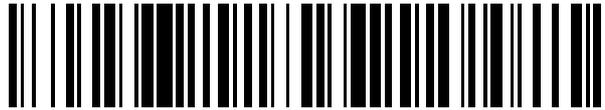


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 576**

51 Int. Cl.:

C09J 123/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2006 E 06801668 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1940991**

54 Título: **Sellador termofusible y material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ**

30 Prioridad:

17.08.2005 US 709047 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2014

73 Titular/es:

**BOSTIK, INC. (100.0%)
11320 WATERTOWN PLANK ROAD
WAUWATOSA, WISCONSIN 53226-3413, US**

72 Inventor/es:

WANG, BAOYU

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 439 576 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

Sellador termofusible y material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición novedosa de sellador termofusible y a un material para una junta de estanqueidad de tipo caucho junto con al menos un polímero olefínico semicristalino. Más concretamente, la presente invención se refiere a composiciones de un sellador termofusible y un material para junta de estanqueidad para su uso en la fabricación de ventanas, puertas, filtros de aire, burletes para automóviles, altavoces. La composición de la presente invención es especialmente útil en aplicaciones de estanqueidad espumadas como un sustituto del burlete de espuma revestido con PSA.

15 **Antecedente de la invención**

Los selladores y los materiales para junta de estanqueidad formados por espumación in situ son cualquiera de una amplia variedad de materiales que pueden formar un cierre hermético para evitar el paso de un líquido o un gas. Se han utilizado ampliamente en todos los sectores de fabricación desde la industria aeroespacial de alta tecnología a la industria de construcción convencional. Los selladores se usan generalmente como una barrera o un medio de protección para detener la infiltración del polvo, la suciedad, la humedad, el aceite. Las juntas de estanqueidad, por otra parte, se utilizan normalmente entre partes correspondientes de máquinas o en torno a juntas de tuberías para contener un gas o un líquido. Selladores y juntas de estanqueidad se utilizan a menudo para proporcionar otras funciones importantes tales como una barrera contra el sonido, la vibración y el fuego, como aislante térmico y eléctrico, y como material de unión. Con más frecuencia, se utilizan para servir en múltiples papeles para llevar a cabo varias de estas funciones. Los selladores consisten usualmente en una mezcla de productos químicos y pueden encontrarse en la forma de un líquido, semilíquido o sólido. Se pueden aplicar a los sustratos de la misma manera que los adhesivos usando un equipo de aplicación o manualmente a partir de un cartucho. Las juntas de estanqueidad, por otra parte, abarcan una amplia gama de materiales que se encuentran en una variedad de conformaciones y formas. Se suministran a menudo como partes prefabricadas, ejemplos de los cuales son las arandelas de caucho y burletes para automóvil. Los materiales formados por espumación in situ son un tipo especial de material para junta de estanqueidad similar en composición y formas físicas a los selladores, y se aplican utilizando los mismos tipos de métodos de aplicación. Existe un considerable solapamiento en los requerimientos de propiedades funcionales entre materiales selladores y para junta de estanqueidad formados por espumación in situ, de esta manera, no es atípico ver un producto que se va a usar en ambos lugares. Para funcionar adecuadamente, un sellador o una junta para estanqueidad formada por espumación in situ debe tener una buena adherencia al sustrato al que se va a unir, buena flexibilidad, encogimiento bajo, suavidad, resistencia a las fluctuaciones de temperatura, fácil aplicación y resistencia al combado o al aplastamiento

Muchos tipos de selladores en húmedo en la forma de geles de petróleo están comercialmente disponibles a partir de una variedad de fuentes para aplicaciones industriales y para el consumidor. Estos selladores en húmedo incluyen siliconas, acrílicos, polisulfuros, poliuretanos y poliéteres de sililo. Son especialmente adecuados para la aplicación manual utilizando una pistola de cartuchos y son populares en los sitios de construcción de edificios residenciales, industriales y de oficinas para sellar juntas exteriores e interiores tales como huecos en las esquinas en las fachadas de las casas residenciales. Estos tipos de selladores consisten bien en un oligómero líquido endurecible o bien en un polímero de disolvente y tienen mala resistencia en verde. Puede ser necesario que transcurran varios días para que se desarrolle completamente la resistencia. Sirven bien en el área de la construcción donde no se necesita elevada resistencia en verde. Debido a su mala resistencia en verde, estos productos, sin embargo, no son adecuados para las aplicaciones de ensamblaje industrial actuales, donde se requiere una elevada productividad. Los selladores termofusibles y las juntas de estanqueidad formadas por espumación in situ basadas en butilo, poliuretanos endurecibles a la humedad y copolímeros en bloque estirénicos (SBC) han superado el problema de la resistencia en verde y se usan para el ensamblaje industrial. Las sustancias termofusibles, por otra parte, tienen sus propios inconvenientes. Los productos basados en butilo y SBC no tienen una adherencia adecuada a muchos sustratos plásticos. Además, el sellador de butilo tiene normalmente una elevada viscosidad y malas características de aplicación. Es normalmente no espumable y por tanto, no se puede usar como material para juntas de estanqueidad formadas por espumación in situ. Aunque los poliuretanos termofusibles endurecibles a la humedad bien formulados pueden proporcionar una buena adherencia y resistencia en verde, estos tipos de productos son notorios en sus procedimientos de manipulación y aplicación. Del producto a la aplicación, debe tenerse cuidado en cada etapa de manera que se excluya la humedad del envase a fin de evitar el endurecimiento prematuro. Los potenciales riesgos para la salud del residuo tóxico del monómero de isocianato son también un problema. Existe una necesidad, por tanto, de un sellador termofusible y un material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ que tenga una elevada resistencia en verde, buena adherencia a diversos sustratos, baja adherencia, sin toxicidad y de fácil aplicación.

La composición de la presente invención, que se basa en el caucho junto con al menos un polímero olefínico semicristalino, puede satisfacer adecuadamente estas necesidades y proporcionar buena adherencia, buena resistencia en verde, baja o ninguna adherencia, ninguna toxicidad, fácil aplicación, excelente resistencia a fluidos

- limpiadores, la composición tiene flexibilidad y resiliencia particularmente excelentes para adaptarse a la conformación del hueco que se va a sellar. Este carácter permite también a la composición termofusible soportar las tensiones térmicas por fluctuaciones de temperatura, ofreciendo por tanto excelente durabilidad del sellado en situaciones donde un amplio cambio de temperatura es la norma, tal como una aplicación de sellado para ventanas y puertas. Las tensiones térmicas aparecen normalmente debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de diferentes materiales en la junta. La composición puede espumarse fácilmente utilizando un gas comprimido tal como nitrógeno, dióxido de carbono y aire comprimido. Es muy adecuada para aplicaciones de selladores y de materiales para junta de estanqueidad formados por espumación in situ.
- 5
- 10 Los selladores y las composiciones para junta de estanqueidad formadas por espumación in situ basadas en caucho junto con al menos un polímero olefínico semicristalino no son conocidas en la técnica anterior aunque se han divulgado en algunas patentes adhesivos de caucho de etileno propileno (EPR), caucho de etileno propileno dieno (EPDM) y/o polímeros olefínicos. Los adhesivos, sin embargo, se formulan para tener características diferentes a los selladores y generalmente carecen de la flexibilidad, resiliencia, resistencia a las fluctuaciones de la temperatura y espumabilidad. La mayoría de los adhesivos de la técnica anterior están bien basados en disolventes o bien contienen agentes de endurecimiento, y por tanto, no se pueden considerar como termofusibles en un sentido convencional. Debido a la presencia de disolventes y/o agentes de endurecimiento, estos adhesivos no se pueden procesar con equipo de fundido en caliente. Tynan y col., Patente de los Estados Unidos N° 5.798.175 divulgan composiciones adhesivas basadas en una composición adhesiva sensible a la presión (PSA) basadas en un caucho natural o en un caucho sintético y en una mezcla de olefina amorfa que comprende EPR, poliisopreno hidrogenado y un polipropileno atáctico (APP). Los adhesivos se prepararon componiendo los polímeros anteriormente mencionados, un espesante y un disolvente orgánico. Estos adhesivos están de esta manera basados en disolvente, y no se debe considerar, por tanto que son termofusibles.
- 15
- 20
- 25 Davis y col., Patente de los Estados Unidos N° 5.612.144 y Solicitud de Patente Europea EPO 714963A2 divulgan una composición de cinta adhesiva que comprende una mezcla polimérica que contiene al menos un caucho EPDM y otro polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliisopreno, polibutadieno, EPR y sus mezclas. La composición de cinta incluye además al menos un espesante y un envase de azufre endurecedor. La composición tiene una viscosidad extremadamente elevada y contiene agentes de endurecimiento, y por tanto no es una composición termofusible convencional.
- 30
- Davis y col., Solicitud de Patente Europea 0672737A1 divulgan una composición de cinta adhesiva que comprende al menos un EPDM reticulable, uno o más adhesivo(s), una carga, un ablandador, un sistema de endurecimiento para el polímero de caucho. Esta composición no es, de nuevo, una composición termofusible convencional.
- 35
- Planthottam y col., Patente de los Estados Unidos N° 5. 618. 883 divulgan una composición de PSA termofusible basada en un caucho EPR adhesivo modificado con un copolímero en bloque de estireno- butadieno-estireno (SBS) y/o un copolímero en bloque de estireno- etileno- butileno- estireno (SEBS).
- 40
- Se han divulgado también composiciones de cinta en las Patentes de los Estados Unidos 4.379.114, 4.404.056 y 5.242.727. Estas composiciones contienen normalmente un EPDM, o una mezcla de EPDM con otros elastómeros que incluyen butilo, butilo halogenado, poliisopreno, y un caucho de estireno-butadieno (SBR), un adhesivo, un envase de endurecimiento, y otros ingredientes opcionales tales como un plastificante y una carga.
- 45
- Es evidente que todas las composiciones adhesivas de la técnica previa anterior se basan en caucho EPDM o EPR, tanto solos como en combinación con otros tipos de caucho. Los expertos en la técnica conocen bien que todos los cauchos señalados en el presente documento anteriormente son polímeros amorfos. La definición de polímeros amorfos y su contraste con los polímeros semicristalinos se puede encontrar en la mayoría de libros de texto de química de polímeros, un ejemplo de los cuales es *Polymers, Chemistry and Physics of Modern Materials* by J.M.J. Cowie, 2ª Edición, Black Academic and Professionals.
- 50
- Estas composiciones de la técnica anterior se basan en el endurecimiento o la reticulación química para adquirir unas buenas características de resistencia cohesiva y unas buenas características de adherencia. Cuando se rompe la reticulación, los adhesivos basados en EPR y EPDM tienen mala resistencia cohesiva y mala resistencia de unión. La presencia de agentes de endurecimiento, y disolventes en algunos casos les hacen ser prácticamente inútiles como sustancias termofusibles debido a que los agentes de endurecimiento producirán la gelificación o la reticulación del adhesivo en el equipo de aplicación, produciendo por tanto obturaciones y graves daños a la maquinaria. Además, las viscosidades de los adhesivos de la técnica anterior son normalmente muy elevadas y más allá de la capacidad del equipo de revestimiento de fundido en caliente convencional.
- 55
- 60
- Wang y col., Patente de los Estados Unidos N° 6.143.818 divulgan una composición adhesiva termofusible que comprende una mezcla de EPR o EPDM con un polímero olefínico semicristalino. Esta composición adhesiva, sin embargo, no tiene la flexibilidad, resiliencia, tolerancia a las fluctuaciones de temperatura y espumabilidad para utilizarse como un sellador o un material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ.
- 65

El documento WO 2004/039907 se refiere a composiciones adhesivas basadas en un copolímero aleatorio de polipropileno isotáctico y un polímero secundario.

5 El documento US 2003/0195287 describe una composición adhesiva termofusible sensible a la presión para unir las membranas de la techumbre que incluye una mezcla polimérica de tipo caucho de un copolímero en bloque termoplástico y un poliisobutileno, junto con un adhesivo y una poliolefina amorfa.

10 El documento 00/37553 describe composiciones termoplásticas vulcanizadas que incorporan caucho vulcanizado y una resina de poliolefina termoplástica cristalina.

Sumario de la invención

15 La presente invención se dirige a un sellador termofusible y una composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ basada en caucho y al menos en un polímero olefínico semicristalino. La composición de la presente invención ha superado los inconvenientes del butilo, SBC y poliuretano de la técnica anterior basados en selladores termofusibles y materiales para junta de estanqueidad formados por espumación in situ y proporciona un excelente equilibrio de propiedades de buena adherencia a una amplia gama de sustratos, elevada resistencia en verde, baja adherencia, buena flexibilidad, gran tolerancia a las fluctuaciones de la temperatura, resiliencia, sin toxicidad y fácil aplicación. La composición tiene también una excelente espumabilidad y es específicamente
20 adecuada como material para junta de estanqueidad formada por espumación in situ.

El sellador termofusible y/o la composición para junta de estanqueidad formada por espumación de la presente invención comprenden una mezcla de los siguientes componentes:

25 1. un caucho o mezcla de cauchos en la cantidad de 5% a 50% en peso y preferentemente en la cantidad de 5% a 30% en peso, y lo más preferente en la cantidad de 10% a 25% en peso; los ejemplos típicos de este componente de caucho incluyen EPR, EPDM;

30 2. al menos un polímero olefínico semicristalino en la cantidad de 5% a 40% en peso y preferentemente en la cantidad de 5% a 30% en peso, y lo más preferente en la cantidad de 5% a 25% en peso; seleccionado entre polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno aleatorios y de impacto, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo o metacrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, y las mezclas de los anteriores polímeros olefínicos.

35 3. al menos un polímero de una poli- α -olefina amorfo (APAO) en la cantidad de 0% a 70% en peso, lo más preferente en la cantidad de 5% a 30% en peso; seleccionado entre homopolímero de propileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-buteno- 1 y terpolímero de propileno- etileno- buteno, y las mezclas de los polímeros anteriores

40 4. un adhesivo compatible preferentemente en la cantidad de 0% a 50% en peso;

5. un plastificante en la cantidad de al menos 32% a 70% en peso, lo más preferente más de un 35% en peso;

45 6. una cera en la cantidad de 0% a 30% en peso;

7. una carga, en la cantidad de 0 a 60% en peso;

8. un estabilizante en la cantidad de 0 a 5% en peso, lo más preferente en la cantidad de 0,1% a 2% en peso.

50 Los componentes de la composición suman hasta un 100% en peso. La composición termofusible puede contener otros ingredientes que pueden modificar las propiedades o cambiar el aspecto de la composición termofusible básica anterior. La composición tendrá una viscosidad brookfield de entre 2.000 cP y 100.000 cP, preferentemente entre 5.000 cP y 50.000 cP y lo más preferente entre 5.000 cP y 30.000 cP, un punto de reblandecimiento de anillo y bola (R&B, por sus siglas en inglés) de entre 200° F y 350° F (93,33° C y 176,67° C), preferentemente entre 220° F y 320°
55 F (104,44° C y 160,00° C) y lo más preferente entre 240° F y 310° F (115,56° C y 154,44° C).

Es un objetivo de la presente invención enseñar la técnica de utilización de la composición termofusible de la presente invención en aplicaciones de fabricación como el sellador y el material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ.

60 Es otro objetivo de la invención proporcionar un procedimiento, o un medio para aplicar el presente sellador termofusible / composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ a un sustrato diana por medio de un equipo de aplicación / dispensación de fundido en caliente

65 Es otro objetivo adicional proporcionar artículos que sean sellados por la composición de la presente invención.

La invención proporciona también una estructura laminada, que comprende: un primer sustrato que tenga una superficie receptora del sellador, un segundo sustrato que tenga una superficie orientada hacia dicha superficie receptora del adhesivo; y la composición termofusible de la invención dispuesta sobre dicha superficie receptora del adhesivo del primer sustrato que une dichos primer y segundo sustratos entre sí para formar una estructura laminada.

Un método para fabricar una estructura laminada, que comprende las etapas de:

proporcionar un primer sustrato que tiene una superficie receptora del sellador;
proporcionar un segundo sustrato,
aplicar la composición termofusible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre dicha superficie receptora del adhesivo del primer sustrato, y
poner en contacto el primer y el segundo sustratos entre sí bajo presión para unir el primer sustrato al segundo sustrato.

Un material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ que comprende una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sellador termofusible y una composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ, que comprende un caucho, o una mezcla de cauchos, en la cantidad de 5% a 50% en peso y preferentemente en la cantidad de 5% a 30% en peso, y lo más preferente, en la cantidad de 10% a 25% en peso, junto con al menos un polímero olefínico semicristalino en la cantidad de 5% a 40% en peso y preferentemente en la cantidad de 5% a 30% en peso, y lo más preferente en la cantidad de 5% a 25% en peso. La composición termofusible incluye también al menos un polímero de poli- α -olefina amorfa (APAO) en la cantidad de 0% a 70% en peso, lo más preferente en la cantidad de 5 a 30% en peso, un adhesivo compatible, preferentemente en la cantidad de 0% a 50% en peso, un plastificante en la cantidad de 32% hasta 70% en peso, lo más preferente más de 35% hasta 70% en peso, una cera en la cantidad de 0% a 30% en peso, una carga en la cantidad de 0% a 60% en peso, y un estabilizante o envase antioxidante en la cantidad de menos de un 5% en peso, lo más preferente, en la cantidad de 0% a 2% en peso. De forma opcional, la composición puede contener además otros ingredientes que pueden modificar sus propiedades o cambiar su aspecto. Los ingredientes opcionales incluyen, pero no se limitan a, agentes colorantes, desodorantes, espumantes. La composición tendrá una viscosidad entre 2.000 y 100.000 cP, preferentemente entre 5.000 y 50.000 cP y lo más preferente entre 5.000 y 30.000 cP a una temperatura de aplicación que varía de 200° F a 400° F (93,33° C a 204,44° C), un punto de reblandecimiento R&B entre 200° F y 350° F (93,33° C y 176,67° C), preferentemente 220° F y 320° F (104,44° C y 160,00° C) y lo más preferente 240° F y 310° F (115,56° C y 154,44° C).

El sellador termofusible y/o la composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ de la presente invención incluye un caucho o mezcla de cauchos como un componente de polímero de caucho. El componente de caucho es esencial para la adherencia, la flexibilidad, y la resistencia a bajas temperaturas de la composición. El caucho se selecciona entre, caucho de etileno-propileno (EPR), material de etileno-propileno-dieno (EPDM), y sus mezclas.

El término EPR, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una clase de copolímeros elastoméricos de etileno y propileno, o dichos mencionados copolímeros modificados con monómeros funcionales. Los monómeros funcionales incluyen un tipo de compuestos orgánicos insaturados que contienen al menos un grupo funcional que incluye, pero no se limita a, un grupo de ácido carboxílico, un grupo anhídrido, un grupo hidroxilo, un grupo éster, un grupo éter, y un grupo de amina primaria, secundaria o terciaria, un halógeno. El contenido de propileno en el copolímero está en el intervalo de 15 a 70% en peso, preferentemente entre 20% y 45% en peso. El término EPDM se refiere a una clase de terpolímeros elastoméricos que comprende de 15% a 70% en peso, preferentemente 20% a 45% en peso, de propileno, 20% a 80% en peso de etileno y 2% a 15% en peso de un dieno. El último incluye, por ejemplo, 1,4- hexadieno, norbomadieno, etilideno- norboneno, dicitropentadieno, butadieno e isopreno. El EPDM usado incluye también los productos funcionalmente modificados que contienen al menos un grupo funcional mencionado anteriormente en el presente documento. Los cauchos EPR y EPDM están comercialmente disponibles de la ExxonMobil Chemical Company con la designación de nombre comercial Vistalon y de DMS Polymers, Inc con la designación de nombre comercial Kelton. Los EPDM funcionalmente modificados que contienen un grupo anhídrido se comercializan con la designación comercial Exxelor por la ExxonMobil Chemical Company. Los EPR y EPDM básicos anteriores pueden contener también una o más de diferentes unidad(es) de α -olefina. La definición de EPR y EPDM, por tanto, se extiende a cualquier terpolímero elastomérico de etileno, propileno con una tercera α -olefina que tiene C4 a C18 carbonos de longitud, y sus derivados modificados con los monómeros funcionales mencionados anteriormente en el presente documento.

El sellador termofusible y/o la composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ de la presente invención incluyen también un componente de polímero olefínico semicristalino. Los polímeros olefínicos semicristalinos adecuados se pueden obtener mediante métodos conocidos, es decir, , normalmente, tanto mediante

homopolimerización de uno como por copolimerización de cualquier combinación de olefinas insaturadas que contienen 2 a 18 átomos de carbono, que incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, penteno-1, 4-metil penteno-1, hexeno-1, y octeno-1. Se pueden preparar también polímeros adecuados mediante copolimerización de una o más de las olefinas anteriormente mencionadas con otros monómeros tales como dienos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico, éteres de vinilo, éteres de alilo, acrilamida y sus derivados, estireno, α -metil estireno, alcohol vinílico y monóxido de carbono. Los polímeros olefínicos semicristalinos se seleccionan entre polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno aleatorios y de impacto, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo o metacrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico. Deberá reconocerse que las mezclas de cualquiera de los polímeros olefínicos anteriormente mencionados se puede usar como componente básico de la presente invención. La inclusión de un polímero olefínico semicristalino en la composición de la presente invención es esencial para obtener el nivel deseado de cohesión, y, de esta manera, resistencia en verde.

Aunque se puede usar cualquier polímero olefínico de los tipos descritos anteriormente en la composición de la presente invención, se prefieren los homopolímeros y copolímeros de α -olefinas que consisten en 2 a 18 átomos de carbono. Dichos tipos de polímeros son bien conocidos en la técnica y están ampliamente disponibles de fuentes comerciales. Estos polímeros incluyen polímeros y copolímeros de etileno de Ziegler-Natta convencionales, polímeros y copolímeros de polipropileno de Ziegler-Natta, catalizadores de sitio único (SSC) tales como polímeros y copolímeros de metaloceno-etileno, polímeros y copolímeros de polipropileno SSC.

El término "polímero semicristalino" utilizado en el presente documento se refiere a aquellos materiales poliméricos que contienen regiones cristalinas y amorfas en el estado sólido. En la región cristalina, todas las cadenas moleculares del polímero se disponen en matrices tridimensionales ordenadas cuya estructura se puede caracterizar por sus celdas unidad, la unidad estructural más pequeña para describir un cristal. La región amorfa, en contraste, no tiene estructura tridimensional ordenada en el estado sólido. Las cadenas moleculares se disponen de forma aleatoria en el espacio.

Se pueden distinguir fácilmente los polímeros semicristalinos de los polímeros completamente amorfos observando la presencia o ausencia de un punto de fusión, T_m , y la entalpía de fusión asociada (ΔH_m) derivada de la transformación del estado cristalino al estado líquido tras el calentamiento. Todos los polímeros semicristalinos presentarán un punto de fusión, mientras que el punto de fusión está ausente de los materiales amorfos. Los polímeros amorfos experimentan una transición desde un sólido vítreo a un estado de tipo caucho en un estrecho intervalo de temperatura alrededor de la temperatura de transición vítrea T_g . No debe confundirse la T_g con la T_m . A diferencia de la transición de fusión de los materiales cristalinos, la transición vítrea de los polímeros amorfos no tiene un cambio de entalpía asociado con esta (ΔH_m)

Debe apuntarse que los polímeros semicristalinos definidos anteriormente en el presente documento se denominan a menudo, de forma no científica en el comercio, como polímeros cristalinos. Excepto para los cristales únicos preparados en los laboratorios a pequeña escala en condiciones experimentales bien definidas, no se han encontrado nunca polímeros completamente cristalinos en el mundo comercial. Todos los polímeros denominados como cristalinos, hablando de manera estricta, son semicristalinos. La definición de polímero semicristalino que se muestra en el presente documento, por tanto, abarca el término "polímero cristalino" en el comercio.

El punto de fusión T_m , la entalpía de fusión ΔH_m y la temperatura de transición vítrea T_g se pueden determinar experimentalmente utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los expertos en la materia conocen bien la técnica y está bien descrita en las publicaciones científicas.

Los polímeros olefínicos semicristalinos del tipo descrito anteriormente se pueden adquirir de numerosas fuentes comerciales, tales como, por ejemplo, polietileno de alta y baja densidad de ExxonMobil con la designación de nombre comercial Escorene y Exact, polipropileno de Total Petrochemicals con la designación de nombre comercial Finacene y Finaplast, copolímero de etileno-acetato de vinilo de Dupont con la designación de nombre comercial Elvax, copolímero de etileno-ácido acrílico de Dow Chemical con la designación de nombre comercial Primacor, copolímero de etileno-acrilato de etilo de Akema con la designación de nombre comercial Lotryl, y terpolímero de etileno-acrilato de metilo-ácido acrílico de Exxonmobil con la designación de nombre comercial Escor.

El componente de caucho y el polímero olefínico semicristalino empleados en la composición de la presente invención se pueden introducir en la composición individualmente como componentes separados. De forma alternativa, el caucho y el polímero semicristalino se pueden premezclar para formar una mezcla polimérica o aleación de polímero. Dicha mezcla o aleación se pueden preparar mediante mezcla mecánica de un caucho o mezcla de cauchos con un polímero semicristalino mediante una extrusora o un mezclador de tipo Banbury. Esto se puede hacer también in situ mediante polimerización directa en un reactor único o una serie de reactores en paralelo. Un ejemplo de dicho proceso in situ es el proceso Catalloy empleado por Basell USA. Inc. Este proceso utiliza dos o más reactores en fase gaseosa en paralelo que permiten separar la polimerización de diferentes corrientes de alimentación en cada reactor. Cada reactor avanza de manera independiente del otro de tal manera que cada producto de reactor puede ser bastante diferente al que se produce en el otro. El producto procedente de

cada reactor se puede mezclar y aglomerarse para crear una mezcla polimérica. Un ejemplo de mezclas poliméricas producidas por el proceso Catalloy es el de las olefinas termoplásticas de la marca Adflex (TPO), que son mezclas de EPR y homopolímeros o copolímeros de propileno semicristalino.

5 Los polímeros APAO útiles en la presente invención consisten en varias categorías diferentes de polímeros basados en propileno atáctico, de bajo peso molecular, baja viscosidad en fundido, y esencialmente amorfo. Los expertos en la técnica conocen bien estos polímeros y pueden ser tanto homopolímeros de propileno como copolímeros de propileno con uno o más comonómeros de α -olefina, tal como, por ejemplo, etileno, buteno- 1, hexeno- 1 y octeno- 1. El peso molecular promedio en peso de los polímeros APAO en el alcance de la presente invención está en el
10 intervalo de entre 1.000 a 300.000 g/mol, preferentemente entre 10.000 y 100.000 g/mol. Los mencionados polímeros tienen, de forma ventajosa, un punto de reblandecimiento entre 80° C y 170° C y una temperatura de transición vítrea de -5° C a -40° C. El APAO se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero de propileno- etileno, copolímero de propileno- buteno- 1 y terpolímero de propileno- etileno- buteno- 1 y sus mezclas. Los polímeros APAO de los tipos descritos anteriormente en el presente documento están
15 comercialmente disponibles de la Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, con la designación de nombre comercial Eastoflex o de la Huntsman Corporation, Houston, TX, con la designación de nombre comercial Rexflex o de Degussa Corporation, Parsippany, NJ, con la designación de nombre comercial Vestoplast.

20 Las resinas adhesivas o adhesivos que se usan en el sellador termofusible / material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ de la presente invención son aquellas que extienden sus propiedades funcionales y mejoran la adherencia específica. Tal como se usa en el presente documento, el término "resina adhesiva" incluye:

(a) Resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos y cicloalifáticos que tienen puntos de reblandecimiento de anillo y bola de entre 10° C a 160° C, tal como se determinó mediante el método de la ASTM E28- 58T, las últimas resinas,
25 resultantes de la polimerización de los monómeros que consisten principalmente de olefinas y diolefinas alifáticas y/o cicloalifáticas; se incluyen también las resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos y cicloalifáticos hidrogenados, ejemplos de dichas resinas comercialmente disponibles basadas en una fracción de olefina C5 de este tipo son la resina adhesiva Piccotac 9095, comercializada por Eastman Chemical, y Escoreze 1310LC comercializada por ExxonMobil Chemical Company;

30 (b) Resinas de hidrocarburos aromáticos de petróleos y los derivados hidrogenados de las mismas;

(c) Resinas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos derivados de petróleo y los derivados hidrogenados de las mismas;

35 (d) Resinas cicloalifáticas aromáticas modificadas y los derivados hidrogenados de las mismas;

(e) Resinas de politerpenos que tienen un punto de reblandecimiento de entre aproximadamente 10° C a aproximadamente 140° C, las últimas resinas de politerpenos generalmente resultantes de la polimerización de hidrocarburos de terpeno, tales como el monoterpeno conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel- Crafts a temperaturas moderadamente bajas; se incluyen también las resinas de politerpenos hidrogenados;

40 (f) Copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, α - metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno;

45 (g) Colofonia natural o modificada tal como, por ejemplo, goma de colofonia, colofonia de madera, aceite de cola de colofonia, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada;

50 (h) Ésteres de glicerol y pentaeritritol de rosina natural y modificada, tal como, por ejemplo, el éster de glicerol de colofonia de madera clara, éster de glicerol de colofonia hidrogenada, éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia de madera clara, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, el éster de pentaeritritol de aceite de cola de colofonia, y el éster de pentaeritritol modificado por fenol;

55 (i) Resinas de terpeno modificadas por fenol tales como, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación en un medio ácido de un terpeno y un fenol;

60 En algunas formulaciones se pueden requerir mezclas de dos o más de las anteriores resinas adhesivas descritas. Aunque se puede usar un intervalo del 5% al 50% en peso de resina adhesiva, la cantidad preferida es de 10% a 30% en peso. Las resinas adhesivas que son útiles para la presente invención pueden quizá incluir resinas adhesivas polares, sin embargo, la elección de las resinas adhesivas polares disponibles está limitada a la vista del hecho de que muchas de las resinas polares parecen solo parcialmente compatibles con EPR y polímeros olefínicos semicristalinos.

65 Tal como se ha señalado anteriormente, las resinas adhesivas que son útiles en el alcance de la presente invención comprenden 0% a 50% en peso. Preferentemente, las resinas adhesivas se pueden seleccionar de cualquiera de los tipos no polares, que están comercialmente disponibles. Las resinas preferidas son las resinas de hidrocarburos

alifáticos de petróleo, ejemplos de las cuales se basan en las olefinas C5 tales como Piccotac 9095 disponible de la Eastman Chemical Company. Las más preferidas son productos no polares que son DCPD hidrogenados basados en derivados aromáticamente modificados de los mismos con puntos de reblandecimiento por encima de 70° C. los ejemplos de dichas resinas son Escoreze 5400 y Escoreze 5600 comercializadas por la ExxonMobil Chemical Company.

En la composición de la presente invención debe estar presente una cantidad suficiente de plastificante para proporcionar flexibilidad, resiliencia y tolerancia a las fluctuaciones de la temperatura. La cantidad preferida de plastificante está en el intervalo de 32% hasta 70% en peso. Por encima de aproximadamente 70% en peso de plastificante, sin embargo, la composición pierde la adecuada resistencia a la cohesión y resistencia a las temperaturas elevadas. Se puede seleccionar un plastificante adecuado entre el grupo que incluye los aceites plastificantes usuales, tales como el aceite mineral, pero también los oligómeros de olefinas y los polímeros de bajo peso molecular, así como aceites vegetales y animales y los derivados de dichos aceites. Se pueden emplear aceites derivados de petróleo, preferentemente, con materiales de punto de ebullición relativamente alto que contienen solo una proporción menor de hidrocarburos aromáticos. A este respecto, los hidrocarburos aromáticos deben ser preferiblemente menos del 30% y más concretamente menos del 15% del aceite, tal como se midió por la fracción de átomos de carbono aromáticos. De forma más preferente, el aceite puede ser esencialmente no aromático. Los oligómeros pueden ser polipropilenos, polibutenos, poliisoprenos hidrogenados, polibutadienos hidrogenados, que tienen un peso molecular promedio entre 350 y 10.000. Los aceites vegetales y animales adecuados incluyen ésteres de glicerol de los ácidos grasos usuales y sus productos de polimerización. Se pueden encontrar otros plastificantes útiles en las familias de los ésteres de dibenzoato, fosfato, ftalato convencionales, así como ésteres de mono o poliglicoles. Los ejemplos de dichos plastificantes incluyen, pero no se limitan a dibenzoato de dipropilenglicol, ftalato de butil bencilo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo. Los plastificantes que encuentran utilidad en la presente invención pueden ser cualquier número de diferentes plastificantes, pero los inventores han descubierto que el aceite mineral y los polibutenos líquidos que tienen un peso molecular promedio de menos de 5.00 son particularmente ventajosos. Como se apreciará, los plastificantes han de usarse normalmente a la menor viscosidad de la composición termofusible global y para mejorar la flexibilidad, la resiliencia y la resistencia a las fluctuaciones de temperatura de la composición termofusible.

Se pueden usar ceras para reducir la viscosidad en fundido de la composición termofusible. Aunque se pueden usar cantidades variables del 0% al 30% en peso en la composición de la presente invención, la cantidad preferida es de 0% a 15% en peso. Estas ceras pueden afectar también el tiempo de fraguado y el punto de reblandecimiento de las sustancias termofusibles. Entre las ceras útiles están:

1. ceras de peso molecular bajo, esto es, peso molecular promedio en número (Mn) igual a 500 – 6000, polietileno que tiene un valor de dureza, tal como se determinó por el método de la ASTM D-1321, de entre 0,1 a 120, teniendo un punto de reblandecimiento según el método de la ASTM de entre 65° C a 140° C;

2. ceras de petróleo tales como cera de parafina que tienen un punto de fusión de entre 50° C a 80° C y cera microcristalina que tiene un punto de fusión de entre 55° C a 100° C, determinándose los últimos puntos de fusión mediante el método de la ASTM D 127-60;

3. ceras sintéticas preparadas polimerizando monóxido de carbono e hidrógeno tal como la cera de Fischer-Tropsch, y

4. ceras de poliolefina. Tal como se usa en el presente documento, el término "cera de poliolefina" se refiere a aquellas entidades poliméricas o de cadena larga comprendidas por unidades de monómeros olefinicos. Este tipo de materiales están comercialmente disponibles de la Eastman Chemical Co. con la designación de nombre comercial "Epolene", de la Clariant Corporation con la designación de nombre comercial "Licocene" y de Baker Petrolite con la designación de nombre comercial "polywax". Los materiales que se prefieren para el uso en la composición de la presente invención tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de entre 80° C a 170° C. Tal como debe comprenderse cada uno de los diluyentes de cera es sólido a temperatura ambiente.

Otras sustancias que incluyen grasas y aceites animales, de pescado y vegetales hidrogenados tales como sebo, manteca de cerdo, aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de ricino, aceite de sardina lacha, aceite de hígado de bacalao, y que son sólidas a la temperatura ambiente en virtud de estar hidrogenados, se han encontrado también que son útiles con respecto al funcionamiento como un equivalente de diluyente de cera. Estos materiales hidrogenados se denominan a menudo en la industria de los adhesivos como "ceras animales o vegetales".

La composición de la presente invención puede contener hasta un 60% en peso de una carga. Las cargas típicas incluyen, pero no se limitan a, talco, carbonato de calcio, sílice de arcilla, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, alúmina, alúmina hidratada, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, microesferas termoplásticas, barita y serrín.

La presente invención puede incluir un estabilizante en una cantidad de 0% a 5% en peso. Preferentemente de 0,1% a 2% de un estabilizante se incorpora en la composición. Los estabilizantes que son útiles en las composiciones

adhesivas termofusibles de la presente invención se incorporan para ayudar a proteger los polímeros reseñados anteriormente, y por tanto, el sistema adhesivo total, de los efectos de la degradación térmica y oxidativa que se producen normalmente durante la fabricación y aplicación de la sustancia termofusible así como en la exposición ordinaria del producto final al entorno ambiental. Entre los estabilizantes aplicables están los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifunción, tales como los fenoles que contienen azufre y fósforo. Los expertos en la técnica conocen bien los fenoles impedidos y se pueden caracterizar como compuestos fenólicos que contienen radicales estéricamente voluminosos en estrecha proximidad con el grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, los grupos butilo terciarios generalmente están sustituidos en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en la proximidad del grupo hidroxilo sirve para retrasar la frecuencia de estiramiento y de forma correspondiente, su reactividad, este impedimento estérico proporciona de esta manera el compuesto fenólico con sus propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen.

1, 3, 5-trimetil-2, 4, 6-tris (3-5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) benceno;
tetrakis-3 (3, 5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritol;

3 (3, 5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de n-octadecilo;

4, 4'-metilenbis (4-metil-6-terc butilfenol);

2, 6-di-terc-butilfenol;

6-(4-hidroxifenoxi)-2, 4-bis (n-octiltio)-1, 3, 5-triazina;

2, 3, 6-tris (4-hidroxi-3, 5-di-terc-butil-fenoxi)-1, 3, 5-triazina;

di-n-octadecil-3, 5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato;

2-(n-octiltio) etil-3, 5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato; y

hexa-3 (3, 5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil) propionato de sorbitol.

Especialmente preferido como estabilizante es el tetrakis-3 (3, 5-di-terc-butil-4-hidroxifenol) propionato de pentaeritritol.

El rendimiento de estos estabilizantes puede aumentarse adicionalmente utilizando, junto con los anteriores, (1) sustancias sinérgicas tales como, por ejemplo, ésteres de tiodipropionato y fosfitos, y (2) agentes quelantes y desactivadores metálicos tales como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético, las sales del mismo, y disalicilalpropileneidimina

Debe entenderse que se pueden incorporar aditivos opcionales a la composición termofusible de la presente invención con el fin de modificar propiedades físicas concretas. Estos pueden incluir, por ejemplo, dichos materiales como colorantes inertes, desodorantes, agentes antimicrobianos, agentes fluorescentes, tensioactivos, otros tipos de polímeros.

El sellador termofusible y/o la composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ de la presente invención se pueden formular utilizando cualquier técnica de mezcla conocida en la materia. Aunque el componente de caucho y el polímero olefínico semicristalino se pueden introducir como ingredientes separados, las materias primas preferidas son las mezclas del EPR (o EPDM) premezclado / polímero semicristalino descritas anteriormente en el presente documento. Un ejemplo representativo del procedimiento de mezcla de la técnica anterior implica colocar todos los componentes, excepto la mezcla del caucho EPR y el polímero semicristalino, en una caldera de mezcla provista de camisa y equipada con un rotor, y aumentar a continuación la temperatura de la mezcla hasta un intervalo de 160° C a 200° C para fundir el contenido. Debe entenderse que la temperatura precisa que se va a usar en esta etapa dependerá de los puntos de fusión de los ingredientes concretos. El componente de la mezcla polimérica se introduce posteriormente en la caldera con agitación y se deja continuar la mezcla hasta que se forma una mezcla consistente y uniforme. El contenido de la caldera se protege con gas inerte tal como dióxido de carbono o nitrógeno durante el proceso completo de mezcla.

El sellador termofusible resultante y/o la junta de estanqueidad formada por espumación in situ se pueden aplicar a continuación a los sustratos utilizando una variedad de técnicas de aplicación. Los ejemplos incluyen goma de pistola de cola para fusión en caliente, revestimiento de boquilla plana para fusión en caliente, revestimiento de rueda para fusión en caliente, revestimiento de cilindros para fusión en caliente, revestimiento por soplado en fundido, pulverización en espiral. En una realización preferida, la composición termofusible se dispensa sobre un sustrato en la forma de una perla utilizando una pistola de cola equipada con una boquilla de cuentas. En otra realización preferida, la perla termofusible se aplica utilizando un cabezal de revestimiento equipado montado en el

brazo de un robot industrial para el control preciso del tamaño de la perla y del modelo de revestimiento. El cabezal de revestimiento está equipado con una cámara de espumación para permitir que se introduzca el gas, premezclado con la sustancia termofusible para formar la espuma. El cabezal de revestimiento se puede hacer funcionar también en modo descarga de gas para permitir dispensar una perla sólida termofusible. No es la intención de la presente invención proporcionar una descripción completa de las técnicas robóticas de aplicación de fusión en caliente y los detalles se pueden encontrar en la bibliografía.

Un procedimiento de revestimiento o aplicación de la composición termofusible mediante la utilización de un dispositivo de revestimiento para fusión en caliente divulgado anteriormente en el presente documento incluye las siguientes etapas:

1. Fundir el adhesivo por medio de un recipiente de fusión adecuado tal un recipiente fundidor para fundido en caliente Nordson™ o similar a una temperatura de 250° F a 450° F (121,11° C a 232,22° C), preferiblemente de 300° F a 400° F (148,89° C a 204,44° C) y lo más preferible de 350° F a 400° F (176,67 a 204,44° C);

2. Aplicar o revestir la composición termofusible al primer sustrato,

3. Poner en contacto un segundo sustrato y presionarlo contra la composición termofusible mediante compresión o presión para formar un sello estanco; dependiendo de las circunstancias reales de aplicación, esta etapa puede llevarse a cabo en el sitio de fabricación inmediatamente después de aplicar la sustancia termofusible, o puede llevarse a cabo en una localización lejana después de un prolongado lapso de tiempo por otra parte tal como un cliente, o puede que esto no sea necesario.

El sellador termofusible y/o la composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ de la presente invención se aplica o dispensa en la forma de una perla sólida utilizando un equipo de revestimiento para fusión en caliente con una boquilla o punta de cuentas, un ejemplo del equipo caliente de este tipo es el revestidor para fusión en caliente Nordson Spectrum, que consiste en un recipiente para fundir integrado, una unidad de choque y control conectada a un aplicador de perlas manual, o un cabezal de revestimiento en la forma de una pistola encoladora. El sellador termofusible / composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ se aplica de acuerdo con los procedimientos y condiciones reseñados anteriormente en el presente documento. El equipo de este tipo es muy adecuado para operaciones donde el control manual sigue siendo una práctica común.

El equipo para fusión en caliente del tipo descrito anteriormente en el presente documento puede integrarse completamente con un robot industrial para la disposición automática de la composición termofusible. En este caso, el aplicador, o el cabezal de revestimiento, están modificados para tener una cámara de mezcla calentada que permite la premezcla de gas comprimido con la composición termofusible para formar la espuma. El cabezal de revestimiento se monta en el brazo del robot y el conjunto completo se sincroniza completamente y se controla automáticamente para aplicar la cantidad precisa de composición termofusible en un modelo predeterminado. La composición termofusible se dispensa tal como una perla formada por espumación para potenciar adicionalmente las propiedades funcionales, tales como la flexibilidad y la resiliencia, de la sustancia termofusible. Se puede usar cualquier gas comprimido como agente espumante en este proceso, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, dióxido de carbono, nitrógeno, argón y aire comprimido. Tal como se ha indicado anteriormente en el presente documento, la cámara de mezcla se puede hacer funcionar en el modo descarga apagando el suministro del gas comprimido, dispensando por tanto la composición termofusible en una perla sólida. La composición termofusible de la presente invención se puede usar en numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, en la fabricación de ventanas y puertas, material de acristalamientos, juntas de estanqueidad y sellado y adherencia, en filtros de aire, dispositivos, altavoces y enchufes como junta de estanqueidad / sellador, en burletes para automóviles como sellador y en ensamblajes de burletes para ventanas de automóviles como material para la fabricación de presas y diques. Es obvio que la composición termofusible de la presente invención se puede adaptar a numerosas aplicaciones donde se necesitan operaciones de sellado y/o de juntas de estanqueidad. La composición termofusible de la presente invención ha superado ventajosamente los inconvenientes de la fusión en caliente de la técnica anterior proporcionando propiedades bien equilibradas de seguridad del producto, baja adherencia del residuo, flexibilidad, resiliencia, resistencia a las fluctuaciones de temperatura, fácil aplicación, larga vida en el recipiente, y lo más importante, excelente adhesión a un amplio intervalo de sustratos, especialmente a sustratos duros a unidos de baja energía superficial tales como polietileno y polipropileno no tratados. La invención proporciona un método para fabricar una estructura laminada, que comprende las etapas de: proporcionar un primer sustrato que tiene una superficie receptora del sellador; proporcionar un segundo sustrato; aplicar la composición termofusible de la invención sobre dicha superficie receptora del adhesivo del primer sustrato; y poner el primer y el segundo sustratos en contacto entre sí a presión para unir el primer sustrato al segundo sustrato. La invención se refiere también a una estructura laminada, que comprende: un primer sustrato que tiene una superficie receptora del sellador; un segundo sustrato que tiene una superficie enfrentada con dicha superficie receptora del adhesivo; y la composición termofusible de la invención dispuesta sobre dicha superficie receptora del adhesivo del primer sustrato que se une a dicho primer y segundo sustratos juntos para formar una estructura laminada. Se proporciona también un material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ que comprende una composición de la invención.

Ensayos y materiales

Se ensayó la viscosidad Brookfield de acuerdo con el método de la ASTM D-3236 a 350° F (176,67° C)

- 5 Se determinó el punto de reblandecimiento de anillo y bola con una unidad Herzog automatizada de acuerdo con el método de la ASTM E-28.

10 Se midió la resistencia *Sag* de acuerdo con el siguiente procedimiento. Una placa de propileno con unas dimensiones de 12" x 4" (30,48 cm a 10,16 cm) se usó como molde para el ensayo. La placa se dividió en tres secciones de 4" (10,16 cm) cada una a lo largo de su longitud. A continuación se aplicaron tres perlas sólidas de aproximadamente 5 cm de longitud y 3 mm de diámetro procedentes de una muestra termofusible sobre una sección de la placa de ensayo de polipropileno con una separación igual usando una pistola de cola para fusión en caliente manipulada manualmente MiniSquirt, que se calentó a aproximadamente 350° F (176,67° C). La longitud de la perla se mantuvo paralela a la longitud de los bordes de la placa. A continuación se colocó el espécimen en el horno con circulación de aire precalentado a 230° F (110,00° C) con las perlas termofusibles en paralelo a su piso de tal manera que las perlas se sometieron al empuje de la gravedad. Se midió el deslizamiento o *sag* de las perlas después de 48 horas. Si las tres réplicas de una perla termofusible se deslizaron menos de 2 mm, se considera que la composición termofusible pasa el ensayo, de otra manera, no lo pasa.

20 Se midió la resistencia al impacto a baja temperatura a -40° F (-40,00° C) utilizando el mismo espécimen de ensayo que el descrito para el ensayo de la resistencia *sag*. El espécimen de ensayo se enfrió a la temperatura de ensayo colocando este en un congelador, el mencionado congelador se ajustó a -40° F (-40,00° C). Después de 24 horas en equilibrio, se retiró el espécimen del congelador y se dejó gotear inmediatamente sobre un piso de cemento desde una altura de aproximadamente 6" (15,54) cm. Si las perlas termofusibles permanecen adheridas al panel PP después del impacto, se considera que pasan el ensayo. Si las perlas se rompen lejos del panel, se considera que no lo pasan.

30 Se midió la adhesión de acuerdo con el siguiente procedimiento. El adhesivo a ensayar se fundió primero a 350° F (176,67° C) y a continuación se aplicó a un panel de ensayo de plástico sin tratar (con unas dimensiones de 4"x1"x 1/8"; 10,16 cm x 2,54 cm x 0,32 cm) utilizando una espátula para cubrir aproximadamente un área de 1 pulgada cuadrada (6,4516 cm²). Tras acondicionar a temperatura ambiente durante 24 horas, se realizó un intento para retirar el adhesivo de la placa utilizando una espátula para masilla Hyde™. Si el adhesivo se eliminó fácilmente, se clasificó como 1. Si no fue eliminable, se clasificó como 4. Las clasificaciones intermedias de 2 y 3 se asignaron de acuerdo con el grado de dificultad en la eliminación del adhesivo, midiendo el número mayor la unión más fuerte. 35 Las placas de plástico utilizadas para el ensayo incluyeron polietileno, polipropileno y vidrio. Todos estos paneles se obtuvieron de fuentes comerciales y se describirán posteriormente de forma adicional.

40 Union Carbide fabricó la placa de ensayo de plástico de polietileno con la resina de polietileno de alta densidad DEFD1331 de calidad NAT. Se obtuvo esta de Union Carbide Houston, TX, ahora una filial de Dow Chemicals of Midland, MI.

La placa de ensayo de plástico de polipropileno se fabricó de resina de polipropileno Tenite de calidad V525 obtenida de la Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

45 La unidad de vidrio aislante y los marcos de plástico ligero de ventana se obtuvieron de Therma Tru Technologies, Edgerton, OH.

50 Eastoflex P1010, obtenido de Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, es un tipo de homopolipropileno atáctico de APAO que tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente 1.000 cP a 190° C, una Tg de aproximadamente -10° C y un punto de reblandecimiento de aproximadamente 150° C.

Adflex X100F es una mezcla polimérica obtenida de Basell Polyolefins en Wilmington, DE. Tiene una densidad de 0,90 g/cc y un MFR de aproximadamente 8g/10 min.

55 EOD 02-15 es un copolímero mRCP de propileno-etileno que tiene un punto de fusión DSC de 120° C, un caudal en fundido (FMR) de 12 g/10 min a 190° C según el método de ensayo de la ASTM D-1238.

60 Epolene N-15 es un polipropileno semicristalino de baja densidad y bajo peso molecular con un punto de reblandecimiento R&B de aproximadamente 163° C y una viscosidad en fundido de aproximadamente 600 cP a 190° C. Está disponible de la Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

Kraton G- 1657 es un copolímero en tribloque de estireno- etileno- buteno- estireno (SEBS) que contiene aproximadamente un 13% en peso de estireno y un 29% en peso de copolímero en dibloque. Está disponible de Kraton Polymers LLC, Houston, TX.

65

ES 2 439 576 T3

MDV 91-9 es un caucho de etileno-propileno (EPR) que tiene una viscosidad Mooney de aproximadamente 20 (ML 1+4 @ 125° C) según el método de ensayo de la ASTM d 1646 (mod).

5 Sylvarez ZT115LT es una resina terpénica estirenada que tiene un punto de reblandecimiento R&B de 115° C. está disponible de Arizona Chemicals, Panama City, Florida.

Escorez 5340, disponible de la ExxonMobile Chemical Company, es una resina DCPD hidrogenada que tiene un punto de reblandecimiento R&B de aproximadamente 140° C.

10 Nyplast 222B es un plastificante de aceite mineral disponible de Nynas USA, Inc., Houston, TX

Piccotac 9095 es una resina de hidrocarburo alifático C5 modificado que tiene un punto de reblandecimiento R&B de 100° C. está disponible de la Eastman Corporation.

15 Camel Wite es una carga de carbonato de calcio disponible de la Fitz Chemical Corporation, Chicago, IL.

Vinyzene SB-1 PS es un agente antimicrobiano disponible de la Rohm Hass Company, Filadelfia, PA.

20 Irganox 1010 es un antioxidante de tipo fenol impedido. Está comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY.

Ejemplos

Ejemplos 1-3

25 Los ejemplos 1-3 de composiciones termofusibles que se muestran en la Tabla 1 se prepararon con los ingredientes y los procedimientos de mezcla descritos anteriormente en el presente documento. Se prepararon un total de 250 gramos de cada uno y la mezcla se llevó a cabo a 350 – 375° F (176,67° C – 190,55° C) en una atmósfera de dióxido de carbono en un mezclador de tipo laboratorio que consiste en una hélice alimentado eléctricamente por un motor,
30 una manta calefactora, una unidad de control de la temperatura y un recipiente de aproximadamente una pinta (473 ml) de tamaño. Se añadieron al recipiente las cantidades adecuadas de cada componente, calculadas de acuerdo con las relaciones que se muestran en la tabla, salvo para el polímero TPO de Adflex y la carga. A continuación se aumentó la temperatura del recipiente para fundir el contenido. Después que los ingredientes del recipiente se fundieran por completo, se encendió el motor para comenzar la agitación. Posteriormente, se introdujeron a la vez el
35 polímero Adflex y los componentes de la carga. Se continuó la mezcla hasta que el polímero se fundió por completo y la carga se dispersó de manera uniforme. Los adhesivos de los Ejemplos 1-3 se ensayaron de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente en el presente documento y los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1 Ejemplos 1 - 3

Ingredientes	Porcentaje (%) en peso		
	1	2*	3
Nyplast 222B	36,0	30,0	35,0
Piccotac 9095	12,9	29,5	19,5
Eastoflex P1010	22,0	20,0	25,0
Vinyzene SB-1 PS	0,6	-	-
Camel Wite	10,5	-	-
Adflex x100F	17,5	20,0	20,0
Irganox 1010	0,5	0,5	0,5
Adherencia a temperatura ambiente	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Vis. Brookfield (cP) 35° F (176,67° C)	12000	11500	11000
Punto de reblandecimiento R&B (° F y ° C)	278 (136,66° C)	284 (140° C)	286 (141,11° C)
Adhesión a			
PE	4	4	4
PP	4	4	4
Vidrio	3,0	3,5	3,5
Resistencia sag, 230° F (110° C)			
*No de acuerdo con la presente invención			

40

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra el procedimiento de aplicación de la composición termofusible de la presente invención automáticamente a través de una boquilla de cuentas controlada robóticamente y la preparación de un artículo sellado con la misma. Un revestidor para fusión en caliente FoamMelt TM modelo FM151 de Nordson se conectó al brazo de un robot industrial ASEA modelo IRB 6, adquirido de ABB Inc., Auburn Hill, MI. Se instaló un cabezal de revestimiento con una boquilla de cuentas para dispensar la composición termofusible en la forma de una perla. El cabezal de revestimiento se equipó también con una cámara mezcladora de aire para permitir dispensar la composición termofusible en la forma de una espuma, si fuera necesario. Un marco de plástico de ventana de 22"x 64" (55,88 cm x 162,56 cm) obtenido de Therma Tru Technology se usó como sustrato. El marco consiste en dos mitades, o marcos ligeros; un marco ligero exterior orientado hacia a la parte externa y un marco ligero interior orientado hacia a la parte interna de un edificio. Se prepararon 2 kilogramos de la composición termofusible del Ejemplo 3 utilizando un mezclador de laboratorio de aproximadamente 1 galón de capacidad (4,5461 litros) de acuerdo con el mismo procedimiento que en los Ejemplos 1 – 3. La muestra se aplicó en primer lugar como sellador para colocación de ventanas en la forma de una perla formada por espumación introduciendo aproximadamente un 50% en volumen de aire comprimido al cabezal de revestimiento. Se depositó la perla en el reborde interno del marco exterior para dar como resultado una semiesfera de aproximadamente 2 mm por encima del reborde. Una unidad de vidrio aislante del tamaño adecuado se apoyó en la parte superior de la perla formada por espumación y se presionó fuertemente contra el marco ligero para formar un cierre hermético impermeable. Finalmente, el marco ligero interior se dispuso sobre la unidad de vidrio aislante y se sujetó al marco ligero exterior utilizando tornillos para formar el ensamblaje completo de la ventana. La unidad de ventana producida puede encontrar uso en edificios residenciales, comerciales e industriales.

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra un procedimiento de proceso alternativo para aplicar la composición termofusible sobre una unidad de vidrio aislante. Se usaron el mismo equipo, la composición termofusible y las condiciones de proceso que en el Ejemplo 4. En vez de aplicar en el reborde del marco ligero exterior de la ventana, la perla formada por espumación se revistió sobre la unidad de vidrio aislante a lo largo de su perímetro para dar como resultado una semiesfera de aproximadamente 5 mm de altura. El marco ligero exterior se colocó a continuación sobre la perla de sellado y adherencia y se presionó con la mano para formar un cierre hermético. A continuación, se instaló el marco ligero interior y se dispuso en la manera descrita anteriormente en el presente documento.

Ejemplo 6

Se produjo un marco para ventana con una junta de estanqueidad preaplicado aplicando la perla termofusible formada por espumación del Ejemplo 4 al reborde periférico externo del marco ligero de la ventana de la misma manera que se describe en el Ejemplo 4. El marco de ventana, con la junta de estanqueidad formada por espumación in situ producido de esta manera se puede instalar en el alféizar de la ventana para formar un cierre hermético que protege la junta de la infiltración del agua, la suciedad y otras sustancias extrañas al interior del edificio.

Ejemplos 7-10

La composición termofusible de los ejemplos 7-10 se preparó de manera similar con los ingredientes que se muestran en la Tabla 2 y el procedimiento de mezcla descrito en el presente documento en los Ejemplos 1 – 3. En vez de hacerlo como una mezcla polimérica, el caucho y el polímero semicristalino del presente documento se añadieron por separado como componentes individuales. Los Ejemplos 7 y 8 tienen un EPR, los mismos componentes de caucho que en los Ejemplos 1 – 3, mientras que los Ejemplos 9 y 10 contienen un copolímero en tribloque de estireno- etileno- buteno- estireno que los componentes de caucho. Además, los últimos ejemplos contienen también APAO como un tercer polímero. Cada ejemplo se mezcló a 365° F (185° C) en atmósfera de dióxido de carbono en el mismo tipo de mezclador que se ha descrito anteriormente. De nuevo el caucho y el polímero semicristalino se introdujeron en la última etapa de mezcla. Las propiedades físicas y de comportamiento de estos ejemplos se ensayaron también de acuerdo con los métodos y procedimientos de ensayo descritos anteriormente y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ingredientes	Porcentaje (%) en peso			
	7	8*	9	10
Nyplast 222B	40,0	30,0	48,0	40,0
Escorez 5340	10,0	-	-	-
Sylvares ZT 115 LT	-	14,5	-	-
Camel Wite	20,0	35,0	18,4	12,4

Epolene N-15	10,0	-	-	-
EOD 02-15	-	8,0	14,0	-
MVD 91-9	20,0	12,0	-	-
Eastoflex P1010	-	-	5,1	17,1
Kraton G-1657	-	-	14,0	20,0
Ingredientes	7	8	9	10
N-0	-	-	-	10,0
Irganox 1010	0,5	0,5	0,5	0,5
Adherencia a temperatura ambiente	Baja	Baja	Ninguna	Ninguna
Vis. Brookfield (cP) 35° F (176,67° C)	106.000	161.000	17750	12820
Punto de reblandecimiento R&B (° F)	280 (137,77° C)	242 (116,66° C)	248 (120° C)	250 (121,11° C)
Adhesión a				
PE	4,0	4,0	3,0	3,0
PP	4,0	4,0	3,5	3,0
Vidrio	4,0	4,0	2,5	2,5
Resistencia sag, 230° F (110° C)	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia al impacto a 40° F (4,44° C)	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
No de acuerdo con la presente invención				

Ejemplo 11

Estos ejemplos demuestran el procedimiento de aplicar la composición termofusible de la presente invención mediante una pistola manual para fusión en caliente como una perla sólida para la aplicación de sellado y adherencia de ventanas o puertas y para la preparación de un artículo de ventana de la anterior. Un marco de plástico para ventana de 24" x 38" (60,96 cm x 96,54 cm) consistente en un marco ligero interior y un marco ligero exterior, obtenido de Therma Tru Technology, se usó como sustrato. La composición termofusible del Ejemplo 7 se fundió en primer lugar a 350° F (176,67° C) en un horno de aire en circulación. Cada material fundido se vertió a continuación en la cámara de muestras de una pistola de cola para fusión en caliente manual Minisquirt™ precalentada equipada con una boquilla de cuentas. La temperatura de la pistola de cola se ajustó a 350° F (176,67° C). Se aplicó una perla termofusible como un selladora para sellado-adherencia de ventanas en la forma de una perla sólida. La perla se depositó en el reborde interno del marco ligero exterior. Una unidad de vidrio aislante de tamaño adecuado se apoyó posteriormente sobre la parte superior de la perla y se presionó estrechamente contra el marco ligero para formar un cierre hermético impermeable. Finalmente, el marco ligero interior se hizo corresponder sobre la unidad de vidrio aislante y el marco ligero exterior para formar el ensamblaje completo de la ventana. La unidad de ventana producida puede encontrar uso en edificios residenciales, comerciales e industriales

Ejemplo 12

Se repitieron las etapas del Ejemplo 11 utilizando la composición termofusible del Ejemplo 9 y el mismo sustrato de plástico para el marco de la ventana. Se produjo una unidad de ventana impermeable que se puede usar en edificios residenciales, comerciales e industriales.

Ejemplo 13, 14 y Ejemplo comparativo 1

La cantidad de plastificante tiene un efecto drástico sobre la flexibilidad a baja temperatura y la resistencia al impacto a baja temperatura. Para demostrar la importancia crítica de tener plastificante en una cantidad igual a o mayor que el 30% en peso, se prepararon los Ejemplos 12, 13 y el Ejemplo comparativo C1 con los ingredientes relacionados en la Tabla 3 y el procedimiento de mezcla descrito anteriormente en el presente documento. La mezcla se llevó a cabo a 365° F (185° C). Estos ejemplos contienen los mismos ingredientes y difieren en el porcentaje en peso de plastificante y el ajuste correspondiente del contenido en adhesivo para normalizar el porcentaje total al 100% en peso.

Tabla 3

Ingredientes	Porcentaje (%) en peso		
	13*	14*	C1
Nyplast 222B	31,0*	30,0*	28,0

ES 2 439 576 T3

Ingredientes	Porcentaje (%) en peso		
	13*	14*	C1
Sylvares ZT 115 LT	17,3	18,3	20,3
Camel Wite	11,2	11,2	11,2
Eastoflex P1010	20,0	20,0	20,0
Adflex x100F	20,0	20,0	20,0
Irganox 1010	0,5	0,5	0,5
Adherencia a temperatura ambiente	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Vis. Brookfield (cP) 350° F (176,67° C)	14770	15300	18340
Punto de reblandecimiento R&B (° F y ° C)	286 (141,11° C)	290 (143,33° C)	292 (144,44° C)
Resistencia al impacto a -40° F (4,44° C)	Pasa	Pasa	No pasa
No de acuerdo con la presente invención			

Los ejemplos 12 y 13, que tienen un 30% en peso de plastificante o más, pasaron la prueba de resistencia al impacto a 40° F (4,44° C), mientras que el Ejemplo comparativo 1, que tenía un 28% de plastificante, no la pasó.

REIVINDICACIONES

1. Un sellador termofusible y/o una composición para junta de estanqueidad formada por espumación in situ, que comprende una mezcla de los siguientes componentes:
- 5 al menos un caucho en una cantidad de aproximadamente 5% a 50% en peso, seleccionándose dicho al menos un caucho entre el grupo que consiste en un caucho de etileno-propileno (EPR), material de etileno-propileno-dieno (EPDM), y sus mezclas;
- 10 al menos un polímero olefínico semicristalino en una cantidad de aproximadamente 5% a 40% en peso donde dicho al menos un polímero olefínico semicristalino se selecciona entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno aleatorio y de impacto, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato o metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico y las mezclas de los polímeros olefínicos anteriores;
- 15 al menos un polímero de poli- α -olefina amorfo en una cantidad de 0% a 70% en peso donde dicho al menos un polímero de poli- α -olefina amorfo se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-buteno-1 y terpolímero de propileno-etileno-buteno-1, y las mezclas de los anteriores polímeros;
- 20 un adhesivo compatible en una cantidad de 0% a 50% en peso;
- un plastificante en una cantidad de al menos 32% a 70% en peso;
- 20 una cera en una cantidad de 0% a 30% en peso;
- una carga en una cantidad de 0% a 60% en peso, y
- un estabilizante en una cantidad de 0% a 5% en peso, sumando los anteriores componentes hasta un 100% en peso de la composición.
- 25 2. La composición de la reivindicación 1 donde dicho al menos un caucho comprende 5% a 30% o 10% a 25% en peso de la composición.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2 donde al menos un polímero olefínico semicristalino está presente en una cantidad de 5% a 30% o de 5% a 25% en peso.
- 30 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde dicho al menos un polímero olefínico semicristalino es un homopolímero o copolímero de una α -olefina que comprende 2-18 átomos de carbono.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde dicho al menos un polímero de poli- α -olefina amorfa está presente en una cantidad de 5% a 30% en peso.
- 35 6. la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde dicho al menos un polímero de poli- α -olefina amorfa es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con uno o más comonómeros de α -olefina.
- 40 7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde dicho adhesivo se selecciona entre el grupo que consiste en resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos de petróleo, resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos hidrogenados de petróleo, resinas de hidrocarburos aromáticos de petróleo, resinas de hidrocarburos aromáticos hidrogenados de petróleo, resinas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos derivados de petróleo, resinas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos hidrogenados derivados de petróleo, resinas cicloalifáticas aromáticas modificadas, resinas cicloalifáticas aromáticas hidrogenadas modificadas, resinas politerpénicas, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, colofonia natural y modificada, ésteres de glicerol y de pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, y resinas terpénicas fenólicas modificadas.
- 45 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde dicho plastificante está presente en una cantidad de más del 35% en peso.
- 50 9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde dicho plastificante se selecciona entre el grupo que consiste en aceite mineral, oligómeros de olefina, y polibutenos líquidos.
- 55 10. la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde dichos componentes proporcionan a la composición una viscosidad Brookfield entre 2.000 cP y 100.000 cP (entre 2.000 y 100.000 mPa.s) ensayada de acuerdo con el método de la ASTM D-3236 a 350° F (176° C) y un punto de reblandecimiento de anillo y bola entre 2001 F y 350° F (entre 93 y 176° C) determinado de acuerdo con el método de la ASTM E-28.
- 60 11. Un método para fabricar una estructura laminada, que comprende las etapas de:
- proporcionar un primer sustrato que tiene una superficie receptora del sellador;
- proporcionar un segundo sustrato;
- 65 aplicar la composición termofusible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre dicha superficie receptora de adhesiva del primer sustrato, y
- poner el primer y segundo sustratos en contacto entre sí bajo presión para unir el primer sustrato con el segundo

sustrato

12. Una estructura laminada, que comprende.

5 un primer sustrato que tiene una superficie receptora del sellador,
un segundo sustrato que tiene una superficie orientada hacia dicha superficie receptora del adhesivo, y
la composición termofusible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 dispuesta sobre dicha superficie
receptora del adhesivo del primer sustrato que se une a dichos primer y segundo sustratos juntos para formar
una estructura laminada.

10 13. Un material para junta de estanqueidad formado por espumación in situ que comprende una composición de una
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.