(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 382 657**

(51) Int. Cl.:
C09J 11/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05017171 .9**
(96) Fecha de presentación: **06.08.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1637571**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

(54) Título: **Material adhesivo termoconductor sensible a la presión**

(30) Prioridad:
23.08.2004 DE 102004040840

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.06.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.06.2012

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

(72) Inventor/es:
Becker, Bettina;
Giesinger, Josef;
Butterbach, Rüdiger y
Kluth, André

(74) Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 382 657 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

Material adhesivo termoconductor sensible a la presión

La presente invención se refiere a un material adhesivo fundible sensible a la presión con una mayor capacidad termoconductora así como a su utilización y a un método para la fabricación de componentes compuestos con mayor conductividad térmica.

El objetivo de las construcciones modernas de neveras es por un lado que el espacio interior útil enfriado de la nevera, frigorífico o del refrigerador disponga del mayor volumen posible y con ello se facilite al mismo tiempo la presencia de paredes interiores lisas, fáciles de limpiar y de cuidar. Esto elimina la existencia de piezas evaporadoras protuberantes en el interior, habituales en las construcciones antiguas. Por otro lado, el consumo energético de una nevera o refrigerador de este tipo debe ser el mínimo posible. Para ello es necesario un paso eficiente del calor del espacio útil enfriado a los dispositivos de evaporación de una nevera que trabaja con una máquina frigorífica de compresión.

Hoy en día son habituales las neveras o frigoríficos que tienen un revestimiento o una envoltura interior, que hace posible una estructura de paredes lisas para el espacio útil enfriado. Este revestimiento interior soporta en su pared o cara exterior los dispositivos de evaporación, que normalmente se encuentran configurados como un serpentín y descansan sobre una chapa con una conductividad térmica. Este revestimiento interior equipado con las unidades de evaporación se dispone en una carcasa exterior, de manera que el espacio intermedio se rellena de espuma calorífuga. El revestimiento interior de la nevera está formado en general por material sintético resistente a golpes y mayoritariamente se trata de terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). La carcasa exterior o bien la piel externa de la nevera puede ser de material sintético, pero lo más frecuente son chapas delgadas metálicas.

Para incrementar la eficacia o eficiencia energética de las neveras, el documento EP 1310751 A2 propone el uso de láminas metálicas o bien láminas poliméricas metalizadas en las paredes de las neveras, de manera que estas láminas metálicas o películas metalizadas se coloquen dentro, fuera o bien como capas en las paredes de la nevera.

También es habitual colocar chapas metálicas finas, por ejemplo, chapas de aluminio como chapas con una conductividad térmica en las paredes externas del revestimiento interior del frigorífico. Esto implica el uso de cintas adhesivas por los dos lados o bien de composiciones adhesivas de contacto o sensibles a la presión.

Las cintas adhesivas o el material adhesivo habitualmente empleado impide, sin embargo, el paso efectivo del calor del interior al espacio útil enfriado de la nevera en los dispositivos de evaporación de la pared exterior del revestimiento interior.

El cometido de la invención es por tanto conseguir material adhesivo sensible a la presión termoconductor, especialmente indicado para la fabricación de neveras/frigoríficos, que facilite un buen paso o transmisión del calor a temperatura ambiente así como a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.

La solución a este problema la hallamos en las reivindicaciones. Consiste básicamente en la preparación de un material adhesivo fundible sensible a la presión, que a +20ºC tenga una conductividad térmica de como mínimo 0,15 W/K.m y a -30ºC tenga al menos una conductividad térmica de 0,16 W/K.m.

Otro objetivo de la presente invención es la utilización del material adhesivo sensible a la presión fundible con las mencionadas características para adherir los revestimientos interiores de la nevera a las chapas con una conductividad térmica.

Otro objetivo de la presente invención es un método para fabricar las piezas para la nevera, que se caracteriza por las etapas esenciales siguientes:

a) Aplicar la materia adhesiva fundible a la chapa o chapas con conductividad térmica
b) Unir la chapa con conductividad térmica revestida de material adhesivo al lateral exterior del revestimiento interior de la nevera
c) Fijar el serpentín del evaporador a la o las chapas con conductividad térmica
d) Emplear la pieza preparada conforme a los puntos a) hasta c) en la carcasa externa de la nevera
e) Colocar espuma termoaislante en el espacio intermedio entre el revestimiento interior y la carcasa o piel exterior.

La "chapa con conductividad térmica" en el sentido de esta invención equivale normalmente a una chapa de aluminio con un grosor de 0,2 hasta 1 mm, que se deberá colocar en el lateral exterior del revestimiento interior de la nevera. Sobre estas chapas se colocarán luego en una posterior etapa de trabajo, unos dispositivos de evaporación, principalmente en forma de tubos de cobre planos, de tal manera que estos se encuentren en buen contacto térmico con las chapas con conductividad térmica. En el caso más sencillo este se lleva a cabo con la ayuda de cintas adhesivas que pegan por las dos caras.

"Material adhesivo fundible sensible a la presión" corresponde a lo que en inglés se conoce por "Hotmelt pressure sensitive adhesives" (HMPSA). Se caracteriza por que se aplica la masa fundida sobre el sustrato y a temperatura ambiente sin una activación por parte de un disolvente o del propio calor y únicamente presionando sobre la superficie de las piezas que se van a adherir se crea una humectación, que da lugar a unas fuerzas adhesivas suficientes.

Los parámetros importantes tanto para las propiedades del manejo como para las propiedades de uso de las adhesivos fundibles termoconductores conforme a la invención son por tanto
- la fuerza adhesiva específica, es decir, la formación de unas propiedades de adherencia suficientes en las superficies de las piezas ensambladas, en este caso el lateral metálico de la chapa con conductividad térmica y el revestimiento interior, es decir un adhesivo básicamente no polar, como por ejemplo, ABS.
- un buen comportamiento en la humectación sobre ambos sustratos en lo referente a una adherencia inicial rápida
- una buena resistencia de cohesión de la capa adhesiva
- buena conductividad térmica para facilitar el paso del calor desde el interior de la nevera a la chapa con conductividad térmica
- suficiente fuerza adhesiva y capacidad de carga mecánica incluso a temperaturas muy bajas por debajo de la temperatura ambiente.

Los adhesivos fundibles sensibles a la presión conforme a la invención deben presentar por un lado una composición de aglutinante, que debe cumplir los requisitos técnicos de adherencia anteriormente mencionados y por otro lado una mejor conductividad térmica. Para conseguir esta mejoría los adhesivos conforme a la invención contienen materiales de relleno y/o pigmentos termoconductores.

Los componentes esenciales del aglutinante del adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la invención son los copolímeros de bloque elastoméricos, las resinas adherentes, y si fuera preciso algún expansor o plastificante, agente aglomerante así como otros aditivos.

Ejemplos de componentes aglutinantes para los elastómeros termoplásticos son los poliuretanos termoplásticos (TPU), que en general se construyen a base de diisocianatos aromáticos, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) pero también los copolímeros de acrilato y el polipropileno atáctico. En particular también son apropiados los copolímeros de bloque del tipo A-B-, A-B,A-, A-(B-A)$_n$-B así como (A-B)$_n$-Y, donde A representa un bloque poliviníllico aromático y el bloque B comprende un bloque central tipo caucho, que puede ser total o parcialmente hidratado. Los ejemplos de este tipo de copolímeros de bloque contienen un bloque de poliestireno como A y un bloque de poliisopreno y/o polibutadieno tipo caucho como B. Y puede ser un compuesto polivalente y n un número entero de al menos 3. Para mejorar la estabilidad térmica se puede hidratar parcialmente el bloque medio o central B (es decir, el bloque de polibutadieno o poliisopreno), de manera que al menos se elimine una parte de los dobles enlaces originalmente existentes. Este tipo de copolímeros de bloque son comercializados por diversos fabricantes como copolímero SBS-(estireno-butadieno-estireno) o bien como copolímero SIS-(estireno-isopreno-estireno) o bien como copolímero SEPS-(estireno-etileno-propileno-estireno)-, SEEPS-(estireno-etileno-etileno-propileno-estireno)- o bien SEBS-(estireno-etileno-butadieno-estireno).

Los adhesivos fundibles sensibles a la presión conforme a la invención contienen además agentes adherentes - conocidos también como "resinas adherentes"(en el lenguaje anglosajón "tackifier") y/o agentes aglomerantes. Ejemplos de ello son el ácido abietínico, el éster del ácido abietínico, las resinas de terpeno, resinas fenólicas de terpeno, el poli-α-metilestireno, los polímeros de estireno donde el fenol está modificado, el polímero α-metilestireno con el fenol modificado, las resinas de resorcina, las resinas hidrocarbonadas, en particular, las resinas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas o aromático-alifáticas o bien las resinas de Cumaron-indeno o incluso mezclas de resinas y agentes aglomerantes adherentes.

Los aglutinantes pueden contener además ceras, que pueden incorporarse al proceso de adherencia del adhesivo conforme a la invención. Se trata de ceras polares del grupo de las poliolefinas funcionalizadas con un margen de peso molecular (GPC) entre unos 4.000 y 80.000, a base de etileno y/o propileno con ácido acrílico, ácido metacrílico así como los ésteres C_1 hasta C_4 , el ácido itacónico, ácido fumárico, acetato de vinilo, monóxido de carbono y en especial el ácido maleico así como sus mezclas. Por tanto se trata preferiblemente de copolímeros de etileno-, propileno- o bien etileno-propileno copolimerizados o bien injertados con monómeros polares con índices de acidez o saponificación entre 2 y 50 mg KOH/g.

La reología de la composición del aglutinante y/o las propiedades mecánicas de la adherencia pueden verse influidas de forma conocida por la adición de los conocidos aceites diluyentes, es decir, aceites alifáticos, aromáticos o nafténicos, polibutenos o poliisobutilenos de bajo peso molecular. También se pueden emplear los plastificantes "clásicos" del tipo del éster dialquílico o alquilarílico del ácido ftálico o del éster dialquílico de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, mezclados con los aceites anteriormente mencionados.

Los materiales de relleno empleados conforme a la invención influyen también en el incremento de la conductividad térmica del adhesivo fundible. Los materiales de relleno adecuados son el cuarzo, óxido de aluminio, nitruro de aluminio, óxido de magnesio, carburo de silicio, sulfuro de zinc, óxido de aluminio hidratado, dióxido de titanio (en particular del tipo rutilo), grafito, silicato de calcio, silicato de magnesio, nitruro de boro, óxido de boro, óxido de berilio,

borato de aluminio, talco o sus mezclas. Se prefieren en particular el grafito, óxido de aluminio o dióxido de titanio. Los materiales de relleno termoconductores mencionados y/o los pigmentos también se pueden emplear en las mezclas. El límite en cuanto al tamaño de partículas de los materiales de relleno que se van a emplear y/o de los pigmentos está en función del grosor de la capa aplicable prevista de adhesivo fundible. El tamaño de partícula medio es por tanto inferior a 200µm, preferiblemente inferior a 100 µm, y en particular inferior a 50 µm. El tamaño de partícula medio d50 debe encontrarse entre 2 y 100 µm. Puede ser preferible el empleo de una distribución de tamaños de partícula trimodal o bimodal, para conseguir a ser posible un envasado denso del material de relleno en la matriz de aglutinante.

Además los adhesivos fundibles sensibles a la presión conforme a la invención pueden contener otras sustancias auxiliares, entre las que se destacan las que influyen en el comportamiento reológico y los estabilizadores, que protegen los adhesivos de la disgregación térmica y/o oxidativa de las cadenas poliméricas.

Los estabilizadores adecuados son, por ejemplo, el 2-(hidroxifenil)-benzotriazol, la 2-hidroxibenzofenona, el alquil-2-ciano-3-fenilcinamato, el salicilato de fenilo o bien la 1,3,5-tris(2'-hidroxifenil)triazina. Asimismo son adecuados los antioxidantes de la serie Irganox, como los comercializados por la empresa Ciba-Geigy (ahora Novartis). Son asimismo adecuados los compuestos de pentaeritritodifosfato, por ejemplo, Weston® 617 de Borg-Warner Chemicals. Por ejemplo son adecuados los siguientes compuestos: el éster de octadecilo del ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibencilpropánico (Irganox® 1076), el 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-tert-butilanilino)-1,3,5-triazina (irganox® 565), el 2-tert-butil-6-(3-tert-butil-2-hidroxi-5-metilbenzil)-4-metilfenilacrilato (Sumilizer GM), los antioxidantes de fosfito como el tris-(nonilfenil)fosfito (TNPP), tris(mono-nonilfenil)fosfito y tris(di-nonilfenil)fosfito (Polygard HR), bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritodifosfito (Ultranox 626), tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito (Irgafos 168) y combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados.

En la configuración preferida el adhesivo fundible conforme a la invención presenta la composición siguiente:

(a) 5 hasta 50% en peso , preferiblemente 10 hasta 50% en peso, de al menos un (co)polímero,
(b) 5 hasta 50% en peso , de al menos una resina adherente y/o de un agente adherente
(c) 0 hasta 40% en peso , preferiblemente 5 hasta 25% en peso, de al menos un plastificante o aceite diluyente,
(d) 5 hasta 50% en peso , de al menos un material de relleno termoconductor o bien pigmento conforme a la reivindicación 2,
(e) 0 hasta 10% en peso de otros aditivos elegidos entre los medios que influyen en la reología, los pigmentos colorantes, los estabilizadores o sus mezclas,

donde la suma de cada uno de los componentes corresponde al 100%.

El adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la invención se puede fabricar según los métodos de mezcla convencionales y conocidos para este tipo de composiciones. Preferiblemente se fabrican en dispositivos de mezcla evacuables y calentables, como por ejemplo: mezclador planetario, disolvedor planetario, amasador, mezclador interior o extrusora.

La aplicación preferida para los adhesivos fundibles conforme a la invención es pues la adherencia de chapas con conductividad térmica al lateral exterior de los revestimientos interiores en neveras y frigoríficos.

Para ello se aplica el adhesivo fundible conforme a la invención en un estado líquido fundido a la chapa con conductividad térmica. Esta aplicación se realiza preferiblemente con un rodillo aplicador o bien por pulverización. A continuación, la chapa así revestida se coloca en las paredes exteriores del revestimiento interior que es preferiblemente de ABS, y se presiona ligeramente. Seguidamente se colocan los serpentines de evaporación sobre la chapa. Esto se puede hacer fácilmente mediante una fijación mecánica, pero también pegando con adhesivos termoconductores, como por ejemplo con el adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la invención o bien las cintas adhesivas de doble cara. Es importante que exista un buen contacto térmico de los serpentines de evaporación con la chapa. A continuación se realiza el montaje del revestimiento interior premontado en la carcasa externa de la nevera o del frigorífico. Esta carcasa externa consta en general de una chapa delgada, preferiblemente una chapa de acero. A continuación se rellena de espuma calorífuga el espacio intermedio entre el revestimiento interior y la película exterior, de manera que la presión de la espuma facilite el que se compriman mejor los serpentines de evaporación sobre la chapa con conductividad térmica y con ello mejore el contacto térmico entre la chapa y el serpentín de evaporación.

La conductividad térmica se puede medir según el método especificado en DIN 52612, pero también se puede medir mediante el método del bloque de cobre. Con este último se inserta el adhesivo que se va a medir entre dos bloques de cobre y luego se miden dos temperaturas a una distancia de 5 y 15 mm de la superficie y se extrapola a la temperatura de la superficie. El dispositivo de medición se enfría con un refrigerador de agua a base de cobre.

Sin embargo, de acuerdo con la invención es preferible la determinación de la conductividad térmica según el método dinámico del hilo caliente. Para ello se incorpora o incrusta un hilo en la muestra de adhesivo fundible que se va a medir, que actúa o sirve al mismo tiempo como elemento calefactor y sensor de temperatura. Durante la medición el

hilo se calienta con una potencia eléctrica constante. La evolución con el tiempo de la temperatura media del hilo caliente se puede registrar con ayuda del cambio o variación de la resistencia del hilo que depende de la temperatura. Esta evolución de la temperatura depende de la conductividad térmica de la muestra. La conductividad térmica de la muestra se averigua luego mediante la adaptación de una solución matemático-analítica a esta evolución de la temperatura dependiente del tiempo, teniendo en cuenta la resistencia por contacto térmico entre la muestra y el hilo así como las pérdidas de calor en la dirección axial. Esta solución analítica ha sido descrita en H.-P. Ebert y cols., High Temp. High Press, 1993, tomo 25, página 391 hasta 402. Para producir la potencia eléctrica constante teóricamente requerida, se lleva a cabo el calentamiento del hilo caliente con fuentes de potencia constantes. Estas comparan de forma continuada por vía electrónica el producto procedente de la intensidad luminosa y de la caída de tensión en el hilo caliente con un valor de referencia preestablecido y mantienen constante la potencia acoplada en el recorrido de medición durante toda la medición a pesar de la carga óhmica modificada. Para determinar la temperatura del alambre o hilo en función del tiempo, se miden simultáneamente la caída de la tensión en una resistencia de un shunt conectado al hilo caliente y la caída de tensión sobre el potencial de derivación en el hilo caliente.

La presente invención se aclara con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los adhesivos fundibles, sensibles a la presión, siguientes se fabricaban en un mezclador de laboratorio que se podía calentar mezclando cada uno de los componentes hasta lograr una homogeneidad. Las cantidades se indican en porcentaje en peso respecto a la composición total. Las composiciones y los resultados de la medición de la conductividad térmica se resumen en la tabla siguiente, donde los ejemplos 2 hasta 4 son ejemplos conforme a la invención.

Tabla

	Ejemplo 1(comparación)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
SBS/SIS-caucho	27,0	23,7	24,3	23,7
Aceite mineral	22,6	19,9	20,3	19,9
Resina hidrocarbonada	38,4	33,8	34,6	33,8
Resina fenólica de terpeno	11,0	9,7	9,9	9,7
Termoestabilizador	1,0	0,9	0,9	0,9
Óxido de aluminio[1)]		12,0	-	-
Grafito[2)]		-	10,0	-
Dióxido de titanio		-	-	12,0
Conductividad térmica a +22ºC W/K.m	0,144	0,167	0,224	0,156
Conductividad térmica a -30ºC W/K.m	0,122	0,160	0,234	0,163

[1)]Contenido en Al_2O_3 >99%, tamaño de partículas máximo < 63 µm (análisis granulométrico)
[2)]Tamaño del cristal 100 nm, contenido en cenizas 0,05%, superficie BET 9 $m^2.g^{-1}$, tamaño de partícula inferior a 75 µm (análisis granulométrico)
[3)]Tipo de rutilo, contenido del 100% en TiO_2

La conductividad térmica se determinaba según el método dinámico del hilo caliente.
De los ensayos mencionados queda claro que propiamente para un contenido mínimo de material de relleno de aproximadamente un 10% en peso, la conductividad térmica de los adhesivos fundibles conforme a la invención crece de un 15 hasta un 50% frente a los adhesivos fundibles de la tecnología actual.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo fundible sensible a la presión que contiene elastómeros termoplásticos elegidos entre los copolímeros de bloque elastoméricos, los poliuretanos termoplásticos, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, los copolímeros de acrilato o bien el polipropileno atáctico, así como los materiales de relleno y/o pigmentos termoconductores, que constan de óxido de aluminio, óxido de aluminio hidratado, dióxido de titanio, grafito, silicato cálcico, silicato de magnesio, carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de boro, óxido de boro, óxido de berilio, borato de aluminio, talco, cuarzo o sus mezclas, con una conductividad térmica de como mínimo 0,15 W/K.m a +20ºC y mínima de 0,16 W/K.m a -30ºC.

2. Adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el aglutinante se basa en copolímeros de bloque elastoméricos del tipo AB, ABA, $A(BA)_nB$ o bien $(AB)_nY$ con A= bloque de poliestireno, B=polibutadieno - y/o bloque de poliisopreno, Y=compuesto polivalente y n=cifra entera y de como mínimo 3, resinas adherentes, diluyentes, agentes aglomerantes y si se diera el caso otros aditivos.

3. Adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la reivindicación 1 hasta 3, que se caracteriza por que contiene

(a) 5 hasta 50% en peso, preferiblemente 10 hasta 50% en peso, de al menos un (co)polímero,
(b) 5 hasta 50% en peso, de al menos una resina adherente y/o de un agente adherente
(c) 0 hasta 40% en peso, preferiblemente 5 hasta 25% en peso, de al menos un plastificante o aceite diluyente,
(d) 5 hasta 50% en peso, de al menos un material de relleno termoconductor o bien pigmento confor
(e) 0 hasta 10% en peso de otros aditivos elegidos entre los medios que influyen en la reología, los pigmentos colorantes, los estabilizadores o sus mezclas

4. Adhesivo fundible sensible a la presión conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por que el/los pigmento(s) termoconductores y/o material(es) de relleno tienen un tamaño de partícula medio d50 de 2 hasta 100 µm.

5. Utilización de un adhesivo fundible sensible a la presión conforme a una de las anteriores reivindicaciones para pegar los revestimientos interiores de la nevera a las chapas con conductividad térmica.

6. Método para la fabricación de una pieza para una nevera que se caracteriza por las etapas esenciales siguientes:

a) Aplicar la materia adhesiva fundible a la chapa o chapas con conductividad térmica conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
b) Unir la chapa con conductividad térmica revestida de material adhesivo al lateral exterior del revestimiento interior de la nevera
c) Fijar el serpentín del evaporador a la o las chapas con conductividad térmica
d) Emplear la pieza preparada conforme a los puntos a) hasta c) en la carcasa externa de la nevera
e) Colocar espuma termoaislante en el espacio intermedio entre el revestimiento interior y la carcasa o piel exterior.