial un polímero que contiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos, preferentemente un polímero de poliuretano con grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos.

45 A través de la adición del sulfonato de trialkilsililo que, en contacto con la humedad se hidroliza en un ácido fuerte, se logra una adhesividad mejorada del adhesivo o sellador, sin que sus restantes propiedades tales como, en particular, la estabilidad al almacenamiento o las propiedades de aplicación resulten afectadas adversamente.

Como polímero reactivo son adecuados especialmente los polímeros que tienen grupos isocianatos y/o alcoxisilanos, preferentemente polímeros de poliuretano con grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos tales como los que conoce perfectamente el experto para ser usados en adhesivos y selladores de poliuretano.

50 Se puede obtener un polímero de poliuretano con grupos isocianatos apropiado por la reacción de al menos un polioliol con al menos un poliisocianato.

Son adecuados como polioles especialmente los polioles de poliéter, polioles de poliéster y polioles de policarbonato, así como mezclas de estos polioles.

Como polioles de poliéter son especialmente adecuados los dioles y trioles de polioxialquileno, en particular los dioles de polioxialquileno. Dioles y trioles de polioxialquileno especialmente apropiados son los dioles y trioles de polioxietileno, así como los dioles y trioles de polioxipropileno.

5 Especialmente adecuados son los dioles y trioles de polioxipropileno con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y un peso molecular dentro del intervalo de 1.000 hasta 30.000 g/mol, así como dioles y trioles de polioxipropileno con un peso molecular de 400 hasta 8.000 g/mol. Por "peso molecular" o "peso molar" se entiende en el presente documento siempre el peso molecular promedio en número  $M_n$ . Especialmente adecuados son los dioles de polioxipropileno con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y un peso molecular en el intervalo de 1.000 hasta 12.000, en especial entre 1.000 y 8.000 g/mol. Estos polioles de poliéter están comercializados, por ejemplo, por Bayer bajo la  
10 marca comercial Acclaim®.

Del mismo modo, son especialmente adecuados los llamados dioles y trioles de polioxipropileno "EO-*endcapped*" (grupo terminal de óxido de etileno). Estos últimos son polioles de polioxipropileno-polioxietileno especiales que se obtienen, por ejemplo, alcoxilando polioles de polioxipropileno puros después de excluir la polipropoxilación con óxido de etileno y que tienen, por lo tanto, grupos hidroxilos primarios.

- 15
- Polioles de poliéter injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metilmetacrilato.
  - Polioles de poliéster, también denominados oligoesteres, preparados según procedimientos conocidos, en especial por la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bi o polivalentes.

20 Son especialmente adecuados los polioles de poliéster preparados a partir de alcoholes bi- o trivalentes, en especial, bivalentes tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol 1,12-hidroxiestearílico, 1,4-ciclohexano-dimetanol, diol de ácido graso dimerizado (dimerdiol), éster de neopentilglicol del ácido hidroxipivalínico, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los citados alcoholes, con ácidos di- o  
25 tricarboxílicos orgánicos, en especial ácido dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetil-adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecano-carboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimerizado, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato dimetilico, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico, y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas de los citados ácidos, así como polioles de poliéster de lactonas tales como, por ejemplo, de  $\epsilon$ -caprolactona e iniciadores tales como los alcoholes di- o trivalentes citados anteriormente.

30 Polioles de poliéster especialmente apropiados son los dioles de poliéster.

- Polioles de policarbonato tales como los que se pueden obtener por la reacción, por ejemplo, de los alcoholes mencionados anteriormente para la producción de polioles de poliéster, con carbonatos dialquílicos tales como carbonato dimetilico, carbonatos diarílicos, tales como carbonato difenilico, o fosgeno.

Son especialmente apropiados del dioles de policarbonato.

- 35
- También resultan apropiados como polioles los copolímeros en bloque portadores de al menos dos grupos hidroxilos, que tienen al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo citado anteriormente.
  - Polioles de poliacrilato y polimetacrilato.
  - Grasas y aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, en especial, aceite de ricino; o polioles obtenidos por modificaciones químicas de grasa y aceites naturales, denominados polioles oleoquímicos, por ejemplo, epoxi-poliésteres o epoxi-poliéteres obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura del anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales por procesos de degradación tales como alcoholólisis u ozonólisis, y subsiguiente acoplamiento químico, por ejemplo, por transesterificación o dimerización de los productos de degradación o derivados obtenidos de este modo. Productos de degradación apropiados de grasa y aceites naturales son, en particular, ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en especial el éster metílico (FAME, por sus siglas en alemán) que pueden ser derivatizados, por ejemplo, por hidroformilación e hidrogenación en ésteres de hidroxiácidos grasos.
  - Polioles de poli(hidrocarburos), denominados también "oligohidrocarbonoles", tales como poliolefinas polihidroxifuncionales, poli-isobutilenos, poli-isoprenos; copolímeros polihidroxifuncionales de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno, tales como los fabricados por la Compañía Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, en especial de 1,3-butadieno, los cuales pueden ser preparados, de manera especial, también a partir de polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales de dienos tales como 1,3-butadieno o mezclas de dienos y monómeros vinílicos tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno e isopreno, por ejemplo, copolímeros polihidroxifuncionales de  
50  
55

acrilonitrilo/butadieno, que se pueden fabricar, por ejemplo, a partir de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (obtenibles en el comercio bajo el nombre Hycar® CTBN de Noveon), y epóxidos o aminoalcoholes; así como polímeros o copolímeros de dienos, polihidroxifuncionales e hidrogenados.

5 Estos polioles mencionados tienen, preferentemente, un peso molecular medio de 250-30.000 g/mol, en especial de 400-20.000 g/mol y, preferentemente, exhiben una funcionalidad OH media en el intervalo de 1,6 hasta 3.

Como poliisocianatos para la fabricación de un polímero de poliuretano con grupos isocianatos se pueden utilizar poliisocianatos, en especial diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos habituales en el comercio.

10 Diisocianatos apropiados son, por ejemplo, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecanometileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 2,6-diisocianato-ciclohexano de 1-metilo y cualquier mezcla de estos isómeros (HTDI o H<sub>6</sub>TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4' y perhidro-4,4'-difenilmetano (HMDI o H<sub>12</sub>MDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI), 1,3-diisocianato de m- y p-tetrametil-xilileno y 1,4-diisocianato de p-tetrametil-1,4-xilileno (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano, y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 1,4-diisocianato-benceno de 2,3,5,6-tetrametilo, 1,5-diisocianato de naftalina (NDI), 4,4'-diisocianato-difenilo de 3,3'-dimetilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), oligómeros y polímeros de los citados isocianatos, así como cualquier mezcla de los isocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren MDI, TDI, HDI, e IPDI. Especialmente preferidos son MDI e IPDI.

20 La fabricación de un polímero de poliuretano con grupos isocianatos tiene lugar de manera conocida, directamente a partir de los poliisocianatos y los polioles, o por un procedimiento de aducción gradual, conocido también como reacciones de prolongación de cadena.

25 En una forma de realización preferida, el polímero de poliuretano se produce a través de una reacción de al menos un poliisocianato y al menos un poliol, en donde los grupos isocianatos están presentes en exceso estequiométrico con respecto a los grupos hidroxilicos. De manera conveniente, la proporción entre grupos isocianatos e hidroxilicos asciende a 1,3 hasta 2,5, en especial 1,5 hasta 2,2, de forma que se obtiene un polímero de poliuretano con grupos isocianatos.

30 Los polímeros que tienen grupos silanos ("STP") adecuados son los polímeros de poliéter terminados en grupos alcoxisilanos, conocidos como "polímeros MS", que se pueden obtener típicamente por hidroxilación de polímeros de poliéter terminados en grupos alilos. Así mismo, son apropiados aquellos polímeros terminados en grupos alcoxisilanos que se obtienen de manera similar por reacciones de hidrosililación y que como estructura central ("backbone") no tienen exclusivamente cadenas de poliéter, sino también en parte o en su totalidad, cadenas de poliacrilato y/o poli(hidrocarburos).

35 Polímeros con grupos silanos adicionalmente adecuados son los polímeros de poliuretano con grupos alcoxisilanos. En una forma de realización, estos se producen por reacción de los polímeros de poliuretanos con grupos isocianatos, descritos anteriormente, con aminosilanos, en especial aminoalquil-dialcoxisilanos o aminoalquil-trialcoxisilanos. Si en esta reacción se utiliza al menos la cantidad estequiométrica de aminosilanos, se forman polímeros de poliuretano que no tienen grupos isocianatos, sino únicamente grupos silanos. Si se usa una cantidad sub-estequiométrica de aminosilanos, se forman polímeros de poliuretano que tienen tanto grupos silanos como grupos isocianatos.

40 Polímeros con grupos silanos adicionalmente apropiados son aquellos que se obtienen por la reacción de polímeros con grupos OH, especialmente de poliuretanos terminados en OH que, por su parte, se han obtenido por una reacción sobre-estequiométrica de polioles con poliisocianatos, con isocianatosilanos, en particular isocianatoalquil-dialcoxisilanos o isocianatoalquil-trialcoxisilanos.

45 El adhesivo o sellador puede tener otros componentes, especialmente coadyuvantes y aditivos habitualmente utilizados en las composiciones de poliuretano, tales como, por ejemplo, los siguientes:

- Plastificante, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos tales como ftalatos, por ejemplo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisododecilo, adipatos, por ejemplo, adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, ésteres orgánicos de ácido fosfórico y sulfónico, o polibutenos;
- 50 – polímeros termoplásticos no reactivos tales como, por ejemplo, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en especial polietilenos (PE), polipropilenos (P P), poliisobutilenos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y poli- $\alpha$ -olefinas atácticas (APAO);
- cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo, carbonatos de calcio triturados o precipitados que, eventualmente, están recubiertos con ácidos grasos, en especial estearatos, barita (BaSO<sub>4</sub>, también denominada baritina), harinas de cuarzo, caolín calcinado, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, en particular

ácidos silícicos altamente dispersados de procesos pirolíticos, negros de humo, en especial negros de humo fabricados industrialmente (designados como "hollín" en lo sucesivo), polvo de PVC o esferas huecas;

- fibras, por ejemplo de polietileno;
- pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio u óxidos de hierro;

- 5
- catalizadores, que aceleran la reacción de los grupos isocianatos, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño tales como diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dicloruro de dibutil-estaño, acetilacetato de dibutil-estaño, y dilaurato de dioctil-estaño, compuestos de bismuto tales como trioctoato de bismuto y tris(neodecanoato) de bismuto, y compuestos que contienen grupos aminos terciarios tales como éter dietílico de 2,2'-dimorfolino y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;
- 10
- modificadores de la reología tales como, por ejemplo, agentes espesantes o tixotrópicos, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonita o ácidos silícicos pirógenos;
  - diluyentes reactivos y reticulantes, por ejemplo, diisocianatos monómeros, así como oligómeros y derivados de estos poliisocianatos, aductos de poliisocianatos monómeros con polioles de cadena corta, así como dihidrazida del ácido adípico y otras dihidrazidas, así como poliisocianatos con grupos isocianatos bloqueados, tal como se ha mencionado anteriormente;
- 15
- agentes de secado tales como, por ejemplo, tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como isocianato de p-tosilo, éster de ácido ortofórmico, tetraalcoxisilanos tales como tetraetoxisilano;
- 20
- organoalcoxisilanos, denominados en lo sucesivo también "silanos" tales como, por ejemplo, silanos epoxídicos, silanos (met)acrílicos, silanos de isocianato, silanos vinílicos, silanos de carbamato, silanos alquílicos, mercaptosilanos de S-(alquilcarbonilo), así como formas oligómeras de estos silanos;
  - estabilizadores contra el calor, radiación lumínica e irradiación UV;
  - sustancias pirorretardantes;
- 25
- sustancias tensioactivas tales como, por ejemplo, reticulantes, fundentes, agentes de evaporación o antiespumantes;
  - biocidas tales como, por ejemplo, alguicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos.

30 Cuando se utilizan ácidos latentes en lugar de ácidos libres se ha demostrado que se producen ventajas en la estabilidad al almacenamiento. Esto se manifiesta de forma especial en el caso de adhesivos o selladores que se endurecen con la humedad y susceptibles de deformación plástica a temperatura ambiente. Dado que los ácidos fuertes aceleran catalíticamente la reacción de reticulación, los adhesivos o selladores que se endurecen con la humedad y que contienen ácidos fuertes libres, prácticamente no se pueden almacenar, puesto que su viscosidad aumenta en tal medida al cabo de poco tiempo que no se les puede aplicar de forma convencional. En los correspondientes adhesivos o selladores que contienen un correspondiente ácido latente, este efecto no se manifiesta. Estos adhesivos o selladores se pueden almacenar durante periodos de tiempo prolongado.

### 35 Ejemplos

#### Fabricación y evaluación de composiciones que mejoran la adhesividad

40 Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron en isopropanol el ácido latente bencenosulfonato de trimetilsililo, así como una serie de ácidos libres, siendo las concentraciones tanto del ácido latente como de los ácidos libres en las soluciones preparadas las que se indican en las tablas (en % en peso). Con estas soluciones se trataron previamente chapas metálicas recubiertas con diversas lacas para automóvil disponibles en el comercio. Después de un tiempo de espera (tiempo de evaporación), se aplicó el adhesivo de poliuretano de un componente, que se endurece con la humedad, Sikaflex®-250 DM-2 por medio de una pistola de cartucho a modo de pella sobre los puntos previamente tratados, y se evaluó la adhesividad del adhesivo después de su endurecimiento por medio del ensayo de adhesividad (prueba de adherencia).

45 Para ello, se corta inmediatamente sobre la superficie de adhesión. El extremo cortado de la pella se sujeta firmemente con unos alicates de punta redonda y se tira desde la base. Al mismo tiempo, se hace girar con cuidado la pella sobre el extremo de los alicates, y situando una sección en vertical con respecto a la dirección de tracción de la pella, hasta la base limpia. La velocidad de tracción de la pella se selecciona de forma tal que se debe efectuar un corte cada aprox. 3 segundos. La distancia de ensayo debe ser de al menos 8 cm. Tras la retirada de la pella se debe evaluar el adhesivo que ha permanecido sobre la base (rotura cohesiva). La valoración de la adhesividad se lleva a cabo calculando la fracción cohesiva de la superficie de adhesión:

50

1 = >95% de rotura cohesiva

2 = 75-95% de rotura cohesiva

3 = 25-75% de rotura cohesiva

4 = <25% de rotura cohesiva

5 = 0% de rotura cohesiva (ausencia de rotura cohesiva)

5 Los resultados experimentales menores que 75% se consideran insuficientes.

Adhesión sobre laca para automóvil HDTC 4041

10 En la Tabla 1 se indican composiciones o agentes de tratamiento previo, compuestos por la cantidad señalada de ácido latente o ácido libre, e isopropanol. La fabricación se lleva a cabo mezclando, bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Con las soluciones preparadas según la Tabla 1 se sometió a tratamiento previo una chapa metálica recubierta con la laca para automóvil HDTC 4041 de PPG, aplicando las soluciones con un paño e, inmediatamente después, retirándola con un paño seco ("wipe on/off"). Después de un tiempo de espera de 10 minutos, se aplicó Sikaflex® 250 DM-2 en forma de un pella de 10 mm de ancho y se dejó endurecer durante 7 días en un clima normal (23 °C/50% de humedad ambiente), tras lo cual se realizó el primer ensayo de adhesión ("RT"). Seguidamente, la chapa se sumergió durante 7 días a 23 °C en agua, tras lo que se llevó a cabo nuevamente un ensayo de adhesión ("WL"). Por último, la chapa se almacenó durante 7 días en un clima de 40 °C y 100% (de humedad ambiente), tras lo que se realizó un nuevo ensayo de adhesión ("KL"). Los resultados aparecen en la Tabla 1.

	Ácido latente o ácido libre	Disolvente	% en peso	RT	WL	KL
<b>Ref. 1</b>	-	Isopropanol	-	5	5	5
<b>Ref. 2</b>	Ácido dodecil-bencenosulfónico	Isopropanol	1,0	2	2	2
<b>Ref. 3</b>	Ácido p-toluenosulfónico	Isopropanol	1,0	2	2	2
<b>Ref. 4</b>	Ácido metanosulfónico	Isopropanol	0,3	5	5	5
<b>Ref. 5</b>	Ácido clorhídrico	Isopropanol	0,5	2	2	2
<b>Ref. 6</b>	Ácido sulfúrico	Isopropanol	0,3	3	3	3
<b>Ref. 7</b>	Ácido fosfórico	Isopropanol	0,5	5	5	4
<b>Ref. 8</b>	Ácido acético	Isopropanol	0,3	4	4	4
<b>Ref. 9</b>	Ácido benzoico	Isopropanol	0,4	4	4	4
<b>Ref. 10</b>	Ácido oxálico	Isopropanol	0,3	4	5	5
<b>1</b>	Bencenosulfonato de trimetilsililo	Isopropanol	0,7	1	1	1

20 Tabla 1. Composiciones y adhesiones de Sikaflex®-250 DM-2 sobre una chapa metálica recubierta con la laca para automóvil HDTC 4041 de PPG, después del tratamiento previo con un agente de tratamiento previo que contiene un ácido latente o un ácido libre.

Tal como se deduce de la Tabla 1, la adhesión de Sikaflex®-250 DM-2 con el uso del ácido latente bencenosulfonato de trimetilsililo fue excelente, en tanto que se alcanzó una adhesión satisfactoria con los ácidos libres sólo en los casos del ácido dodecil-bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. En el Ejemplo 1 no se detectó ninguna corrosión de la laca.

25 En una serie adicional de experimentos, se investigó para el ácido latente bencenosulfonato de trimetilsililo, así como para los 3 de los ácidos libres que, según la Tabla 1, proporcionaron los mejores resultados, el intervalo de concentración en que se manifiesta la acción de mejora de la adhesividad de las soluciones. También en este caso se trató de mezclas binarias de isopropanol y el ácido libre o latente, en donde las cantidades ponderales también se refieren al ácido libre o latente, respectivamente. Los resultados se indican en la Tabla 2.

5 De la Tabla 2 se deduce que la acción de mejora de la adhesividad de bencenosulfonato de trimetilsililo en isopropanol se manifiesta en un intervalo de concentración de 0,5 hasta 10% en peso, en especial de 0,7 hasta 10% en peso. En este caso, resulta especialmente sorprendente que con una concentración de 0,7% en peso de bencenosulfonato de trimetilsililo se logra ya una muy buena adhesividad, mientras que los ácidos libres se deben agregar en cantidades claramente mayores para alcanzar resultados comparables. Con ninguno de los agentes de tratamiento previo **1 a 6** se produjo corrosión de la laca.

Ácido latente o ácido libre	% en peso	RT	WL	KL	
Ácido dodecil-bencenosulfónico	0,3	3	5	5	Ref. 2-1
	0,5	2	3	3	Ref. 2-2
	1,0	2	2	2	Ref. 2
	2,5	1	1	1	Ref. 2-3
	7,0	1	1	1	Ref. 2-4
Ácido p-toluenosulfónico	0,7	3	4	4	Ref. 3-1
	1,0	2	2	2	Ref. 3
	2,5	1	1	1	Ref. 3-2
	7,0	1	1	1	Ref. 3-3
	10	1	1	1	Ref. 3-4
Ácido sulfúrico	0,1	5	5	5	Ref. 6-1
	0,3	3	3	3	Ref. 6
	0,5	3	2	3	Ref. 6-2
	1,0	2	2	2	Ref. 6-3
Bencenosulfonato de trimetilsililo	0,5	3	3	3	2
	0,7	1	1	1	3
	1,0	1	1	1	1
	2,5	1	1	1	4
	7,0	1	1	1	5
	10	1	1	1	6

10 Tabla 2. Composiciones y adhesiones de Sikaflex®-250 DM-2 sobre una chapa metálica recubierta con laca para automóvil HDTC 4041 de PPG, después del tratamiento previo con un agente de tratamiento previo que contiene un ácido latente o un ácido libre.

Adhesión sobre diferentes lacas para automóvil

15 Chapas metálicas recubiertas con las lacas para automóvil **A** hasta **F** se sometieron a tratamiento previo con soluciones del ácido latente bencenosulfonato de trimetilsililo, o de los ácidos libres ácido dodecil-bencenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico (respectivamente, a las concentraciones indicadas en la Tabla 3 para el ácido latente o libre, en isopropanol), aplicando las soluciones con un paño y retirándolas inmediatamente después con un paño seco ("wipe on/off"). Después de un periodo de espera de 10 minutos, se aplicó Sikaflex®-250 DM-2 en forma de una pella de 10 mm de ancho y se dejó endurecer durante 7 días en un clima normal (23 °C/50% de humedad ambiente), tras lo cual se realizó el primer ensayo de adhesión ("RT"). Seguidamente, la chapa se sumergió durante 7 días a 23 °C en agua, tras lo que se llevó a cabo nuevamente un ensayo de adhesión ("WL"). Por último, la chapa se almacenó durante 7 días en un clima de 40 °C y 100% (de humedad ambiente), tras lo que se realizó un nuevo ensayo de adhesión ("KL"). Los resultados aparecen en la Tabla 3. Lacas para automóvil ("topcoats") analizadas:

ES 2 369 004 T3

A: HDCT 4041 (PPG)

C: HDCT 4022 (PPG)

E: RK 8045 (DuPont)

B: HDCT 4031 (PPG)

D: RK 4126 (DuPont)

F: RK 8046 (DuPont)

Laca		A			B			C		
Ácido latente o ácido libre	% en peso	RT	WL	KL	RT	WL	KL	RT	WL	KL
-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido. dodecil-bencenosulfónico	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ácido p-toluenosulfónico	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bencenosulfonato de trimetilsililo	1,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3,0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Laca		A			B			C		
Ácido latente o ácido libre	% en peso	RT	WL	KL	RT	WL	KL	RT	WL	KL
-	-	4	4	4	4	4	3	3	3	3
Ácido. dodecil-bencenosulfónico	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ácido p-toluenosulfónico	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bencenosulfonato de trimetilsililo	1,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3,0	1	1	1	1	1	1	1	1	1

5 Tabla 3. Adhesión de Sikaflex®-250 DM-2 sobre chapas metálicas recubiertas con las lacas para automóvil A hasta F, después del tratamiento previo con un agente de tratamiento previo que contiene un ácido latente o un ácido libre.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un ácido latente que, en contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2, en una composición no acuosa, para mejorar la adhesividad de un sustrato que se debe adherir o sellar, caracterizado por que el ácido latente es un sulfonato de trialquilsililo, en especial, bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinilo-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de bis(trimetilsililo), metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butil-dimetilsililo.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición no acuosa comprende al menos un disolvente orgánico, y es apropiada para el tratamiento previo del sustrato.
3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por que el disolvente orgánico es un alcohol, en especial, isopropanol.
4. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición no acuosa comprende, adicionalmente, al menos un disolvente orgánico así como al menos un aglutinante, y es apropiada como imprimante para el recubrimiento inicial del sustrato.
5. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición no acuosa comprende al menos un polímero reactivo, y es apropiada como adhesivo o sellador dotados de deformación plástica a temperatura ambiente.
6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que el polímero reactivo es un polímero de poliuretano que tiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos.
7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fracción cuantitativa del ácido latente es de 0,1 hasta 10% en peso, referida a la composición no acuosa.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido latente es bencenosulfonato de trimetilsililo.
9. Procedimiento para la adhesión o el sellado, que comprende los pasos de:
- (a) Preparar una composición que mejore la adhesividad, que comprende un ácido latente disuelto en un disolvente orgánico, en donde el ácido latente se transforma, por contacto con agua, en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2 y, a continuación:
- (b) Aplicar la composición sobre un sustrato **S1**
- (c) Evaporar o retirar con un paño la composición;
- (d) Aplicar un adhesivo o sellador sobre la composición evaporada o retirada;
- (e) Hacer contactar el adhesivo o sellador con un sustrato **S2**;
- o
- (b') Aplicar la composición sobre un sustrato **S1**;
- (c') Evaporar o retirar con un paño la composición;
- (d') Aplicar un adhesivo o sellador sobre un sustrato **S2**;
- (e') Hacer contactar el adhesivo o sellador con la composición evaporada o retirada;
- o
- (b'') Aplicar la composición sobre un sustrato **S1**;
- (c'') Evaporar o retirar con un paño la composición;
- (d'') Aplicar un adhesivo o sellador entre las superficies de los sustratos **S1** y **S2**;
- en donde el sustrato **S2** está compuesto por el mismo material o un material diferente del que forma el sustrato **S1**, o en donde el sustrato **S1** y el sustrato **S2** forman una pieza, caracterizado por que el ácido latente es un sulfonato de trialquilsililo, en especial, bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinilo-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de bis(trimetilsililo), metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butil-dimetilsililo.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que al paso e) o e') o d") se agrega un paso f) del endurecimiento del adhesivo o sellador.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que el adhesivo o sellador es un adhesivo o sellador de poliuretano de un componente, que se endurece con la humedad.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el sustrato **S1** es un sustrato lacado, en especial, un metal lacado.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el ácido latente es bencenosulfonato de trimetilsililo.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que el disolvente orgánico es un alcohol, en especial, isopropanol.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por que la fracción cuantitativa del ácido latente es de 0,1 hasta 10% en peso, referida a la composición que mejora la adhesividad.
16. Artículo tratado con un adhesivo o sellador, obtenido de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15.
- 15 17. Artículo tratado con un adhesivo o sellador, según la reivindicación 16, caracterizado por que el artículo es un medio de transporte, en especial, un automóvil, o una pieza de construcción de un medio de transporte, en especial de un automóvil.
18. Agente de tratamiento previo, que contiene:
- 20 (i) al menos un ácido latente que, por contacto con agua, se transforma en un ácido con una  $pK_a$  menor que 2,
- (ii) al menos un disolvente orgánico, y
- (iii) al menos un aglutinante y/o al menos un aditivo,
- seleccionado del grupo compuesto por colorantes, indicadores de luminiscencia, promotores de adhesión, en especial titanatos y silanos, y tensioactivos;
- 25 caracterizado por que el ácido latente es un sulfonato de trialquilsililo, en especial, bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinilo-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de bis(trimetilsililo), metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butil-dimetilsililo.
- 30 19. Agente de tratamiento previo según la reivindicación 18, caracterizado por que el ácido latente es bencenosulfonato de trimetilsililo.
20. Agente de tratamiento previo según una de las reivindicaciones 18 a 19, caracterizado por que la cantidad de disolvente orgánico asciende a 80-99,9% en peso, en especial a 90-99,9% en peso y, preferentemente, a 90-99% en peso, referida al agente de tratamiento previo.
- 35 21. Agente de tratamiento previo según una de las reivindicaciones 18 a 19, caracterizado por que el agente de tratamiento previo comprende al menos un aglutinante, y la cantidad de disolvente orgánico corresponde a 40-80% en peso, en especial a 60-80% en peso, referida al agente de tratamiento previo.
22. Agente de tratamiento previo según una de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado por que el aglutinante es un polímero u oligómero que tiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos y/o grupos epoxídicos.
- 40 23. Adhesivo o sellador que se endurecen con la humedad y muestran deformación plástica a temperatura ambiente, que contienen
- 45  $\alpha$ ) al menos un sulfonato de trialquilsililo, en especial, bencenosulfonato de trimetilsililo, metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, vinilo-sulfonato de trimetilsililo, dodecil-sulfonato de trimetilsililo, p-toluenosulfonato de trimetilsililo, dodecil-bencenosulfonato de trimetilsililo, 1-naftalinsulfonato de trimetilsililo, dinonil-naftalinsulfonato de bis(trimetilsililo), metanosulfonato de trietilsililo, o bencenosulfonato de terc.-butil-dimetilsililo, preferentemente, bencenosulfonato de trimetilsililo;

y

β) al menos un polímero reactivo, en especial un polímero que tiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos, preferentemente un polímero de poliuretano que tiene grupos isocianatos y/o grupos alcoxisilanos.