

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 221**

51 Int. Cl.:
C09J 133/00 (2006.01)
C09J 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08797458 .0**
96 Fecha de presentación: **08.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2188345**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **ADHESIVO REACTIVO DE FUSIÓN EN CALIENTE.**

30 Prioridad:
10.08.2007 US 837152

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
PAUL, Charles, W.;
SUEN, Wu y
GOOD, David, J.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 369 221 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

Adhesivo reactivo de fusión en caliente

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a adhesivos de fusión en caliente, en particular adhesivos reactivos de fusión en caliente con propiedades mejoradas.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los adhesivos de fusión en caliente son sólidos a temperatura ambiente, pero con aplicación de calor, funden formando un líquido o un estado fluido, en cuya forma se aplican a un sustrato. Cuando se enfría, el adhesivo vuelve a tomar su forma sólida. La(s) fase(s) dura(s) formada(s) después de enfriar el adhesivo, imparte(n) toda la cohesión (resistencia, dureza, resistencia al arrastre y al calor) al adhesivo final. Los adhesivos curables de fusión en caliente, que se aplican también en forma fundida, se enfrían para solidificar y como consecuencia curan mediante una reacción química de reticulado. Las ventajas de los adhesivos curables de fusión en caliente sobre los adhesivos líquidos curables tradicionales, son (1) su capacidad de proporcionar una resistencia sin curar, después de enfriar y antes de curar, y (2) que proporcionan adhesivos de una densidad muy baja de reticulado, y con ello proporcionan altos niveles de flexibilidad y dureza.

La mayor parte de masas fundidas reactivas en caliente, son adhesivos de uretano que curan con la humedad. Estos adhesivos consisten primordialmente en prepolímeros de poliuretano terminados con isocianato, que reaccionan con la humedad de la superficie o del ambiente, con el fin de extender la cadena, formando un nuevo polímero poliuretano/urea. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen convencionalmente haciendo reaccionar los dioles con diisocianatos. El curado tiene lugar mediante la difusión de la humedad de la atmósfera o de los sustratos dentro del adhesivo y la subsiguiente reacción. La reacción de la humedad con el isocianato residual forma ácido carbámico el cual es inestable, descomponiéndose en una amina y dióxido de carbono. La amina reacciona rápidamente con el isocianato para formar una urea. El producto adhesivo final es un material ligeramente reticulado que se sostiene unido primordialmente mediante enlaces de hidrógeno, grupos urea, y grupos uretano.

Los adhesivos a base de silano que curan con la humedad, tienen varias ventajas sobre los adhesivos basados en isocianato. Estas ventajas incluyen: 1) ninguna formación de burbujas en la línea de enlace ya que el producto secundario de la reacción de curado no es un gas (en lugar de CO₂, se libera de ordinario, metanol o etanol), 2) mayor flexibilidad después del reticulado puesto que los enlaces de siloxano son más flexibles que los enlaces urea los cuales unen fuertemente los hidrógenos entre sí, 3) no hay ninguna formación de vapores peligrosos de isocianato, y 4) mayor adhesión al vidrio y otras superficies a través de la reacción con los hidroxilos de la superficie. Los adhesivos de fusión en caliente que incorporan grupos de reticulación silano han sido desarrollados en base a un cierto número de polímero sólidos. El injerto de grupos reactivos silano sobre poliolefinas [H.G. Wey, Munich Adhesives and Processing Seminar 1997 (Seminario de Munich de Adhesivos y Procesos de 1997)], copolímeros de bloques de estireno sin saturar (WO 91/06580), poliuretanos (US 6. 749. 943) y copolímeros de etileno con acetato de vinilo (GB 2. 197. 326) han tenido un éxito comercial limitado, probablemente debido a la incapacidad de los grupos silano para condensar con suficiente rapidez cuando se unen a un polímero sólido. Adicionalmente, la transesterificación de los grupos silanol con grupos externos, ha limitado la selección de catalizadores (US 6. 749. 943).

Existe la necesidad de aumentar los adhesivos de fusión en caliente basados sobre el curado del silano. La presente invención está orientada a esta necesidad.

50 **RESUMEN DE LA INVENCION**

La invención proporciona composiciones de adhesivos de fusión en caliente reactivos curables por la humedad que proporcionan el curado con humedad libre de isocianato y tienen una mayor seguridad y unas mayores propiedades de manipulación.

55 Un aspecto de la invención está dirigido a una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende uno o más polímeros líquidos silano-funcionales y uno o más polímeros que contienen un grupo silano-reactivo. La composición puede contener opcionalmente otros ingredientes como por ejemplo agentes para dar pegajosidad, ceras, agentes convencionales de bajo peso molecular para la copulación de silano, agentes secantes, catalizadores, pigmentos y/o cargas inorgánicas.

60 Otro aspecto de la invención está dirigido a composiciones adhesivas de fusión en caliente, que comprenden polímeros líquidos silano-funcionales y uno o más polímeros que son no silano- reactivos, y adicionalmente, una resina para dar pegajosidad.

65 Todavía otra versión de la invención está dirigida a un método para la unión de materiales entre sí, el cual comprende la aplicación de la composición reactiva adhesiva por fusión en caliente de la invención en una forma

líquida para un primer sustrato, poniendo un segundo sustrato en contacto con la composición aplicada al primer sustrato, y sometiendo la composición aplicada a las condiciones que permitirán que la composición se enfríe y cure hasta una forma sólida irreversible, comprendiendo dichas condiciones, la humedad.

5 Todavía otro aspecto de la invención está dirigido a un artículo de fabricación que comprende un adhesivo de la invención que cura con la humedad. Estos artículos comprenden por lo menos un primer sustrato y un segundo sustrato, en donde el primer sustrato se une al segundo sustrato con un adhesivo de la invención que ha sido curado con la humedad. Los sustratos pueden ser iguales o diferentes. En una versión, por lo menos uno de los primero o segundo sustrato, es vidrio.

10

BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA DEL DIBUJO

La figura 1 muestra un análisis mecánico dinámico del adhesivo de la muestra 2a.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Las descripciones de todos los documentos citados en la presente están incorporadas en su totalidad a la misma, a título de referencia.

20 Todos los tantos por ciento son tantos por ciento en peso de la composición del adhesivo, a no ser que se establezca otra cosa

Se ha descubierto recientemente que puede prepararse un adhesivo de fusión en caliente reactivo seguro y fácilmente manipulable, empleando un polímero líquido silano-funcional con un polímero silano-reactivo. El injerto de estos dos polímeros aumenta su compatibilidad en la fase de fusión aumentando la resistencia sin curar del adhesivo y la resistencia del adhesivo final, curado.

25

Se ha descubierto también que los polímeros líquidos silano-funcionales pueden combinarse con polímeros que son no-reactivos empleando una(s) resina(s) para dar pegajosidad, para compatibilizar la mezcla.

30

Las composiciones reactivas de fusión en caliente de la invención, son de utilidad para la unión de artículos compuestos de una amplia variedad de sustratos (materiales), incluyendo pero sin limitar, la madera, el metal, el vidrio y los textiles. Como tales, estos adhesivos encuentran particular empleo en aplicaciones como por ejemplo la unión a superficies exteriores, la laminación, la unión a plásticos, la envoltura de perfiles y las uniones a la madera. Otros empleos no limitativos incluyen aplicaciones de unión de textiles (alfombras y ropa), empleo en la fabricación de calzado (zapatos), empleo como compuesto para la colocación/incrustación de cristales, en la fabricación de ventanas, empleo en la fabricación de puertas incluyendo puertas de entrada, puertas de garaje, y similares, empleo en la fabricación de paneles arquitectónicos, empleo en componentes de unión para el exterior de vehículos, y similares.

35

40

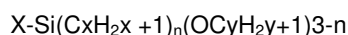
Los adhesivos de la invención son flexibles y reaccionan fuertemente con sustratos de superficies, lo cual los hace particularmente útiles como compuestos para el incrustado de acristalamientos, cuando las cuestiones de seguridad son de un interés crítico, como por ejemplo para mejorar la fenestración de una construcción, por ejemplo en regiones propensas a los huracanes. El término "compuesto para acristalamientos" se emplea en la presente para referirse a lo que convencionalmente se refiere a la técnica como un compuesto para incrustación, y funciona para sostener el panel de una ventana de vidrio con seguridad en el marco o banda de la ventana. Una fenestración es una abertura en un edificio, es decir en una pared o tejado, o en un automóvil o similar, para recibir y sostener un panel de vidrio posicionado para la retención dentro del dicha abertura central. Una construcción para fenestración es una puerta, ventana o claraboya que se ajusta en la abertura de un edificio y se emplea para cerrar dicha abertura. Están incluidos los parabrisas de automóvil y similares.

45

50

La composición de la invención se prepara empleando uno o más polímeros líquidos silano- funcionales (polímero A) y, o bien un polímero silano-reactivo (polímero B1) ó un polímero no silano-reactivo (polímero B2).

55 El polímero silano-funcional comprende un grupo silano o sililo, y viene representado por:



en donde

n = 0, 1 ó 2;

60

x e y son, independientemente entre sí, números enteros de 1 a 12, y

X es un grupo como por ejemplo el etileno que une el silano a la estructura del polímero.

65

Los grupos silano se hidrolizan con agua dando grupos silanol, que pueden condensarse entre sí o con especies reactivas sobre las superficies adherentes. El número de grupos silano serán de preferencia por lo menos más de uno por molécula (para generar una red completamente curada), y con mayor preferencia por lo menos dos por molécula. Con la mayor preferencia, el polímero funcional de silano es telechérico, en donde la mayor parte de todos

los extremos son silano- funcionales. El número de grupos silil éter por grupo final silano, 3-n, es de preferencia, 2 ó 3 ($n = 1$ ó 0).

La estructura del polímero funcional silano puede ser de varias estructuras, como por ejemplo, una poliolefina, un poliácrlato, o un poliuretano (como por ejemplo el Baycoll 2458 de la firma Bayer), pero es preferible un poliéter o, con la máxima preferencia, un poliéter modificado con acrilato (preparado por ejemplo como está descrito en la solicitud US publicada 2002/0084030 A1), como por ejemplo el MAX 951 que puede adquirirse en la firma Kaneka Corporation. El polímero es líquido a temperatura ambiente proporcionando una reacción más rápida de los grupos finales silano en el adhesivo solidificado después de la aplicación al sustrato, y ayuda a la movilidad de los sitios reactivos y de esta forma aumenta el potencial para la reacción covalente con la superficie de uno o ambos sustratos.

La cantidad de polímero silano-funcional en la formulación dependerá de su peso molecular y de su funcionalidad, pero será típicamente desde el 20 hasta el 80% en peso, de preferencia desde el 30 hasta el 60 % en peso, y con la mayor preferencia, desde el 35 hasta el 55% en peso.

El segundo polímero (B) proporciona resistencia al adhesivo sin curar fundido en caliente, enfriado. B puede ser o bien un polímero silano-reactivo (B1) ó bien no reactivo (B 2). Los grupos silano-reactivos incluyen el ácido carboxílico, una amina, un tiol y un hidroxilo. De preferencia es el ácido carboxílico. El número de grupos debería ser suficiente para que una cantidad significativa, por lo menos el 5%, del polímero se injerte por medio de grupos silano. El injerto proporciona compatibilidad en la fase fundida, antes de que el adhesivo se aplique y antes de cualquier reacción con la humedad. Después de la unión y el enfriamiento, se prefiere a menudo una morfología de fases separadas, dado que esto maximiza la dureza del adhesivo. Una morfología de fases separadas se evidencia por la existencia de dos temperaturas de transición vítrea (T_g s) y algunas veces también por un aumento de la opacidad después de enfriar. El polímero injertado, cuando se emplea B1, asegura una separación de fase fina después del enfriado y un adhesivo duro. Idealmente, el polímero silano-reactivo, se separa en una fase sólida después de la aplicación y el enfriado, pero se une a la fase del polímero de silano que está curando mediante el polímero injertado. La cantidad de polímero sólido, B, en la formulación, dependerá de un cierto número de factores, incluyendo la temperatura de transición vítrea y el peso molecular del polímero, pero normalmente será desde un 5 hasta un 70%, de preferencia desde un 10 hasta un 50% y con la mayor preferencia desde un 20 hasta un 40%.

Se prefiere un copolímero acrílico sólido reactivo que contiene grupos ácido e hidroxilo, del cual la Elvacite 2003 de la firma INEOS Acrylics es un ejemplo. Este material tiene un índice de acidez de 5,2 y un índice de de hidroxilo de 9,5.

Opcionalmente el adhesivo con B1 contendrá también desde un 0 hasta un 70% de un agente para dar pegajosidad, de preferencia desde un 5 hasta un 50% y con mayor preferencia desde un 20 hasta un 40%. La elección del agente para dar pegajosidad dependerá de la estructura de los polímeros silano-funcional y silano-reactivo. Los agentes para dar pegajosidad incluyen materiales naturales y derivados del petróleo y combinaciones de los mismos, como se describe en C.W. Paul "Hot Melt Adhesives" ("Adhesivos de fusión en caliente"), en Adhesion Science and Engineering -2, Surfaces, Chemistry and Applications ("Ciencia e Ingeniería de la Adhesión -2, Superficies, Química y Aplicaciones"), M. Chaudhury y A. V. Pocius eds., Elsevier, Nueva York, 2002, página 718). Los agentes para dar pegajosidad sirven para reducir la viscosidad del adhesivo fundido, y pueden actuar también para compatibilizar los polímeros A y B, en la masa fundida, actuando efectivamente como un disolvente sólido. Los materiales preferidos incluyen los ésteres de colofonia, resinas aromáticas de hidrocarburos de 9 átomos de carbono, resinas de hidrocarburo aromático de 9 átomos de carbono modificado con alifáticos, resinas de terpeno modificadas con fenoles, resinas de aromáticos modificadas con fenoles, y resinas de monómero puro. Estos agentes para dar pegajosidad tienen parámetros de solubilidad de $> 8,4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$ y de preferencia $> 8,6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$. Los más preferidos son los ésteres de colofonia hidrogenados como por ejemplo el KE-100, adquirible en la firma Arakawa Chemical Co., y resinas de alfa-metil estireno como por ejemplo el Kristalex 3100 adquirible en la firma Eastman Chemical Co..

Las composiciones de adhesivo que comprenden el polímero no reactivo B2, requieren desde un 10 hasta un 50% de agente para dar pegajosidad, para obtener una adecuada compatibilidad de la masa fundida y resistencia sin curar. Se prefiere desde un 20 hasta un 40% de agente para dar pegajosidad.

El adhesivo comprende además un catalizador para promover el curado de los grupos silano. El tipo de catalizador puede incluir los catalizadores convencionales como por ejemplo los alcanatoatos de estaño, por ejemplo el dilaurato de estaño dibutilo, y los alcoxilos de titanio como por ejemplo el Tyzor GBA, adquirible en Dupont. Una relación más extensa de catalizadores (también llamados aceleradores) adecuados para el curado de los grupos silano, está descrita en US 2002/0084030. El nivel de catalizador es desde un 0,05 hasta un 5% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 3% y con la mayor preferencia desde un 0,5 hasta un 2% .

El adhesivo comprende opcionalmente un captador de humedad, para prolongar su vida útil, como por ejemplo, el viniltrimetoxisilano. Los niveles empleados pueden ser desde un 0 hasta un 3 % y de preferencia desde un 0,5 hasta un 2% .

El adhesivo comprende opcionalmente un promotor de adhesión o agente de copulación que promueve la unión al adherente. Ejemplos están descritos en: Michel J. Owen, "Coupling agents: chemical bonding at interfaces" ("Agentes de acoplamiento: enlace químico en las interfaces"), en Adhesion Science and Engineering -2, Surfaces, Chemistry and Applications, ("Ciencia e Ingeniería de la Adhesión -2, Superficies, Química y Aplicaciones") M. Chaudhury and A.V. Pocius eds., Elsevier, Nueva York, 2002, página 403. Son preferidos los órganos-silanos que pueden unir el polímero silano-funcional a la superficie como los amino y epoxi silanos. El más preferido es el glicidoxi propil trimetoxi silano. Los niveles son desde un 0,01 hasta un 10%, de preferencia desde un 0,1 hasta un 5% y con la mayor preferencia desde un 0,2 hasta un 3%. El promotor de la adhesión si es más reactivo que el polímero silano-funcional con la humedad, puede también servir como un captador de humedad.

La reacción del injerto del polímero silano-funcional y el polímero silano-reactivo tiene lugar en estado de fusión, antes de la aplicación del adhesivo. La reacción y el mezclado se efectúa simultáneamente a una temperatura por encima de los 100 °C, pero de preferencia por debajo de los 160 °C

Las sustancias adhesivas por fusión requieren una suficiente baja viscosidad para una fácil aplicación y una buena humectación de los sustratos. Se prefiere una viscosidad por debajo de de los 100.000 mPas (cP) a la temperatura de la aplicación, con mayor preferencia es inferior a 25.000 mPas (cP) y con la mayor preferencia es inferior a 15.000 mPas (cP). Las temperaturas de aplicación se determinan mediante la estabilidad térmica de la fórmula y la sensibilidad térmica de los sustratos. Son preferidas las temperaturas por debajo de los 170 °C, con mayor preferencia inferiores a los 150 °C y con la mayor preferencia inferiores a los 140 °C.

Después de la aplicación, para adherir firmemente los artículos, la composición adhesiva por fusión en caliente reactiva, se somete a las condiciones que permitirán su solidificación y curado dando una composición que tiene una forma sólida irreversible. La solidificación (ajuste al estado sin curar) tiene lugar cuando la masa fundida líquida se somete a la temperatura ambiente. El curado, es decir, la extensión de la cadena a una composición que tiene una forma sólida irreversible, tiene lugar en presencia de la humedad ambiente.

Como se emplea en la presente, la expresión "forma sólida irreversible" significa una forma sólida en donde el polímero funcional silano del adhesivo ha reaccionado con la humedad y con él mismo, para producir un material insoluble unido, un siloxano.

La invención se ilustra además con los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo pone de manifiesto el efecto del injerto de un polímero líquido silano-funcional con un polímero acrílico silano-reactivo.

Se efectuaron mezclas de 62,5 partes de un polímero líquido silano-funcional (MAX 951, comercialmente adquirible en la firma Kaneka), y 37,5 partes de co-polímeros acrílicos sólidos, conteniendo metil metacrilato y n-butil metacrilato, y teniendo niveles variados de grupos ácidos silano-reactivos, mediante dos métodos distintos.

Método 1 (mezcla con disolventes): los dos polímeros se mezclaron con un disolvente (tolueno) a temperatura ambiente hasta disolución completa, y a continuación se dejó que el disolvente se evaporara.

Método 2 (mezcla en fusión): los dos polímeros se mezclaron a 300 °F durante una hora.

Las mezclas se juzgaron con respecto a su compatibilidad, y la temperatura más alta a la cual se volvieron opacos, se registró como índice de turbidez. Los resultados están mostrados en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Acido #	Mz acrílico (KDa)	Método 1	Método 2		
				Indice de turbidez (°F) °C	Viscosidad a 250 °F mPas(cP)	Mezcla Mz (kDa)
1	0	126	Incompatibilidad Separación de fases	Incompatible		128

Tabla 1 (continuación)

			Método 1	Método 2		
2	2,4		Incompatibilidad Separación de fases	104 (220)	2725	
3	5,3		Incompatibilidad Separación de fases	87 (188)		
4	7,5	134	Incompatibilidad Separación de fases	63 (145)	6250	196
5	13,5	137	Incompatibilidad Separación de fases	-4(25)	9500	253

Como se muestra en la tabla 1, se encontró que todas las muestras preparadas con la mezcla de disolventes a temperatura ambiente (método 1) eran incompatibles. Cuando el disolvente se evaporó, aparecieron dos fases claramente diferenciadas. Una fase correspondía a la fase polímero silanofuncional líquido y la otra fase correspondía al copolímero acrílico sólido. En contraste, las muestras preparadas mediante la mezcla de fusión en caliente a 149 °C (300 °F) (método 2), produjeron mezclas compatibles para copolímeros acrílicos que contenían ácido acrílico monómero. Los copolímeros acrílicos con más contenido de ácido acrílico tuvieron un índice de turbidez más bajo, lo cual demostraba una mayor compatibilidad.

Se efectuó una cromatografía de permeación sobre gel (GPC) en THF, de los polímeros acrílicos sólidos y las mezclas. Como se muestra en la tabla 1, los polímeros acrílicos conteniendo ácido tuvieron un peso molecular medio ligeramente más alto, pero las mezclas tuvieron solamente un aumento en Mz cuando había ácido presente. El Mz fue casi doblado al nivel más alto de ácido (ácido # de 13,5, que corresponde aproximadamente a un 2% en peso de ácido metacrílico). Adicionalmente, la viscosidad de las mezclas aumentó espectacularmente con el contenido en ácido. Los datos indicaron que después del calentamiento los grupos ácido sobre el acrílico reaccionaron con el polímero silano-funcional para formar especies injertadas con un mayor peso molecular, que estaban compatibilizando la mezcla.

Ejemplo 2

Este ejemplo, compara las formulaciones de la invención con una formulación para el acristalamiento de ventanas, adquirible comercialmente.

Muestra 2

A una lata de pintura para metales se añadieron 1,4 partes de Resiflow LF (un agente acrílico antiespumante adquirible en la firma Estron Chemical), 105 partes de Elvacite 2903 (un polímero acrílico sólido con un ácido # de 5,2 y un número del hidroxilo de 9,5 adquirible en la firma Ineos Acrylics), 52,5 partes de KE-100 (un éster hidrogenado de colofonia adquirible en la firma Arakawa Chemical Co), y 52,5 partes de Kristalex 3100 (un agente para dar pegajosidad, de alfa-metilestireno adquirible en la firma Eastman Chemical Co.). Estos componentes se calentaron a 305 °F y se agitaron hasta homogeneidad. Se aplicó el vacío para eliminar cualquier traza de agua, y la temperatura de ajuste se disminuyó a 240 °F. Cuando la temperatura hubo alcanzado el punto de ajuste, aproximadamente una ½ hora, se añadieron 140 partes de MAX 951 y se aplicó el vacío durante ½ hora más. En este momento se añadieron 0,7 partes de gamma-aminopropil trietoxi silano (Silquest A1110 de Momentive Performance Materials), 3,5 partes de dibutil estaño dilaurato, y 2,6 partes de glicidoxi propil trimetoxi silano, y la mezcla se continuó durante 15 minutos adicionales. El adhesivo final se vertió en otro recipiente y se selló en atmósfera de nitrógeno.

Muestra 2b

Se preparó un adhesivo con la misma formulación que la muestra 2a, con la diferencia de que el nivel de epoxi silano se dobló hasta 5,2 partes de glicidoxi propil trimetoxi silano.

Tanto la muestra 2a como la muestra 2b fueron transparentes en estado fundido, indicando una excelente compatibilidad, pero se enfriaron hasta conseguir una película de adhesivo turbia. El análisis mecánico dinámico empleando un Reométrica RDA-III, se efectuó en películas curadas de cada una de las muestras, y las dos presentaron dos temperaturas distintas de transición vítrea. Una T_g fue aproximadamente a -24 °C, y la otra fue aproximadamente a 50 °C, como se muestra en la figura 1. La segunda fase, la fase alta T_g, proporcionó una resistencia al adhesivo sin curar. En un módulo de la meseta plana, G' a altas temperaturas (110 °C) evidencia la naturaleza reticulada del adhesivo final.

Se efectuaron los siguientes ensayos para valorar las propiedades adhesivas.

Viscosidad:

Las viscosidades se determinaron empleando un viscosímetro Brookfield con una unidad de calentamiento Thermosel, y un husillo 27.

Adhesión de la película al sustrato de vidrio: 121 °C

El adhesivo se calentó a 121 °C (250 °F en una estufa durante 1 hora y a continuación se extrusionó por un cilindro calentado sobre un sustrato de vidrio transparente enmarcado por un molde de silicona de 38 x 13,8 cm (1,5 pulgadas x 5,5 pulgadas) y 0,33 cm (0,125 pulgadas) de grueso. Una tira de malla de alambre de acero inoxidable se incrustó en la capa de adhesivo fundido. Esto fue seguido por la adición de otra capa de adhesivo. Mientras se enfriaba a temperatura ambiente, el adhesivo se recubrió con papel de liberación de silicona y un peso aplicado durante 5 minutos para presionar la capa de adhesivo dentro de la forma del molde. El grueso final de la capa de adhesivo fue aproximadamente de 1/4 pulgada. Las uniones acabadas se acondicionaron a continuación a 22 °C (72 °F)/50% de humedad relativa durante dos semanas antes del ensayo, para permitir que se efectuara el curado con la humedad. El pelado fue de 180° a 5 cm/minuto (2 pulgadas/minuto).

Ensayo de cizallamiento solapado de un sustrato de vidrio-PVC a temperatura ambiente y 180° F

El adhesivo se aplicó como se ha descrito más arriba, a un sustrato de PVC limpio. Un aplicador estirado de acero inoxidable (BYK-Gardner) se empleó para obtener un grueso controlado de 0,05 cm (0,020 pulgadas). Se esparcieron perlas de vidrio espaciadoras de 0,025 cm (0,010) de grueso sobre la capa superior del adhesivo para controlar el grueso final de la línea de unión. Tiras de vidrio limpio de 2,5 x 10 cm (1 pulgada x 4 pulgadas) se unieron con una superficie de solapado de 2,5 x 2,5 cm (1 pulgada x 1 pulgada) haciendo presión con la mano. Las uniones acabadas fueron acondicionadas a continuación a 22 °C (72 °F), con un 50% de humedad relativa durante dos semanas antes del ensayo para permitir el curado con humedad. Se sacaron muestras a 0,5 pulgadas/minuto en un instron a temperatura ambiente o después de calentar las muestras durante 0,5 horas en una estufa a 82 °C (180 °F) y efectuando el ensayo inmediatamente después de sacarlas de la estufa.

Resistencia sin curar:

Se efectuaron uniones solapadas de cizallamiento y se ensayaron como se ha descrito anteriormente pero en gran parte fueron ensayadas sin curar, bien sea después de 5 minutos o bien sea 15 minutos después de la unión. Este ensayo caracteriza la capacidad de la estructura de unión para sobrevivir la manipulación de la fabricación antes del curado completo. Las masas fundidas en caliente tienen la ventaja de una gran resistencia en el estado sin curar, lo cual minimiza el trabajo con piezas de almacén.

Dureza Shore A:

Una capa de un grueso de 1,3 cm (0,5 pulgadas) de adhesivo, se ensayó después del curado (23 °C/50% de humedad relativa) empleando un durómetro ASTM tipo A (modelo 306L).

Las formulaciones de las muestras 2ª y 2b, fueron comparadas con una fusión en caliente convencional que cura con la humedad, basada en poliuretano terminado con isocianato, comercialmente adquirible en la firma National Starch and Chemical Company con el nombre comercial de PURFECT GLAZE G para emplear como un compuesto para el acristalamiento de ventanas. Los resultados del rendimiento del adhesivo están mostrados en la tabla 2.

Tabla 2

	Muestra 2ª	Muestra 2 b	Purfect Glaze G
pelado a 180°, de vidrio, en libras	30	40	20
Cizallamiento solapado (vidrio/ PVC) en (libras) x 0,45 kg			
22°C (72°F)	106	156	97
82°C (180°F)	7	41	10
Dureza Shore A	61	52	50
Resistencia sin curar en libras			
después de 5 minutos de enfriamiento	32	38	5
después de 15 minutos de enfriamiento	39	48	

La invención proporciona uniones sin burbujas con una película mucho mejor sobre el vidrio y mayor resistencia sin

curar. Adicionalmente, las fuerzas de cizallamiento pueden ser mayores con durezas comparables.

Ejemplo 3

5 Se muestra la compatibilización de un polímero líquido silano-funcional con un polímero acrílico sólido no reactivo, empleando agentes para dar pegajosidad.

10 Se emplearon los procedimientos descritos en el ejemplo 2 para preparar un adhesivo empleando un polímero que no es silano-reactivo. Los ingredientes de la fórmula fueron 0,8 partes de Resiflow LF, 60 partes de acrílico 1 en la tabla 1, 30 partes de KE-100, 30 partes de Kristalex 3100, 80 partes de MAX 951, 0,4 partes de Silquest A-1110, 2 partes de dilaurato de estaño dibutilo, y 3 partes de glicidoxi propil trimetoxi silano. El adhesivo fue transparente y compatible a 115 °C (240 °F). Una porción de este adhesivo se colocó en un tarro de vidrio a 130 °C (266 °F) durante varias horas. Permaneció transparente y con una textura suave, sin que se observara una separación de fases. Después de enfriar, sin embargo, el adhesivo se volvió turbio.

15 La adhesión al vidrio con cizallamiento solapado fue de 129 0,45 kilos (libras) medida de acuerdo con los procedimientos del ejemplo 2.

20 Pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de esta invención sin apartarse del espíritu y del ámbito de la misma, como será evidente a los expertos en la técnica. Las versiones específicas descritas en la presente se ofrecen a título de ejemplo solamente, y la invención queda limitada solamente por los términos de las reivindicaciones del apéndice, junto con todo el alcance de los equivalentes a los que tales reivindicaciones tienen derecho.

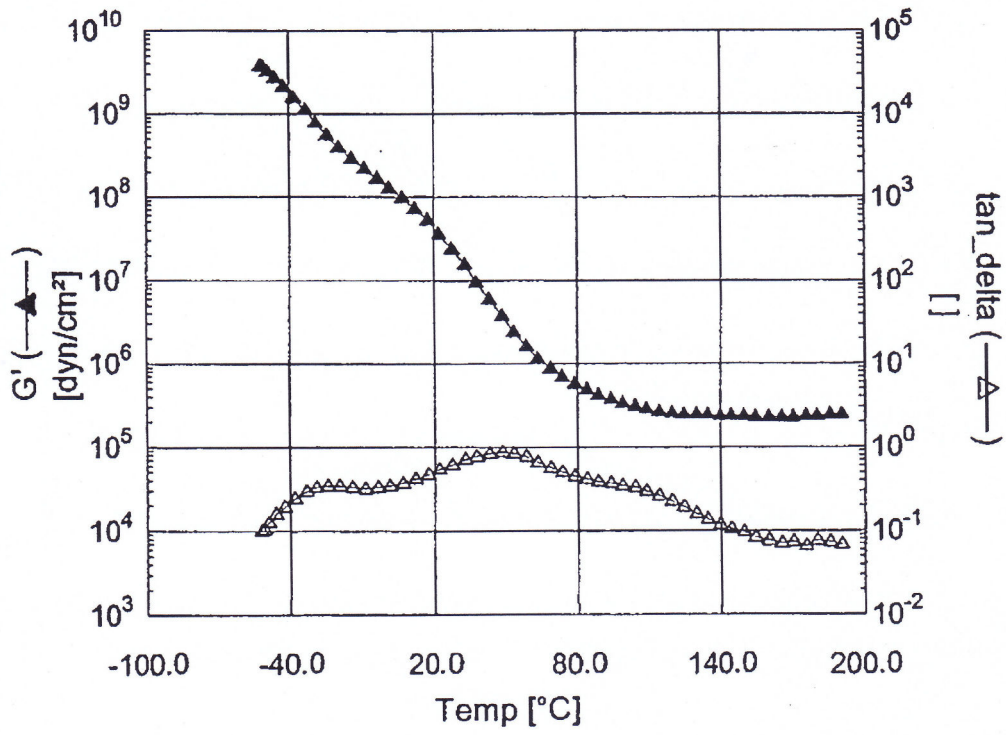
25

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente, que cura con la humedad, la cual comprende un polímero líquido silano-funcional y un polímero silano-reactivo.
5
2. Una composición adhesiva de fusión en caliente, que cura con la humedad, la cual comprende un polímero líquido silano-funcional, un polímero no silano-reactivo y desde aproximadamente un 10% en peso hasta aproximadamente un 50% en peso de un agente compatibilizante para dar pegajosidad.
- 10 3. El adhesivo de la reivindicación 1 ó 2, el cual comprende además un promotor de adhesión.
4. El adhesivo de la reivindicación 1 a 3, el cual comprende además un catalizador.
- 15 5. El adhesivo de la reivindicación 4, el cual comprende desde un 20 hasta un 80% en peso de un polímero silano-funcional, desde un 5 hasta un 70% en peso de un polímero silano-reactivo, desde un 0,01 hasta un 10% en peso de un promotor de adhesión, desde un 0,05 hasta un 5% en peso de un catalizador y desde un 0 hasta un 70% en peso de un agente para dar pegajosidad.
- 20 6. El adhesivo de la reivindicación 5, en donde el polímero silano-reactivo es un sólido.
7. El adhesivo de la reivindicación 6, en donde el polímero silano-reactivo es un acrílico.
- 25 8. El adhesivo de la reivindicación 7, el cual comprende desde un 35 hasta un 55% en peso de un polímero silano-funcional, el cual comprende una estructura de óxido de polipropileno, desde un 20 hasta un 40% en peso de un polímero silano-reactivo que comprende un acrílico sólido con una funcionalidad añadida, desde un 20 hasta un 40 % en peso de un agente para dar pegajosidad, desde un 0,2 hasta un 3% en peso de un promotor de adhesión, y desde un 0,05 hasta un 5% en peso de un catalizador.
- 30 9. El adhesivo de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el polímero no silano-reactivo es un acrílico.
10. El adhesivo de la reivindicación 9, el cual comprende desde aproximadamente un 20% en peso hasta aproximadamente un 40% en peso de un agente para dar pegajosidad, compatibilizante
- 35 11. El adhesivo de la reivindicación 1 ó 2, el cual tiene una viscosidad inferior a 100.000 mPas (cP) a 140 ° C.
12. Un método para la preparación de un adhesivo de fusión en caliente de la reivindicación 1, el cual comprende la mezcla reactiva a temperatura elevada, siendo de preferencia dicha temperatura por lo menos de 100 °C.
- 40 13. Un artículo el cual comprende por lo menos un primero y un segundo sustrato, en donde el primer sustrato está unido al segundo sustrato mediante el adhesivo de la reivindicación 1 ó 2, el cual adhesivo ha sido curado con la humedad.
14. El artículo de la reivindicación 13, en donde el primero y el segundo sustrato son diferentes.
- 45 15. El artículo de la reivindicación 13, en donde uno de dichos primero o segundo sustratos es vidrio.

Figura 1

5



10