



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 354**

51 Int. Cl.:
C09K 11/04 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03789065 .4**
86 Fecha de presentación : **21.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1587893**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54 Título: **Adhesivo de polimerización mate.**

30 Prioridad: **21.01.2003 DE 103 02 416**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **Evonik Röhm GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Blumenschein, Michael;**
Schütz, Carlo;
Dann, Xenia y
Sättler, Roland

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 294 354 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de polimerización mate.

5 **Objeto de la invención**

Por razones estéticas así como de diseño o luminotécnicas se emplean a menudo para muebles o edificios no lunas de vidrio transparentes, sino superficies de vidrio mate. El vidrio mate se fabrica por chorreado con arena, ataque químico o pegado con una hoja mateada.

10 También pueden matearse de manera apropiada materias plásticas transparentes. Un ejemplo de ello es el PMMA [poli(metacrilato de metilo)] mateado. El PMMA puede matearse de igual manera que el vidrio por trabajo mecánico o químico. Otro método es la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) entre lunas de vidrio mateadas. En el caso de la extrusión de composiciones de PMMA, es posible por adición de perlas dispersantes de la luz obtener
15 asimismo una impresión óptica mate. Por el enfriamiento de la masa fundida y la contracción en la superficie asociada a ello, las perlas dispersantes de la luz térmicamente estables producen una superficie estructurada mate.

La unión por pegado de productos mateados, particularmente productos a base de PMMA, ha podido realizarse hasta ahora solamente con adhesivos de polimerización.

20 Los adhesivos de polimerización basados en poli(metacrilato de metilo) son conocidos y se encuentran en el comercio (véanse p.ej. los documentos EP 548 740 o EP 675 184). En este caso se trata p.ej. de soluciones de poli(metacrilato de metilo) en metacrilato de metilo, un denominado jarabe, que se polimeriza por medio de un iniciador de polimerización. En cuanto al iniciador de polimerización se trata de un iniciador radical, p.ej. un iniciador UV, un
25 iniciador rédox o un iniciador radical activable térmicamente o por acción de la luz. El adhesivo puede incorporarse p.ej. en una ranura en V entre las partes a pegar, donde aquél se polimeriza y conduce a una unión particularmente sólida.

Disponibles comercialmente y por consiguiente analizables son sistemas adhesivos multicomponente (p.ej. ACRIFIX® 190, RÖHM GmbH & Co. KG, D-64293 Darmstadt), en los cuales el jarabe de poli(metacrilato de metilo)/metacrilato de metilo está presente separado del iniciador de polimerización, p.ej. una amina aromática y un peróxido de benzoílo. Para la elaboración se mezclan ambos componentes, preferiblemente desgasificados, a fin de
30 prevenir la formación de burbujas, y se introducen a continuación entre las partes a plegar, donde la mezcla reactiva se endurece para dar una unión adhesiva firme. Los sistemas adhesivos multicomponente pueden contener adicionalmente compuestos catalizadores tales como óxidos metálicos y/o compuestos retardantes de la reacción, como p.ej. derivados de ácido láctico, que en combinación con el iniciador de polimerización empleado influyen en la duración de la polimerización y la calidad de la unión adhesiva.

Adhesivos de polimerización de esta clase son apropiados para la unión adhesiva se piezas, que pueden estar
40 constituidas p.ej. por acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acetato-butirato de celulosa (CAB), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero estireno/ α -estireno (S/MS), poliéster insaturado (UP), o madera, pero particularmente para piezas de PMMA.

El pegado adhesivo de PMMA mateado con adhesivos de polimerización convencionales conduce a costuras adhesivas muy brillantes, dado que los adhesivos de polimerización endurecidos exhiben una superficie brillante. Debido
45 precisamente a ello se acentúan las zonas de junta, que el observador de los productos pegados no debe percibir.

Ensayos para mejorar la sensación óptica se describen en el documento JP 4.300.980. En dicho documento se añaden al adhesivo partículas de sílice de diámetro inferior a 100 nm, a fin de impartir al adhesivo endurecido una
50 impresión mate.

Objeto de la invención es especificar un adhesivo discreto ajustado al sustrato para el pegado de productos mateados.

55 Este objeto se consigue por la invención con las características de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos ventajosos de la invención se identifican en las reivindicaciones subordinadas.

De acuerdo con la invención se proporciona un adhesivo, que después del endurecimiento exhibe una superficie mate adaptada a la matidez de los productos mateados a pegar.

60 El adhesivo tiene como base un adhesivo de polimerización, preferiblemente un adhesivo basado en (met)acrilato. Adhesivos de este tipo pegan particularmente los materiales sintéticos termoplásticos.

Al adhesivo de polimerización se añaden dos clases diferentes de sílice como polvo disperso.

65 Por una parte se añade una sílice con una granulometría media de aprox. 1 μm hasta 10 μm , preferiblemente entre 4 y 6 ó 7 μm ; es imaginable también un campo de 1 a 8 ó 9 μm . Esta sílice sirve como agente de mateado, es decir que reduce el brillo de la superficie del adhesivo endurecido. Si se selecciona una granulometría que es claramente inferior a

ES 2 294 354 T3

1 μm , entonces no se llega al efecto de mateado deseado. La superficie aparece satinada y brillante. Adicionalmente, la composición adhesivo-jarabe se espesa fuertemente por el polvo de sílice altamente dispersado con una granulometría media inferior a 1 μm , lo cual dificulta la elaboración.

5 El agente de mateado no es, sin embargo suficiente por sí sólo para provocar una apariencia mate de la superficie. El agente de mateado por sí solo puede hacer que la superficie del adhesivo endurecido aparezca opaca.

Una superficie mateada exhibe siempre una cierta rugosidad superficial. Por ello se añade en segundo lugar una sílice con una granulometría media mayor que 10 μm hasta aprox. 200 μm . Esta sílice sirve como aportador de estructura.

Si se añade por sí solo el aportador de estructura al adhesivo, entonces no se obtiene el efecto de mateado deseado. La superficie del adhesivo endurecido aparece entonces estructurada y brillante como la seda.

15 La granulometría del aportador de estructura determina la rugosidad de la superficie del adhesivo endurecido. Ésta puede ajustarse a la rugosidad de las piezas sintéticas a pegar.

Sería deseable pegar planchas de plástico, que se forman por colada sobre vidrio atacado químicamente y por tanto exhiben de hecho una superficie mate que tiene sin embargo una pequeña rugosidad, de tal modo que se garantice preferiblemente una granulometría de 11 ó 12 hasta 20 μm , particularmente 14 hasta 18 μm para el aportador de estructura.

Por el contrario, si se pegan planchas de material plástico, que se han producido según el proceso de extrusión y a las cuales se añaden perlas dispersantes de la luz, que después de la extrusión y el secado aparecen en la superficie, se selecciona entonces una granulometría del aportador de estructura comprendida en el intervalo de 25 hasta 100 μm , particularmente 40 hasta 80 μm , de acuerdo con la rugosidad superficial determinada por las perlas dispersantes de la luz. Como regla aproximativa puede ser válido que la granulometría corresponda aproximadamente al doble de la rugosidad superficial media.

30 Si se selecciona la granulometría demasiado grande, por ejemplo claramente mayor que 200 μm , entonces la superficie del adhesivo endurecido ya no produce efecto alguno de mateado, sino simplemente un efecto de rugosidad.

El adhesivo correspondiente a la invención es incoloro y translúcido. El mismo es apropiado por tanto, para pegar toda clase de planchas, independientemente de su color. La costura del adhesivo se adapta en su color óptimamente al sustrato, es decir a las planchas de material plástico eventualmente pegadas.

Por razones de diseño es también posible colorear el adhesivo mediante adiciones apropiadas.

Adicionalmente, la sílice es inerte, se hincha y no forma espuma.

En el caso de la preparación del adhesivo, las adiciones individuales y cualesquiera otros componentes se mezclan unos con otros con agitación. El denominado jarabe del adhesivo a mezclar con agitación es por una parte viscoso. Por otra parte, el mismo es también tixotrópico debido a la adición de sílice. Ambas cosas implican que las burbujas del aire incorporadas con el agitador durante la mezcladura con agitación de los componentes ya no pueden desprenderse sin impedimento. Las burbujas de aire en la solución adhesiva deberían eliminarse nuevamente del jarabe antes del empleo del adhesivo, dado que en caso contrario tendrían como consecuencia una estructura irregular del adhesivo con espacios huecos y burbujas en la superficie de la costura adhesiva. Esto no sólo afectaría a la apariencia estética sino también a la resistencia del adhesivo. Por tanto, preferiblemente se añade al adhesivo un antiespumante y se mezcla con el jarabe. Esto hace que las burbujas que se forman asciendan con relativa rapidez a la superficie de la composición adhesivo-jarabe y se rompan en ella. La composición adhesivo-jarabe reposada al cabo de cierto tiempo está entonces exenta de burbujas.

En muchos casos se emplean antiespumantes para sistemas de barniz que contienen disolvente. Estos están basados por regla general en polímeros eliminadores de espuma y polisiloxanos. Sin embargo, son más apropiados copolímeros de alquívnil-éteres con derivados de alquívnil-éteres polares, como se reivindican en el documento EP 0 379 166. Para el adhesivo de polimerización correspondiente a la invención se emplean preferiblemente polímeros eliminadores de espuma disueltos en diisobutilcetona (93% en peso) y disolvente Stoddard (4% en peso), empleándose el disolvente Stoddard Nota P con menos de 0,1% en peso de benceno. Un antiespumante comercial apropiado de esta clase que se utiliza preferiblemente, es el antiespumante BYK 060N, vendido por la BYK-CHEMIE GmbH, Wesel, Alemania. Se añade entre 0,3 y 1% en peso de antiespumante. Preferiblemente se utiliza 0,8 a 1% en peso.

El empleo del antiespumante conduce a que las burbujas que se forman durante la mezcladura con agitación del jarabe migren rápidamente a la superficie del jarabe y se rompan en ella.

65 Ha dado buenos resultados emplear para el agente de mateado una sílice pirogénica. Una sílice precipitada como agente de mateado provoca un ligero amarilleo. Para el aportador de estructura puede emplearse no sólo una sílice precipitada sino también una sílice pirogénica. En caso de que se emplee para el aportador de estructura una sílice precipitada, ello conduce de hecho a un ligero amarilleo, pero el mismo es tan débil que puede tolerarse.

ES 2 294 354 T3

Todas las sílices sometidas a post-tratamiento se comportan también desfavorablemente. Las ceras incorporadas en la superficie colorean el adhesivo de amarillo durante el endurecimiento.

5 A fin de ajustar el adhesivo de polimerización más aún a la estructura superficial de los materiales a pegar, puede utilizarse una combinación de al menos dos aportadores de estructura con granulometrías diferentes.

10 Ha resultado ventajoso que el adhesivo de polimerización contenga 1-10% en peso de agente de mateado y 1-10% en peso de aportador de estructura, donde el agente de mateado y el aportador de estructura aportan juntos menos de 11% en peso al adhesivo de polimerización. Por encima del campo mencionado, la composición adhesivo-jarabe es en la mayoría de los casos demasiado viscosa. Por debajo del campo indicado, el efecto de mateado es demasiado pequeño por regla general. Preferiblemente, se añade 1 a 5% en peso tanto del agente de mateado como del aportador de estructura. Como caso ideal se ha comprobado una adición de 3% en peso para ambas sustancias.

15 El adhesivo de polimerización puede utilizarse particularmente para la producción de una unión adhesiva a partir de al menos un objeto mateado y un objeto distinto. El mismo es apropiado para el pegado de piezas, p.ej. que pueden estar constituidas por acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acetato-butirato de celulosa (CAB), poliestireno (PS), policarbonato (PC), polietilen-tereftalato glicol (PETG), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero estireno/ α -estireno (S/MS), poliéster insaturado (UP) o madera, pero particularmente para piezas de PMMA.

20 A continuación se ilustrará más detalladamente la invención con ayuda de ejemplos de realización.

Ejemplo de Realización 1°

25 Como primer ejemplo de realización se describe un adhesivo para planchas de PMMA, que se forman por colada sobre vidrio atacado químicamente y por tanto exhiben de hecho una superficie mateada pero con una pequeña rugosidad. Se empleó para el adhesivo la formulación siguiente. Los datos en porcentaje se refieren en todos los casos a % en peso.

30	52,19%	Metacrilato de metilo (monómero líquido)
	22,4%	Poli(metacrilato de metilo)
	0,01%	Estabilizador (4-metil-2,6-di-terc-butilfenol)
35	0,3%	Acelerador (N,N-bis(2-hidroxiopropil)-p-toluidin-dipropoxi-p-toluidina)
	3%	Reticulador (dimetacrilato de tetraetilenglicol)
	0,2%	Regulador (tioglicolato de 2-etilhexilo)
40	0,1%	Fotoprotector absorbente de la luz UV (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona)
	15%	Diluyente (metacrilato de metilo, monómero líquido) para el ajuste de una viscosidad apropiada
45	3%	Agente de mateado (sílice pirogénica con una granulometría media de 6-7 μm)
	3%	Aportador de estructura (sílice precipitada con una granulometría media de 14-18 μm)
50	0,8%	Antiespumante (basado en polisiloxano)

55 El reticulador favorece la reticulación de las cadenas de polimerización. El regulador amortigua la polimerización, de tal modo el peso molecular se mantiene dentro de un intervalo moderado. El fotoprotector absorbe la luz UV y conduce a un endurecimiento superficial ligeramente mejorado.

60 El estabilizador impide una polimerización prematura. Ésta debe tener lugar sólo en el momento de la transformación. Para ello se añade a la composición adhesivo-jarabe antes de la transformación un catalizador o endurecedor apropiado en una proporción de aproximadamente 3-6%, preferiblemente 3%, y se mezcla con ésta por agitación, hasta que ya no puede apreciarse estría alguna. Un catalizador convencional es una solución al 5% de peróxido de dibenzoilo en ftalato de diisobutilo.

65 La mezcla de reacción puede pesarse junta directamente en una vasija, y mezclarse a continuación. Para la dispersión del polvo de sílice es necesario un agitador dispersor, p. ej. con un disco disolvedor, que posee dientes tanto hacia arriba como hacia abajo. La mezcla de reacción se agita a aprox. 22°C durante 5-10 min con 6-8000 revoluciones/minuto.

ES 2 294 354 T3

Después de la adición del catalizador, el tiempo de endurecimiento o polimerización alcanza aproximadamente 50 a 55 minutos. La temperatura de reblandecimiento Vikat asciende a 78°C o 95°C cuando el adhesivo se ha atemperado después del endurecimiento durante 5 horas a 80°C. El contenido de monómero residual es 3,9% o 0,5% después de la atemperación.

5

El pegado a tope de las planchas de PMMA mencionadas exhibe una resistencia muy satisfactoria de la costura de pegado. En el ensayo de fatiga no se llega a la rotura de la costura de pegado, sino a la rotura de las planchas de plástico sintético pegadas (rotura del material).

10

La medida de la resistencia al cizallamiento por tracción basada en DIN 53283 de una capa adhesiva de 1,2 mm de espesor entre dos planchas de PMMA arrojó valores de hasta 40 MPa (Megapascal), por tanto claramente superiores al valor de 15 MPa exigido típicamente.

15

La medida del brillo para la determinación del mateado según DIN 67530 dio como resultado para las planchas de PMMA mateadas de este ejemplo de realización un valor de brillo de 0,3 bajo un ángulo de 20°. Para el adhesivo endurecido se obtuvo un valor de 0,2. El adhesivo sin incorporación del agente de mateado y del aportador de estructura exhibe un valor de brillo de 52. Por tanto se alcanzó una adaptación excelente del brillo de las planchas de PMMA pegadas.

20

La medida de la rugosidad según DIN 4768 en las superficies proporcionó para las planchas de PMMA mateadas de este ejemplo de realización una profundidad de rugosidad media de aprox. 13 μm . Para el adhesivo endurecido se obtuvo un valor de aprox. 8 μm . El adhesivo sin incorporación del agente de mateado y del aportador de estructura exhibe una profundidad de rugosidad de 0,15 μm . También a este respecto se obtuvo una adaptación excelente de las propiedades de las planchas de PMMA pegadas.

25

Las medidas cuantitativas descritas permiten una optimización de la formulación del adhesivo para la adaptación óptima posible al material a pegar.

Ejemplo de realización 2°

30

Como segundo ejemplo de realización se describe un adhesivo para planchas de PMMA, que se han obtenido en el proceso de extrusión y a las cuales se añaden perlas dispersantes de la luz. Las planchas de este tipo exhiben una mayor rugosidad superficial.

35

La formulación para el adhesivo corresponde a la del primer ejemplo de realización con la única diferencia de que como aportador de estructura se utiliza una sílice precipitada con una granulometría media de 70-100 μm .

40

Después de la adición del catalizador, el tiempo de endurecimiento o polimerización asciende a aproximadamente 45 minutos. La temperatura de reblandecimiento Vikat asciende a 77°C o 97°C cuando el adhesivo se ha atemperado después del endurecimiento durante 5 horas a 80°C. El contenido de monómero residual asciende a 4,8% o 0,7% después de la atemperación.

45

El pegado a tope de las planchas de PMMA mencionadas exhibe asimismo una resistencia muy satisfactoria de la costura de pegado. De nuevo, en el ensayo de fatiga no se llega a la rotura de la costura de pegado, sino a la rotura de las planchas de material plástico pegadas (rotura del material).

50

La medida de la resistencia al cizallamiento por tracción, basada en DIN 53283 de una capa de adhesivo de 1,2 mm de espesor entre 2 planchas de PMMA proporcionó valores en torno a 37 MPa, por tanto todavía claramente superiores al valor exigido típicamente de 15 MPa.

55

La medida del brillo para la determinación del mateado según DIN 67530 proporcionó un valor de brillo para las planchas de PMMA mateadas de este ejemplo de realización un valor de brillo de 1 bajo un ángulo de 20°. Para el adhesivo endurecido se obtuvo un valor de 0,6. Se alcanzó por tanto una adaptación excelente del brillo de las planchas de PMMA pegadas.

60

La medida de la rugosidad de las planchas según DIN 4768 arrojó para las planchas de PMMA mateadas de este ejemplo de realización una profundidad media de aprox. 23 μm . Para el adhesivo endurecido se obtuvo un valor de aprox. 24 μm . También a este respecto se alcanzó una adaptación excelente de las propiedades de las planchas de PMMA pegadas.

65

ES 2 294 354 T3

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de polimerización con las adiciones siguientes:

- a) polvo de sílice con una granulometría media de 1 μm hasta 10 μm (agente de mateado); y
- b) polvo de sílice con una granulometría media mayor que 10 μm hasta 200 μm (aportador de estructura).

2. Adhesivo de polimerización según la reivindicación anterior,

caracterizado por

la adición ulterior de un antiespumante.

3. Adhesivo de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

el agente de mateado es una sílice pirogénica.

4. Adhesivo de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por

una combinación de al menos dos aportadores de estructura con granulometría diferente.

5. Adhesivo de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque

el adhesivo de polimerización contiene

1-10% en peso de agente de mateado y

1-10% en peso de aportador de estructura,

donde el agente de mateado y el aportador de estructura representan en conjunto menos de 11% en peso referido al adhesivo de polimerización.

6. Adhesivo de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por

la adición de un colorante.

7. Utilización del adhesivo de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de una unión adhesiva entre al menos un artículo mateado y un artículo adicional.

8. Utilización según la reivindicación anterior,

caracterizada porque

el artículo mateado se selecciona de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acetato-butirato de celulosa (CAB), poliestireno (PS), policarbonato (PC), polietilentereftalato-glicol (PETG), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero estireno/ α -estireno (S/MS), poliéster insaturado (UP) o madera.