

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 467**

51 Int. Cl.:

C09J 123/28	(2006.01)	C08L 63/00	(2006.01)
C09J 123/24	(2006.01)	C08L 63/04	(2006.01)
C09J 123/34	(2006.01)		
C08K 5/1515	(2006.01)		
C09J 9/00	(2006.01)		
C09J 109/10	(2006.01)		
C09J 115/02	(2006.01)		
C09J 147/00	(2006.01)		
C08L 15/02	(2006.01)		
C08L 23/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007** **E 10150955 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2189507**

54 Título: **Adhesivos acuosos para elastómeros**

30 Prioridad:

15.11.2006 US 859228 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2018

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**HOY, DEAN EDWARD y
WEIR, JAMES PATRICK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 682 467 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

Adhesivos acuosos para elastómeros

Antecedentes

5 Una clase útil de materiales son las composiciones que se enlazan con elastómeros (es decir, composiciones que son capaces de formar enlaces con sustratos de elastómeros). En algunas situaciones, resulta útil encontrar composiciones que se enlazan con elastómeros que sean acuosas. Se sabe que distintos polímeros son útiles en una o varias formulaciones específicas capaces de formar enlaces con sustratos de elastómeros. Por ejemplo, el documento de EE.UU. 2003/0158338 describe composiciones acuosas útiles para adherir elastómeros a otros sustratos, y enumera una variedad de polímeros que pueden incluirse en dicha composición, incluidos los polímeros de olefina sustituidos con halógenos y los polímeros de olefina sustituidos con haluro de sulfonilo.

10 Es deseable crear composiciones que se enlazan con elastómeros que contengan mezclas de dos o más polímeros distintos. En algunos casos, resulta deseable una mezcla de dos o más polímeros distintos porque cada polímero, cuando se emplea solo, proporciona alguna ventaja específica a la composición que se enlaza con elastómeros. No obstante, se ha descubierto que al preparar algunas de dichas mezclas, la composición resultante posee una estabilidad de almacenamiento deficiente. Por ejemplo, se espera que en ocasiones las mezclas de polímero de olefina sustituido con bromo y polímero de olefina halosulfonado presentarán una estabilidad de almacenamiento deficiente. Se conoce, por ejemplo, que los adhesivos con base disolvente que son mezclas de polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos y polímero de olefina halosulfonado a veces presentan una estabilidad de almacenamiento deficiente. Del mismo modo, se ha descubierto que las mezclas acuosas de polímero de olefina con halógenos mixtos sustituidos y polímero de olefina halosulfonado en ocasiones poseen una estabilidad de almacenamiento deficiente.

15 La solicitud de patente internacional WO 03/033613 A1 describe una composición adhesiva que contiene menos de 1000 pm de plomo que comprende un diluyente, una poliolefina que contiene halógeno, un eliminador de ácidos que comprende fosfato de zinc y, de forma opcional, un promotor de adhesión. La composición se utiliza para enlazar el caucho con sustratos tales como el metal durante la vulcanización. La solicitud de patente internacional WO 95/13304 A1 describe una composición adhesiva acuosa que comprende un látex de polímero de butadieno estabilizado con alcohol polivinílico y un compuesto donador de metileno, preparándose el látex de polímero de butadieno mediante polimerización en emulsión en presencia de alcohol polivinílico. La composición produce un enlace adhesivo resistente al medio ambiente.

20 Resulta deseable proporcionar composiciones acuosas que contengan tanto un polímero de olefina con bromo sustituido como un polímero de olefina halosulfonado y que presenten una estabilidad de almacenamiento mejorada.

Compendio de la invención

En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición adhesiva acuosa que comprende

35 (a) uno o más polímeros de olefina sustituidos con bromo,
 (b) uno o más polímeros de olefina halosulfonados, y
 (c) uno o más compatibilizador(es), donde el compatibilizador es una o más resinas epoxi, estando caracterizada la composición por que la relación del peso seco de dicho compatibilizador (c) con la suma de los pesos secos de dicho polímero (a) y dicho polímero (b) es 0,1 o superior.

40 Preferiblemente, la composición no contiene una cantidad efectiva de isocianato.

Preferiblemente, cada uno de dichos polímeros de olefina sustituidos con bromo en dicha composición es un polímero de dieno sustituido en el que no existen unidades monoméricas que no sean residuos de moléculas de dieno.

45 Preferiblemente, dicho polímero de olefina sustituido con bromo comprende al menos un polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos.

Preferiblemente, dicho polímero de olefina halosulfonado comprende polietileno clorosulfonado.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para enlazar sustratos, comprendiendo dicho método (i) aplicar una o más capas de la composición adhesiva mencionada anteriormente a un primer sustrato, opcionalmente después de aplicar un imprimador a dicho primer sustrato, (ii) secar dicha capa de composición adhesiva, y (iii) poner en contacto al menos un sustrato adicional con dicha capa de dicha composición adhesiva, donde uno o ambos de dicho primer sustrato y dicho sustrato adicional, es un elastómero.

Preferiblemente, dicho primer sustrato es metal y al menos uno de dicho sustrato adicional es elastómero.

En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un artículo formado por el método descrito anteriormente.

Preferiblemente, dicho primer sustrato es metal y al menos uno de dicho sustrato adicional es elastómero.

Descripción detallada

5 Una composición acuosa es aquella que contiene agua y otros ingredientes. En una composición acuosa, los ingredientes distintos del agua se disuelven o se dispersan en el agua, o bien una combinación de ambas. Se puede disolver o dispersar en agua un ingrediente específico distinto del agua, o una combinación de ambas. Si están presentes dos o más ingredientes distintos del agua, puede darse cualquier combinación de ingredientes disueltos o ingredientes dispersados, o una combinación de ambos. Por ejemplo, si se consideran cualesquiera dos
10 ingredientes distintos del agua, ambos ingredientes distintos del agua se pueden dispersar; o un ingrediente distinto del agua se puede disolver mientras que el otro ingrediente distinto del agua se puede dispersar; o un ingrediente distinto del agua se puede tanto disolver como dispersar, mientras que el otro ingrediente distinto del agua se puede disolver o dispersar, o tanto disolver como dispersar.

15 Un ingrediente que se dispersa en agua se presenta en forma de partículas discretas distribuidas en el agua. La distribución de partículas puede darse de cualquier forma, como, por ejemplo, una dispersión, una suspensión, una emulsión, un látex, o una combinación de los anteriores. Las partículas discretas pueden ser sólidas, líquidas, o una combinación de ambas. Independientemente, las partículas discretas pueden formar un coloide u otra forma de distribución.

20 En algunas realizaciones, la práctica de la presente invención implica poner en contacto una capa de una composición adhesiva con un sustrato de elastómero. El sustrato de elastómero utilizado en la práctica de la presente invención puede ser cualquiera de entre una amplia gama de materiales elásticos. Los elastómeros son bien conocidos en la técnica. Se puede encontrar una descripción en Textbook of Polymer Science, segunda edición, de F. W. Billmeyer Jr., Wiley-Interscience, 1971. Según lo describe Billmeyer, los elastómeros son materiales que se estiran bajo tensión hasta alcanzar una nueva longitud que es generalmente al menos 1,1 veces su longitud original, pudiendo alcanzar muchas veces su longitud original; exhiben una resistencia y una rigidez relativamente altas cuando se los estira; después de su deformación, tienden a recuperar sus formas originales con relativa rapidez, con una deformación permanente residual relativamente baja. Para los fines de la presente invención, aquellos materiales que exhiban la mayoría o todas estas características se considerarán "elastómeros".
25 Los elastómeros se pueden fabricar a partir de una amplia variedad de materiales, como por ejemplo caucho natural y caucho sintético. Los cauchos sintéticos incluyen, por ejemplo, polibutadieno, neopreno, caucho butílico, poliisopreno, cauchos nitrílicos, cauchos de estireno butadieno (también conocidos como SBR), cauchos con base de dieno de etileno y propileno (algunos de los cuales se denominan EPDM), y similares. Los elastómeros incluyen los elastómeros termoplásticos (también conocidos como elastoplásticos o cauchos procesables por fusión) y los elastómeros reticulados (también conocidos como vulcanizados). La presente invención se puede poner en práctica
30 para enlazar cualquier elastómero. Los elastómeros preferidos son los cauchos reticulados sintéticos o naturales; los más preferidos son los elastómeros reticulados fabricados usando caucho natural.

35 Las composiciones adhesivas de la presente invención se pueden emplear para enlazar elastómeros a cualquiera de una amplia gama de materiales útiles, que incluyen por ejemplo otros elastómeros, materiales no elastoméricos, pero flexibles, tales como telas o películas, y materiales rígidos tales como plásticos, plásticos técnicos, madera y metal. Algunas composiciones de la presente invención funcionan bien para enlazar los elastómeros a metal.
40

La práctica de la presente invención implica el uso de polímero de olefina. Los polímeros de olefina, también denominados poliolefinas, incluyen polímeros basados en moléculas monoméricas que son hidrocarburos alifáticos no saturados que contienen un enlace doble por molécula. Ejemplos de tales polímeros de olefina son polietileno, polipropileno, poliisobuteno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, y sus distintos copolímeros. También se incluyen
45 en la clase de polímeros de olefina aquellos polímeros con base de caucho natural y los polímeros con base de caucho sintético, como por ejemplo poliisopreno, polibutadieno, polímeros de aductos de butadieno y dienos cíclicos conjugados; copolímeros de butadieno y estireno; copolímeros de etileno, propileno, y dienos; copolímeros de acrilonitrilo y butadieno; y sus distintos copolímeros. También se incluyen en la clase de polímeros de olefina los polímeros anteriormente descritos que también incluyen uno o más monómeros funcionales multiplicados para
50 proporcionar la reticulación.

Los polímeros de olefina halogenados poseen estructuras iguales a las de las poliolefinas, excepto por que los átomos de halógeno reemplazan a uno o varios átomos de hidrógeno. Los halógenos pueden ser cloro, bromo, flúor, o una mezcla de estos. Los halógenos preferibles son cloro, bromo y sus mezclas. La cantidad de halógenos no parece ser crítica, y puede variar desde el 3 al 70 por ciento en peso del polímero.

55 Un polímero de olefina sustituido con bromo es un polímero de olefina halogenado en el cual al menos un halógeno es bromo. Un polímero de olefina sustituido con bromo puede o no no contener átomos de halógenos distintos del bromo. Un polímero de olefina sustituido con bromo se conoce aquí como "polímero (a)".

En algunas realizaciones se emplea un polímero de olefina con bromo sustituido que es un polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos. Un polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos es un polímero de olefina con bromo sustituido que contiene, además de átomo(s) de bromo, al menos un átomo de halógeno que no sea bromo.

5 En algunas realizaciones se utiliza un polímero (a) que tiene cloro y bromo. Independientemente, en algunas realizaciones se emplea un polímero (a) que es un polímero de polidieno sustituido (es decir un polímero que tiene la estructura de un polímero de polidieno en el cual dos o más tipos distintos de halógenos se sustituyen por átomos de hidrógeno). En algunas realizaciones, cada polímero (a) es un polímero de polidieno sustituido. Los polímeros de polidieno adecuados incluyen, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, y las mezclas de estos.
10 Algunos polímeros de polidieno adecuados no poseen unidades monoméricas que no sean residuos de moléculas de dieno. En algunas realizaciones, cada polímero (a) es un polímero de polidieno sustituido en el que no existen unidades monoméricas que no sean residuos de moléculas de dieno. Un polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos, por ejemplo, es el polidiclorobutadieno bromado ("BPDCD", por sus siglas en inglés).

15 En algunas realizaciones, se emplea al menos un polímero (a) que no tiene sustituyente en la poliolefina seleccionado entre nitrilo, carboxilo, éster carboxilado, éter, peroxiéster, o una combinación de los anteriores. En algunas realizaciones, cada polímero (a) no tiene sustituyente en la poliolefina seleccionado entre nitrilo, carboxilo, éster carboxilado, éter, peroxiéster, o una combinación de los anteriores. En algunas realizaciones se emplea al menos un polímero (a) que no tiene sustituyente distinto del halógeno en la poliolefina. En algunas realizaciones, cada polímero (a) no tiene sustituyente distinto del halógeno en la poliolefina.

20 Los polímeros de olefina halosulfonados son polímeros que presentan la estructura de los polímeros de olefina en los que algunos átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de halógeno y donde otros átomos de hidrógeno son reemplazados por grupos de haluro de sulfonilo, que poseen la fórmula química SO_2X , donde X es un átomo de halógeno. Un polímero de olefina halosulfonado se conoce aquí como "polímero (b)". Los halógenos en los grupos de haluro de sulfonilo pueden ser cloro, bromo, flúor, o una mezcla de estos. En algunas realizaciones, los halógenos en los grupos de haluro de sulfonilo son cloro, bromo, o una mezcla de estos. En algunas realizaciones, el halógeno en los grupos de haluro de sulfonilo es cloro. En algunas realizaciones, cada halógeno en cada grupo de haluro de sulfonilo de cada polímero (b) es cloro o bromo. En algunas realizaciones, cada halógeno en cada grupo de haluro de sulfonilo de cada polímero (b) es cloro.

30 Independientemente, en algunas realizaciones se emplea un polímero (b) que es un polímero de EP sustituido (es decir, un polímero con la estructura de un polímero de EP en el cual grupos de haluro de sulfonilo sustituyen a algunos átomos de hidrógeno). Un polímero de EP es un polímero con 50 % en moles o más de sus unidades monoméricas seleccionadas entre etileno o propileno, o una mezcla de ambos. En algunas realizaciones, cada polímero (b) es un polímero de EP sustituido. Algunos polímeros de EP adecuados son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y propileno y uno o más monómeros diénicos, así como mezclas de los anteriores. Algunos polímeros de olefina halosulfonados adecuados incluyen, por ejemplo, polietileno clorosulfonado (CSPE, por sus siglas en inglés), polipropileno clorosulfonado, polietileno bromosulfonado, polipropileno bromosulfonado, y mezclas de los anteriores. En algunas realizaciones, cada polímero (b) se selecciona entre (CSPE), polipropileno clorosulfonado, polietileno bromosulfonado, polipropileno bromosulfonado, y mezclas de estos. En algunas realizaciones, cada polímero (b) es CSPE.

40 En algunas realizaciones, se emplea al menos un polímero (b) que no tiene sustituyente en la poliolefina seleccionado entre nitrilo, carboxilo, éster carboxilado, éter, peroxiéster, o una combinación de los anteriores. En algunas realizaciones, cada polímero (b) no tiene sustituyente en la poliolefina seleccionado entre nitrilo, carboxilo, éster carboxilado, éter, peroxiéster, o una combinación de los anteriores. En algunas realizaciones se emplea al menos un polímero (b) que no tiene sustituyente en la poliolefina distinto del halógeno y el grupo halosulfonilo. En algunas realizaciones, cada polímero (b) no tiene sustituyente en la poliolefina distintos del halógeno y el grupo halosulfonilo.

En algunas realizaciones no hay presente una cantidad significativa de ninguna poliolefina halogenada que no sea un polímero (a) ni un polímero (b). En algunas realizaciones no hay presente una poliolefina halogenada que no sea un polímero (a) ni un polímero (b).

50 Según se emplea en el presente documento, una "cantidad significativa" de un ingrediente es una cantidad que produce un efecto en el rendimiento de la composición. En algunas realizaciones, un ingrediente que es un polímero o una resina se considera presente en una cantidad significativa si la relación entre el peso seco de dicho ingrediente y la suma de los pesos secos del polímero (a) y el polímero (b) es de 0,005 o inferior.

55 Cada polímero (a) y cada polímero (b), de forma independiente entre sí, pueden fabricarse con cualquier método. Se conocen una variedad de métodos en la técnica. Por ejemplo, los átomos de halógeno y/o los grupos de haluro de sulfonilo pueden estar presentes en un monómero antes de la polimerización; pueden colocarse en el polímero después de la polimerización, o pueden emplearse ambos métodos.

En la práctica de la presente invención, el polímero (a) y el polímero (b), de forma independiente entre sí, pueden prepararse mediante cualquiera de una variedad de métodos conocidos en la técnica. El método de preparación no resulta crítico para la presente invención. El polímero (a) o el polímero (b) se pueden fabricar en forma acuosa o en otra forma conveniente para luego convertirlo a la forma acuosa. En algunas realizaciones se fabrica un polímero (a) o un polímero (b) por polimerización en emulsión acuosa de uno o más monómeros etilénicamente insaturados; el polímero resultante puede estabilizarse, por ejemplo, con alcohol polivinílico, con uno o más tensioactivos no poliméricos, o con una combinación de estos.

En algunas realizaciones, el polímero (a), el polímero (b) o ambos se preparan como solución en un disolvente orgánico. En dichas realizaciones, el polímero (a), el polímero (b) o ambos pueden fabricarse por polimerización en solución y utilizarse en dicha solución, con una dilución posterior opcional, o se pueden fabricar por cualquier método, aislarse, y luego disolverse en disolvente orgánico según se desee. En las realizaciones en que el polímero (a), el polímero (b) o ambos se presentan en forma de solución en un disolvente orgánico, dicha solución, si se desea, puede convertirse posteriormente en un látex acuoso. Un método para convertir una solución orgánica de un polímero a látex es añadir tensioactivo y agua a la solución con alta cizalla con el fin de emulsificar el polímero y luego extraer el disolvente.

En algunas realizaciones, al menos un polímero (a) se polimeriza por métodos distintos a la polimerización en emulsión acuosa. En algunas realizaciones, cada polímero (a) que se encuentra presente en la composición adhesiva se polimeriza por métodos distintos a la polimerización en emulsión acuosa. Independientemente, en algunas realizaciones, al menos un polímero (b) se polimeriza por métodos distintos a la polimerización en emulsión acuosa. En algunas realizaciones, cada polímero (b) que se encuentra presente en la composición adhesiva se polimeriza por métodos distintos a la polimerización en emulsión acuosa.

En algunas realizaciones, la composición acuosa contiene partículas poliméricas discretas dispersadas en agua, y al menos algunas de dichas partículas contienen tanto polímero (a) como polímero (b). En algunas realizaciones, la cantidad de polímero (a) contenida en las partículas que contienen tanto al polímero (a) como al polímero (b) es, por peso seco basado en el peso seco total del polímero (a), 10% o más, 20% o más, o 50% o más.

En algunas realizaciones, la composición acuosa contiene partículas poliméricas discretas dispersadas en agua, y al menos algunas de dichas partículas contienen los tres, polímero (a), polímero (b) y compatibilizador.

En algunas realizaciones, la relación entre el peso seco del polímero (a) y el peso seco del polímero (b) es 0,5 o superior; o 1 o superior; o 2 o superior; o 3 o superior. De forma independiente, en algunas realizaciones, la relación entre el peso seco del polímero (a) y el peso seco del polímero (b) es 10 o inferior; o 8 o inferior; o 6 o inferior; o 5 o inferior.

La práctica de la presente invención implica el uso de uno o más compatibilizadores, donde el compatibilizador es una o más resinas epoxi. En algunas realizaciones, se emplea uno o varios compatibilizadores que son insolubles en agua. Un compuesto es insoluble en agua si menos de 1 gramo de dicho compuesto se disuelve en 100 gramos de agua a 25°C. En algunas realizaciones, se emplea al menos un compatibilizador que tiene una solubilidad en 100 gramos de agua a 25°C de 0,3 gramos o menos; 0,1 gramos o menos; o 0,03 gramos o menos. En algunas realizaciones, cada compatibilizador empleado es insoluble en agua.

Tal como se utiliza en el presente documento, la poliolefina clorada es una poliolefina halogenada en la que cada halógeno es cloro. Una poliolefina clorada adecuada es, por ejemplo, el polietileno clorado (CPE, por sus siglas en inglés).

De manera independiente, en algunas realizaciones se emplea al menos un compatibilizador que es "compatible con el disolvente" con el polímero (a), el polímero (b), o ambos. Dos materiales se indican en este documento como "compatibles con el disolvente" entre sí siempre que se pueda encontrar al menos un disolvente en el que cada uno de dichos dos materiales sea soluble a 25°C en la cantidad de 1 gramo o más de material por cada 100 gramos de disolvente. En algunas realizaciones se emplea al menos un compatibilizador que es compatible con el disolvente con ambos, polímero (a) y polímero (b). En algunas realizaciones se utiliza un disolvente en el que tanto el polímero (a), el polímero (b) y el compatibilizador son, de forma individual, solubles en dicho disolvente a 25°C en la cantidad de 1 gramo o más de material por cada 100 gramos de disolvente.

La relación entre el peso seco del compatibilizador y la suma de los pesos secos del polímero (a) y el polímero (b) es 0,1 o superior; o 0,15 o superior; o 0,2 o superior, y en algunas realizaciones, la relación entre el peso seco del compatibilizador y la suma de los pesos secos del polímero (a) y el polímero (b) también es 0,5 o inferior; o 0,4 o inferior; o 0,3 o inferior.

El compatibilizador es una o más resinas epoxi. En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no incluye ninguna cantidad significativa (como se ha definido anteriormente) de resina fenólica. En algunas realizaciones, la composición no incluye ninguna resina fenólica. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición de la presente invención no incluye ninguna cantidad significativa de poliolefina clorada. En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no incluye ninguna poliolefina clorada.

Entre las realizaciones en las que el compatibilizador incluye al menos una resina fenólica, las resinas fenólicas adecuadas incluyen, por ejemplo, las resinas fenólicas tipo resorcinol, resinas fenólicas tipo novalac, y mezclas de ambas.

5 Las composiciones adecuadas de resina epoxi incluyen, por ejemplo, epoxi fenol-novolac, epoxi cresol-novolac, éteres diglicídicos de bisfenol A, resinas de triglicidil isocianurato, N,N,N,N- tetraglicidil-4,4-diaminodifenilmetano, resinas similares y sus mezclas. En algunas realizaciones, el compatibilizador incluye una o más resinas epoxi cresol-novolac.

10 Independientemente del tipo de composición de resina epoxi, la resina epoxi puede caracterizarse de forma útil por su peso molecular. Algunas resinas epoxi adecuadas, por ejemplo, tienen un peso molecular de 200 o superior; o 500 o superior; o 750 o superior; o 1000 o superior. De forma independiente, algunas resinas epoxi adecuadas tienen, por ejemplo, un peso molecular de 5000 o inferior; o 2500 o inferior; o 2000 o inferior; o 1500 o inferior.

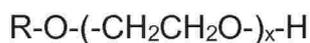
15 Independientemente del tipo de resina epoxi, la resina epoxi puede caracterizarse de forma útil por su valor epoxi. Algunas resinas epoxi adecuadas tienen, por ejemplo, un valor epoxi en equivalentes por kilogramo, de 1 o superior; o 2 o superior; o 3 o superior; o 4 o superior. Independientemente, las resinas epoxi adecuadas tienen, por ejemplo, un valor epoxi en equivalentes por kilogramo, de 8 o inferior; o 7 o inferior; o 6 o inferior.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más ingredientes adicionales. La cantidad de cada uno de dichos ingredientes se caracteriza por el PHR, que se define aquí como 100 veces la relación entre el peso seco de dicho ingrediente y la suma de los pesos secos del polímero (a), el polímero (b) y el compatibilizador.

20 En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más tensioactivos poliméricos. Un tensioactivo polimérico adecuado es, por ejemplo, el alcohol polivinílico (PVOH). Entre las realizaciones en las que se utiliza tensioactivo polimérico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo polimérico son, por ejemplo, 1 PHR o más; o 2 PHR o más. Independientemente, entre las realizaciones en las que se utiliza tensioactivo polimérico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo polimérico son, por ejemplo, 10 PHR o menos; o 8 PHR o menos; o 6 PHR o menos; o 5 PHR o menos.

25 En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más estabilizadores coloidales. Algunos estabilizadores coloidales adecuados son, por ejemplo, los compuestos de celulosa, que incluyen, por ejemplo, la hidroxietil celulosa. Entre las realizaciones en las que se utiliza estabilizador coloidal, algunas cantidades de estabilizador coloidal son, por ejemplo, 0,1 PHR o más; o 0,2 PHR o más; o 0,3 PHR o más. Independientemente, entre las realizaciones en las que se utiliza estabilizador coloidal, algunas cantidades adecuadas de estabilizador coloidal son, por ejemplo, 1 PHR o menos; o 0,8 PHR o menos; o 0,6 PHR o menos.

30 En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más tensioactivos no iónicos. Algunos tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los alcoxilatos, los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, y las mezclas de estos. Entre los alcoxilatos adecuados se encuentran, por ejemplo, los etoxilatos, que poseen la estructura



35 en la que R es un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo aromático con sustitución alifática, un grupo alifático con sustitución aromática o una mezcla de los anteriores; y x es de 5 a 200. En algunas realizaciones, R es benceno con sustitución alquímica, con la estructura R1-R2-, donde R1 es un grupo alquilo lineal y R2 es un anillo aromático. Un tensioactivo no iónico adecuado es el etoxilato de nonilfenol.

Entre las realizaciones en que se emplea tensioactivo no iónico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo no iónico son, por ejemplo, 3 PHR o más; o 5 PHR o más; o 8 PHR o más. De forma independiente, entre las realizaciones en que se emplea tensioactivo no iónico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo no iónico son, por ejemplo, 30 PHR o menos; o 20 PHR o menos; o 15 PHR o menos.

45 En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más tensioactivos aniónicos. Entre las realizaciones en que se emplea tensioactivo aniónico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo aniónico son, por ejemplo, 3 PHR o más; o 5 PHR o más; o 8 PHR o más. Independientemente, entre las realizaciones que emplean tensioactivo aniónico, algunas cantidades adecuadas de tensioactivo aniónico son, por ejemplo, 30 PHR o menos; o 20 PHR o menos; o 15 PHR o menos.

50 En algunas realizaciones, la cantidad de tensioactivo aniónico en la composición de la presente invención es 0,1 PHR o menos; o 0,01 PHR o menos. En algunas realizaciones no hay tensioactivo aniónico presente.

55 En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más compuestos polinitrosos o precursores polinitrosos o una mezcla de estos. Un compuesto polinitroso es un hidrocarburo aromático que contiene al menos dos grupos nitrosos unidos directamente a átomos nucleares de carbono no adyacentes. Por átomo de carbono "nuclear" se entiende un átomo de carbono que forma parte de un anillo aromático. Los

compuestos aromáticos adecuados pueden tener de 1 a 3 núcleos aromáticos, incluidos los núcleos aromáticos fusionados. Los compuestos polinitrosos adecuados pueden tener de 2 a 6 grupos nitrosos unidos directamente a átomos nucleares de carbono no adyacentes. Dentro de la clase de los compuestos polinitrosos también se incluyen los compuestos polinitrosos sustituidos, en los que uno o más átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono nuclear son reemplazados por grupos sustituyentes orgánicos o inorgánicos, tales como por ejemplo alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, arilamino, arilnitroso, amino, y halógeno. En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más compuestos polinitrosos con 2 grupos nitrosos.

En algunas realizaciones, se emplea uno o más compuestos polinitrosos con la fórmula química $Rm-Ar-(NO)_2$, donde Ar es fenileno o naftaleno; R es un radical orgánico monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo amino o un halógeno; y m es 0, 1, 2, 3, o 4. Si m es superior a 1, los grupos m R pueden ser iguales o distintos entre sí. En algunas realizaciones, R es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, arilamino, o alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono; o R es, en algunas realizaciones, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono. Independientemente, en algunas realizaciones, el valor de m es cero.

Algunos ejemplos de compuestos polinitrosos adecuados son m-dinitrosobenceno; p- dinitrosobenceno; m-dinitroso-naftaleno; p-dinitroso-naftaleno; 2,5-dinitroso-p-cimeno; 2-metil-1,4-dinitrosobenceno; 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrosobenceno; 2-fluoro-1,4-dinitrosobenceno; 2-metoxi-1,3-dinitrosobenceno; 2-bencil-1,4-dinitrosobenceno; 2-ciclohexil-1,4,-dinitrosobenceno, y sus mezclas. En algunas realizaciones se emplean uno o más compuestos polinitrosos que se seleccionan entre dinitrosobencenos, dinitrosobencenos sustituidos, dinitroso-naftalenos, dinitroso-naftalenos sustituidos, y sus mezclas.

También se encuentran incluidos en la clase de compuestos polinitrosos los compuestos como los descritos anteriormente que existen en forma polimérica (aquí denominados "compuestos polinitrosos poliméricos"), tal como se describe en Czerwinski, Patente de EE.UU. 4.308.365, y Hargis et. al., Patente de EE.UU. 5.478.654. En algunas realizaciones, se emplean uno o más compuestos polinitrosos seleccionados entre la forma polimérica del p-dinitrosobenceno, la forma polimérica del 1,4- dinitroso-naftaleno, y las mezclas de estos. En algunas realizaciones se emplea la forma polimérica del 1,4-dinitrosobenceno.

Un precursor polinitroso es un compuesto capaz de sufrir una reacción química, produciendo al menos un compuesto polinitroso. Algunos precursores polinitrosos adecuados son, por ejemplo, los compuestos que poseen la estructura de compuestos que podrían fabricarse mediante la reducción de cualquiera de los compuestos polinitrosos descritos anteriormente en el presente documento. Algunos precursores adecuados son, por ejemplo, p-quinona dioximas sustituidas, p-quinona dioxima, y las mezclas de estas.

En algunas realizaciones en las que una composición de la presente invención contiene un compuesto polinitroso, un precursor polinitroso, o una mezcla de ambos, la cantidad de compuesto polinitroso, precursor polinitroso, o la mezcla de ambos puede ser, por ejemplo, 0,5 PHR o más; o 1 PHR o más; o 1,5 PHR o más. Independientemente, en algunas realizaciones, la cantidad de compuesto polinitroso, precursor polinitroso, o la mezcla de ambos puede ser, por ejemplo, 40 PHR o menos; o 15 PHR o menos; o 10 PHR o menos; o 5 PHR o menos; o 2,5 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más pigmentos anticorrosivos. Algunos pigmentos anticorrosivos adecuados son, por ejemplo, óxido de plomo, óxido de zinc, óxido de zinc modificado con molibdato, otros pigmentos, y mezclas de estos. En algunas realizaciones no se utiliza ningún pigmento anticorrosivo. En aquellas realizaciones donde hay un pigmento anticorrosivo presente, la cantidad de pigmento anticorrosivo puede ser, por ejemplo, 2 PHR o más; o 5 PHR o más; o 8 PHR o más. De forma independiente, en aquellas realizaciones donde hay un pigmento anticorrosivo presente, la cantidad de pigmento anticorrosivo puede ser, por ejemplo, 20 PHR o menos; o 15 PHR o menos; o 12 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene arcilla. En algunas realizaciones no se utiliza arcilla. En las realizaciones donde hay arcilla presente, la cantidad de arcilla puede ser, por ejemplo, 2 PHR o más; o 5 PHR o más; o 8 PHR o más. Independientemente, en las realizaciones donde hay arcilla presente, la cantidad de arcilla puede ser, por ejemplo, 20 PHR o menos; o 15 PHR o menos; o 12 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene negro de carbón. En algunas realizaciones no se utiliza negro de carbón. En las realizaciones donde hay negro de carbón presente, la cantidad de negro de carbón puede ser, por ejemplo, 2 PHR o más; o 5 PHR o más; o 8 PHR o más. Independientemente, en las realizaciones donde hay negro de carbón presente, la cantidad de negro de carbón puede ser, por ejemplo, 20 PHR o menos; o 15 PHR o menos; o 12 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene dióxido de manganeso. En algunas realizaciones no se utiliza dióxido de manganeso. En aquellas realizaciones donde hay dióxido de manganeso presente, la cantidad de dióxido de manganeso puede ser, por ejemplo, 5 PHR o más; o 10 PHR o más; o 20 PHR o más. Independientemente, en las realizaciones donde hay dióxido de manganeso presente, la cantidad de dióxido de manganeso puede ser, por ejemplo, 60 PHR o menos; o 30 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene uno o más dispersantes. Los dispersantes, tal como se emplean en el presente documento, incluyen, por ejemplo, tensioactivos poliméricos, estabilizadores coloidales poliméricos, dispersantes normalmente utilizados para la dispersión de pigmentos minerales, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, y mezclas de estos. En algunas realizaciones no se utiliza ningún dispersante. En algunas realizaciones en que se emplea uno o más dispersantes, la cantidad de dispersante puede ser, por ejemplo, 0,5 PHR o más; o 1,0 PHR o más; o 1,5 PHR o más. Independientemente, en algunas realizaciones en que se emplea uno o más dispersantes, la cantidad de dispersante puede ser, por ejemplo, 10 PHR o menos; o 5 PHR o menos; o 2,5 PHR o menos.

En algunas realizaciones, una composición de la presente invención contiene una o más aminas. En algunas realizaciones que emplean una o más aminas, la cantidad de amina puede ser, por ejemplo, 0,1 PHR o más; 0,2 PHR o más; o 0,5 PHR o más. Independientemente, en algunas realizaciones que emplean una o más aminas, la cantidad de amina puede ser, por ejemplo, 4 PHR o menos; o 3 PHR o menos; o 2 PHR o menos.

La composición adhesiva acuosa de la presente invención se puede preparar por cualquier método. Algunos métodos adecuados implican, por ejemplo, el uso de una solución en disolvente orgánico. Esto significa que se puede preparar una solución en disolvente orgánico que contenga uno, dos o tres cualesquiera de al menos un polímero (a), al menos un polímero (b), y al menos un compatibilizador. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico no es miscible con agua. Independientemente, en algunas realizaciones se emplea un disolvente con un punto de ebullición inferior a 100 °C. Algunos disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, los compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos que son líquidos a 25 °C; incluyendo, por ejemplo, los compuestos aromáticos de alquilo tales como, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno.

En algunas realizaciones que emplean una solución en disolvente orgánico de uno o más entre polímero (a), polímero (b) y compatibilizador, dicha solución se convierte en un látex mediante un proceso de emulsificación. En dichos procesos, por ejemplo, se puede añadir uno o más de los siguientes a la solución, generalmente mientras se mantiene una alta velocidad de cizalla: al menos un tensioactivo polimérico, al menos un estabilizador coloidal, al menos un tensioactivo no iónico, al menos un tensioactivo aniónico, o cualquier combinación de los anteriores. En algunos procesos de emulsificación, por ejemplo, se puede añadir agua posteriormente, generalmente mientras se mantiene una alta velocidad de cizalla. En algunos procesos, por ejemplo, se añade agua lentamente mientras se mantiene una alta velocidad de cizalla; a bajos niveles de agua, la solución se convierte en una emulsión de agua en aceite, que en un contenido lo suficientemente alto de agua se convierte en una emulsión de aceite en agua. En una emulsión de aceite en agua se puede, por ejemplo, extraer después el disolvente orgánico, por ejemplo, mediante arrastre a vacío. Cuando se extrae de este modo el disolvente orgánico, en algunas realizaciones, la cantidad de disolvente residual es, por peso de disolvente basado en el peso total de la emulsión, 2 % o menos, o 1 % o menos, o 0,5 % o menos. El resultado de dicho proceso tiene partículas discretas dispersadas en agua; algunas de dichas partículas contienen uno o más de polímero (a), polímero (b), compatibilizador, o una mezcla de los anteriores. Una dispersión que contiene partículas discretas de al menos un polímero dispersado en agua se conoce aquí como látex.

Por lo general se aplica una alta cizalla a una composición mediante el uso de un dispositivo que imparte una cizalla más alta que la que imparte un dispositivo mezclador habitual. Los dispositivos que imparten una alta cizalla se conocen comúnmente, por ejemplo, como emulsificadores u homogeneizadores. Algunos ejemplos ilustrativos de dichos dispositivos son la unidad mezcladora emulsificadora de Ross, el dispersador de Cowles, cualquier sistema rotor estator en línea, y cualquier otro equipo diseñado para la aplicación mecánica de altas velocidades de cizalla en un sistema de agua/disolvente.

Cuando se extrae el disolvente orgánico de un látex, se puede usar cualquier método de extracción. Algunos ejemplos de dispositivos que se pueden usar para realizar dicha extracción incluyen un recipiente de arrastre con unidad rompedora de espuma, un evaporador de película delgada, o cualquier otro equipo diseñado para extraer el disolvente de la emulsión terminada.

En algunas realizaciones, la composición adhesiva acuosa se prepara suministrando un látex, por ejemplo, utilizando los métodos anteriormente descritos en el presente documento. Por ejemplo, dicho látex puede ser un "látex ABC", que se define aquí como un látex que contiene al menos un polímero (a), al menos un polímero (b) y al menos un compatibilizador.

En algunas realizaciones que incluyen un látex ABC, por ejemplo, el látex ABC se puede mezclar con uno o más compuestos mejoradores de la dispersión (aquí definidos como tensioactivos poliméricos, estabilizadores coloidales, tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos), además de cualesquiera compuestos mejoradores de la dispersión que ya se hubieran añadido al látex ABC durante el proceso formación del látex ABC. En las realizaciones en que se añada uno o más compuestos mejoradores de la dispersión al látex ABC después de la formación del látex ABC, la relación entre el peso seco de todos los compuestos mejoradores de la dispersión añadidos al látex ABC después de la formación del látex ABC y el peso seco de todos los compuestos mejoradores de la dispersión añadidos al látex ABC durante la formación del látex ABC puede ser, por ejemplo, cero; 0,02 o superior; o 0,05 o superior; o 0,2 o superior; o 0,1 o superior. De forma independiente, la relación entre el peso seco de todos los compuestos mejoradores de la dispersión añadidos al látex ABC después de la formación del

látex ABC y el peso seco de todos los compuestos mejoradores de la dispersión añadidos al látex ABC durante la formación del látex ABC puede ser, por ejemplo, 2 o inferior; o 1 o inferior; o 0,5 o inferior; o 0,25 o inferior. De forma independiente, formar la composición de la presente invención puede, por ejemplo, implica la mezcla de un látex ABC con uno o más de los siguientes: uno o más compuestos polinitrosos, uno o más pigmentos anticorrosivos, arcilla, negro de carbón, dióxido de manganeso, amina, o cualquier mezcla de todos o algunos de los anteriores.

En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no contiene una cantidad significativa (tal como se ha definido anteriormente en el presente documento) de ningún poliisocianato. Un poliisocianato es un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato. En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no contiene una cantidad significativa de ningún compuesto de isocianato. En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no contiene ningún poliisocianato. En algunas realizaciones, la composición de la presente invención no contiene ningún compuesto de isocianato.

En algunas realizaciones, la composición adhesiva acuosa de la presente invención se usa para enlazar dos o más sustratos entre sí. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de la composición adhesiva acuosa a un primer sustrato. En algunas realizaciones, la capa de composición adhesiva puede secarse, de forma opcional, antes de que la capa de composición adhesiva se ponga en contacto con cualquier sustrato adicional. En algunas realizaciones, al menos un sustrato adicional se pone en contacto con la capa de composición adhesiva.

En algunas realizaciones, se utiliza un primer sustrato que es un metal. Un metal adecuado es el acero. En algunas de dichas realizaciones se aplica una capa de composición adhesiva acuosa al metal y luego se seca, opcionalmente a una temperatura por encima de los 25°C. En algunas realizaciones, luego se aplica una capa de formulación de caucho no curado (incluye caucho verde, sustancias químicas reticulantes, y, de forma opcional, otros ingredientes) a la capa de composición adhesiva (opcionalmente secada). El artículo que se forma de este modo, en algunas realizaciones, luego se calienta por encima de los 125°C para curar la formulación de caucho.

En algunas realizaciones, se aplica una capa de composición adhesiva acuosa a un sustrato metálico, y se seca. Entre dichas realizaciones, se puede o no aplicar un imprimador al metal y secarlo, y luego se aplica la capa adhesiva acuosa de la presente invención a la capa de imprimador. Independientemente de si se usa o no un imprimador, en algunas realizaciones que incluyen un sustrato metálico, el sustrato metálico y la composición adhesiva secada son precocidos (es decir, calentados a la temperatura adecuada para curar una formulación de caucho en particular). Luego, una vez que el sustrato metálico y la composición adhesiva secada se mantienen a dicha temperatura durante un tiempo, se aplica una capa de esa formulación de caucho no curado en particular a la capa de formulación adhesiva secada, y el artículo que se forma de este modo se mantiene a dicha temperatura durante un tiempo suficiente como para curar la formulación de caucho.

Se deberá entender, a los fines de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, que el rango y los límites de relación aquí indicados se pueden combinar. Por ejemplo, si se mencionan rangos de 60 a 120 y de 80 a 110 para un parámetro en particular, se entenderá que también se contemplan los rangos de 60 a 110 y de 80 a 120. Como ejemplo adicional e independiente, si un parámetro en particular indica que tiene un valor mínimo adecuado de 1, 2, y 3, y si se indica que ese parámetro tiene un valor máximo adecuado de 9 y 10, entonces se contemplan todos los rangos siguientes: 1 a 9, 1 a 10, 2 a 9, 2 a 10, 3 a 9, y 3 a 10.

Ejemplos

Ejemplo 1: Látex

Ingredientes utilizados para fabricar látex:

		Látex 1A	Látex 18-C
Ingrediente	Fabricante y marca	Cantidad	Cantidad
Alcohol polivinílico (PVOH) CAS#25213-24-5	Celanese - Celvol™ 540	0,5 %	0,5 %
Hidroxietil celulosa (HEC) CAS#9004-62-0	Dow Chemical Co. Cellosize™ QP-100-M	0,08 %	0,08 %
Nonil fenol etoxilado (ENP) CAS#68649-55-8	Rhodia - Abex™ 100 y	0,55 %	0,55 %
	Abex" 120	1,25 %	1,25 %
Tensioactivo aniónico	Lanxess-Protowet™ D-75	0,17 %	0,17 %

ES 2 682 467 T3

		Látex 1A	Látex 18-C
Ingrediente	Fabricante y marca	Cantidad	Cantidad
BPDCD	Rohm and HAAS Company	10,9 %	cero
CSM (polietileno clorosulfonado)	Dupont – Hypalol™ 40	2,6 %	6,02 %
Resina EPOXI	Ciba-Giegy – Ardalite™ 1299	3,3 %	cero
Polietileno clorado (CPE)	Nippon Paper-Superchlon™ HE-1200	cero	9,06 %
Xileno	producto básico	23,9 %	23,9 %
Agua	producto básico	56,9 %	5,4 %

El látex polimérico se fabricó de la siguiente manera:

- a. Se cargó BPDCD (solución al 40 % por peso en Xileno) en el recipiente para preparar una emulsión, y se inició el agitador.
- 5 b. Aplicando agitación, se añadió polímero CSM sólido y polímero compatibilizador (en forma sólida o líquida, no en solución) y se mezclaron a temperatura ambiente hasta que se disolvieron todos los polímeros
- 10 c. Se incrementó la agitación al máximo para el equipo utilizado (si se empleó un mezclador de Cowles, se aplicó agitación por encima de las 3500 rpm; si se empleó un mezclador emulsificador o un rotor estator, se aplicó agitación por encima de las 5000 rpm; no se observaron efectos distintos con el uso de diferentes equipos). Se añadieron tensioactivos y materiales estabilizadores coloidales (los primeros 4 ingredientes en la lista anterior) a la solución polimérica, permitiendo que cualesquiera tensioactivos sólidos se disuelvan antes de proceder con el material siguiente.
- 15 d. Una vez que se cargaron todos los tensioactivos y la solución se volvió homogénea, se añadió agua lentamente a lo largo de 60-70 minutos. Una vez alcanzado el punto de inversión, se aumentó la velocidad de adición de agua. El punto de inversión es el punto en que la viscosidad de la emulsión ha alcanzado un máximo, con la consistencia de una pasta espesa, y al añadir más agua de forma rápida se reduce la viscosidad. Este es el punto en que la emulsión se transforma de una emulsión de agua en aceite a una emulsión de aceite en agua.
- 20 e. Una vez que se añadió toda el agua, el lote se transfirió a un recipiente de arrastre, y luego se calentó dicho lote a 70-80 °C.
- f. Una vez que el lote alcanzó la temperatura deseada, la presión en el recipiente se redujo para extraer el disolvente.

Nota: para la emulsión 1 B-C, se cargaron CSM y CPE al disolvente y se dejaron disolver, y el proceso continuó tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 2: Composiciones adhesivas

Porcentaje de peso seco					
Ingredientes	Proveedor	Ejemplo 2A	Ejemplo 2B	Ejemplo 2C-C	Ejemplo 2D-C
Látex 1A	Ejemplo 1	56,85	66,27	0	0
Látex 1 B-C	Ejemplo 1	0	0	56,85	66,27
Dinitrosobenceno polimérico	Producto básico	9,95	11,60	9,95	11,60
Negro de carbón - Raven™ H20	Columbian Chemical Company	5,69	6,63	5,69	6,63

Porcentaje de peso seco					
Ingredientes	Proveedor	Ejemplo 2A	Ejemplo 2B	Ejemplo 2C-C	Ejemplo 2D-C
Arcilla - Polyplate™ HMT	Huber	10,00	6,63	10,0	6,63
Molywhite 101	Dupont	5,69	6,63	5,69	6,63
Dispersantes*		1,93	2,15	1,93	2,15
Dispersante polimérico Starfactant™ 20	Cognis	0,85	0,99	0,85	0,99
Dispersante con base acrílica EFKA™ 4580	EFKA	0,85	0,99	0,85	0,99
Dispersante de lignosulfonato Marasperse™ CBOS-3	Lignotech	0,23	0,27	0,23	0,27
Dióxido de manganeso	Kerr McGee	25,00	0	25,00	0

Ejemplo 3: Ensayo de formulaciones adhesivas

5 Se ensayaron las formulaciones adhesivas usando el ensayo de tensión de botón (aquí indicada como "botón") (ASTM D-429A), el ensayo de pelado a 90 grados (aquí indicado como "pelado") (ASTM D-429B), y el ensayo de precocción (también conocido como ASTM D-429B). Para el ensayo de pelado a 90 grados y el ensayo de tensión de botón, se limpiaron y se granallaron las barras de acero, que luego se imprimaron con Robond™ TR-100 (Rohm and Haas Co.), luego se recubrieron con la formulación adhesiva en aerosol hasta un grosor de 0,0102 mm a 0,0152 mm (0,0004 pulgadas a 0,0006 pulgadas). La capa adhesiva se secó a 70 °C durante 10 minutos. Luego se aplicó una capa de caucho y se curó como se indica a continuación:

tipo de caucho	curado
azufre curado SBR ("R1 ")	20 minutos a 170 °C (338 °F)
alto contenido de azufre NR ("R2")	20 minutos a 170 °C (338 °F)
semi EV NR ("R3")	10 minutos a 160 °C (320 °F)

10

Los resultados de los ensayos fueron los siguientes:

Muestra de formulación adhesiva N.º					
capa de caucho	Ensayo	2A	2C-C	2B	2D-C
R1	pelado, en kgf/mm	2,16	0,10	1,98	0,66
	(lbf/pulg)	(121)	(5,9)	(111)	(37)
R1	precocido, kgf/mm	0,86	0,82	0,75	0,71
	(lbf/pulg)	(48)	(46)	(42)	(40)
R1	botón, en MPa	9,06	1,23	9,20	4,61
	(psi)	(1314)	(178)	(1334)	(668)
R2	pelado, en kgf/mm	2,29	0,50	1,57	0,50

ES 2 682 467 T3

Muestra de formulación adhesiva N.º					
capa de caucho	Ensayo	2A	2C-C	2B	2D-C
	(lbf/pulg)	(128)	(28)	(88)	(28)
R2	precocido, kgf/mm	1,84	0,93	1,79	0,39
	(lbf/pulg)	(103)	(52)	(100)	(22)
R2	botón, en MPa	9,62	3,54	10,37	4,93
	(psi)	(1395)	(513)	(1504)	(715)
R3	pelado, en kgf/mm	0,98	0,70	1,07	0,42
	(lbf/pulg)	(55)	(39)	(60)	(23,4)
R3	precocido, kgf/mm	0,12	0,52	0,12	0,16
	(lbf/pulg)	(7)	(29)	(7)	(9)
R3	botón en MPa	8,69	5,46	8,08	4,45
	(psi)	(1261)	(792)	(1172)	(645)

5 La muestra 2A y la muestra comparativa 2C-C son similares, excepto por que en la muestra comparativa 2C-C se empleó una emulsión típica de CSM y CPE que se encuentra en los adhesivos acuosos actualmente conocidos. Estas dos muestras contenían dióxido de manganeso. Cuando se comparan estas dos muestras, la 2A siempre obtiene mejores resultados de pelado y botón, y la 2A por lo general obtiene mejores resultados de precocción. Se advierte que la muestra 2A no se comparó con una muestra hipotética que contiene polímero (a), polímero (b) y ningún compatibilizador, porque dicha muestra hipotética no es viable para un uso normal debido a su estabilidad de almacenamiento deficiente. De este modo, la muestra 2A se compara con la muestra 2C-C, que contiene la emulsión típica de CSM y CPE conocida por su uso en adhesivos acuosos. La muestra 2C-C se contempla para representar la composición adhesiva más cercana a la muestra 2A entre las composiciones previamente conocidas que son viables para un uso normal. Los resultados revelan que la muestra 2A obtiene un mejor rendimiento, demostrando así que el polímero (a) y el polímero (b) se pueden combinar para ofrecer las ventajas de ambos, sin perder estabilidad de almacenamiento, tal como se muestra con mayor detalle a continuación.

10 De forma similar, la muestra 2B y la muestra comparativa 2D-C son similares excepto por que la muestra comparativa 2D-C contiene la emulsión típica de CSM y CPE conocida por su uso en adhesivos acuosos. Ambas muestras se prepararon sin dióxido de manganeso. La comparación entre la muestra 2B y la muestra 2D-C es el mismo tipo de comparación que se hizo entre las muestras 2A y 2C-C, tal como se describió anteriormente. Cuando se comparan estas dos muestras, la 2B siempre obtuvo mejores resultados de pelado y botón, y en general la 2B obtuvo mejores resultados de precocción.

20 **Ejemplo 4: Ensayo de vida útil**

La muestra 4A y la muestra comparativa 4B-C se sometieron a ensayos de estabilidad y se prepararon con los siguientes ingredientes. Los materiales fueron los mismos que los enumerados en el Ejemplo 1.

Porcentaje por peso seco:		
Ingrediente	Muestra 4A	Muestra 4B-C
BPDCD	56,6 %	70,6 %
CSM	13,5 %	16,3 %
Resina Epoxi	16,8 %	0%
PVOH	2,5 %	2,5 %
HEC	0,4 %	0,4 %

Porcentaje por peso seco:		
Ingrediente	Muestra 4A	Muestra 4B-C
Protowet™ D-75	1,0 %	1,0 %
ENP	9,2 %	9,2 %

Cada una de las muestras se utilizó para fabricar un látex mediante el procedimiento del Ejemplo 1. Después de extraer el disolvente, se filtró cada látex y se anotó la cantidad de coágulo en el filtro como un porcentaje en peso sobre la base del peso total del látex. Las cantidades de coágulo fueron las siguientes:

5 Látex 4A: menos de 5 %

Látex Comparativo 4B-C: 5 a 10 %.

10 Ambos látex se almacenaron a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C). Cada uno de los látex fue sometido a ensayos al momento de preparar las muestras, y luego en distintas ocasiones posteriores a dicha preparación. Se hizo una inspección visual de los látex para determinar si el látex permanecía continuo (esto es, si se habían formado coágulos) después de la mezcla, ya que la emulsión formará dos fases a lo largo del tiempo. Además, cada látex se sometió durante la inspección a una mezcla mecánica con un impulsor de flujo axial de 3,81 cm (1,5 pulgadas) de diámetro a 120 revoluciones por minuto, y se anotó si se acumularon coágulos sobre el mezclador o no. El látex se caracterizó como "ok" si no se acumuló ningún coágulo sobre el mezclador y el látex era homogéneo.

15 Los resultados fueron los siguientes:

Tiempo	Aspecto del látex 4A	Mezcla del látex 4A	Aspecto del látex 4B-C	Mezcla del látex 4B-C
0 días	continuo	no ensayado	continuo	no ensayado
30 días	continuo	no ensayado	continuo	Coágulo
60 días	continuo	ok	continuo	Coágulo
90 días	continuo	no ensayado	coágulo duro se asienta sobre el fondo	coágulo severo
180 días	continuo	ok		
360 días	continuo	ok		
540 días	continuo	ok		

El látex 4A permaneció continuo y también estable durante la mezcla realizada a lo largo del período de ensayo.

El látex comparativo 4B-C reveló coágulos en el mezclado a 30 y 60 días. A los 90 días, el látex comparativo 4B-C se volvió inutilizable y no pudo someterse a más ensayos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva acuosa que comprende
- (a) uno o más polímeros de olefina sustituidos con bromo,
 - (b) uno o más polímeros de olefina halosulfonados, y
 - (c) uno o más compatibilizadores seleccionados del grupo que consiste en resinas epoxi,
- estando caracterizada la composición por que la relación del peso seco de dicho compatibilizador (c) con la suma de los pesos secos de dicho polímero (a) y de dicho polímero (b) es 0,1 o superior.
2. La composición adhesiva de la reivindicación 1, donde dicha composición no contiene una cantidad efectiva de isocianato.
3. La composición adhesiva de la reivindicación 1, donde cada uno de dicho polímero de olefina sustituido con bromo en dicha composición es un polímero de dieno sustituido en el que no existen unidades monoméricas que no sean residuos de moléculas de dieno.
4. La composición adhesiva de la reivindicación 1, donde dicho polímero de olefina sustituido con bromo comprende al menos un polímero de olefina sustituido con halógenos mixtos.
5. La composición adhesiva de la reivindicación 1, donde dicho polímero de olefina halosulfonado comprende polietileno clorosulfonado.
6. Un método para enlazar sustratos, comprendiendo dicho método
- (i) aplicar una o más capas de la composición adhesiva de la reivindicación 1 a un primer sustrato, opcionalmente después de aplicar un imprimador a dicho primer sustrato,
 - (ii) secar dicha capa de composición adhesiva, y
 - (iii) poner en contacto al menos un sustrato adicional con dicha capa de composición adhesiva,
- donde uno o ambos de dicho primer sustrato y dicho sustrato adicional es un elastómero.
7. El método de la reivindicación 6, donde el primer sustrato es metal y al menos uno de dicho sustrato adicional es elastómero.
8. Un artículo formado con el método de la reivindicación 6.
9. El artículo de la reivindicación 8, donde dicho primer sustrato es metal y al menos uno de dicho sustrato adicional es elastómero.