

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 153**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)
C09J 133/20 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08K 5/3432 (2006.01)
C08K 5/405 (2006.01)
B29C 65/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2015** **PCT/US2015/029571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015** **WO15191189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2015** **E 15806974 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2020** **EP 3155059**

54 Título: **Composición adhesiva acrílica resistente al calor y a la humedad**

30 Prioridad:

11.06.2014 US 201462010623 P
06.05.2015 US 201514705260

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
29.06.2021

73 Titular/es:

IPS, CORPORATION - WELD-ON DIVISION
(100.0%)
455 W. Victoria Street
Compton, CA 90220, US

72 Inventor/es:

XIE, XIAOYI y
SCHNEIDER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 837 153 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

Composición adhesiva acrílica resistente al calor y a la humedad

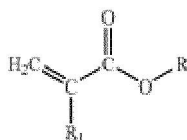
5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición adhesiva acrílica resistente al calor y a la humedad, y más particularmente a una composición adhesiva acrílica reactiva resistente al calor y a la humedad útil para unir adhesivamente dos o más secciones de tubería y retener suficiente resistencia de unión bajo presión a temperaturas de agua caliente.

Antecedentes de la invención

Los adhesivos de base acrílica son bien conocidos en aplicaciones que requieren un curado rápido a la temperatura ambiente o de la habitación y el compuesto adhesivo es resistente y flexible después del curado. Véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. n.º 4.536.546, 5.656.345, 6.602.958, 7.479.528, 5.112.691 y 7.776.963. Estos adhesivos de base acrílica a veces tienen la forma de un sistema de dos partes que se almacena por separado antes de su uso y luego se mezcla en el momento de su uso. Estos adhesivos de base acrílica de dos partes, sin embargo, tienen limitaciones y problemas de rendimiento. La estabilidad del almacenamiento es a menudo una preocupación. La baja resistencia al impacto es otra debilidad de estos adhesivos. La resistencia al calor y a la humedad a temperaturas elevadas es otra propiedad que a veces falta. Con un mayor escrutinio de los contaminantes químicos que entran en los suministros de agua en aplicaciones de agua potable, es muy deseable evitar la migración de componentes o ingredientes sin reaccionar. Estas limitaciones y propiedades de rendimiento pueden ser problemas importantes cuando se trata de unir tuberías y accesorios termoplásticos hechos de, por ejemplo, materiales de cloruro de polivinilo (PVC), de cloruro de polivinilo clorado (CPVC) y/o poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS).

El documento US2006/065364 A1 se refiere a un método de unión adhesiva que utiliza un adhesivo de dos partes que tiene una parte de activador y una parte adhesiva que comprende: (1) poner en contacto un sustrato con la parte de activador para formar un sustrato tratado, conteniendo la parte de activador un disolvente capaz de ser absorbido por el sustrato y al menos un agente reductor de piridina, en donde el sustrato tratado tiene un tiempo de trabajo de menos de aproximadamente 10 semanas; (2) poner en contacto el sustrato tratado con la parte adhesiva, comprendiendo la parte adhesiva monómeros de base acrílica generalmente de la estructura:



donde R es un grupo funcional que contiene en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y R1-H o CH3, al menos un compuesto que contiene azufre y un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en peróxidos, hidroperóxidos, perésteres, perácidos y similares y mezclas de los mismos.

Por tanto, existe la necesidad de un sistema o composición adhesiva de base acrílica reactiva mejorada de dos partes que tenga una estabilidad de almacenamiento, resistencia al impacto, propiedades de resistencia al calor y a la humedad deseables, y que tenga bajas concentraciones de componentes sin reaccionar para evitar la migración de contaminantes químicos a los sistemas de agua potable.

45 Sumario de la invención

Se proporciona una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad que incluye: a) una parte de iniciador que comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato y un iniciador de radicales libres; y b) una parte de activador que comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato, un agente reductor piridínico, un promotor de curado organometálico y un acelerador de tiourea, en donde el al menos un polímero es un copolímero seleccionado del grupo que consiste en poli(metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno) (MABS), poli(acrilato-estireno-acrilonitrilo) (ASA), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y mezclas y combinaciones de los mismos.

También se proporciona un método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad, tal como se describe en la reivindicación 2.

Descripción detallada de diversas realizaciones

La materia objeto divulgada actualmente se describirá ahora más completamente en lo sucesivo en el presente documento. Sin embargo, muchas modificaciones y otras realizaciones de la materia objeto de la presente divulgación expuesta en el presente documento le vendrán a la mente a un experto en la técnica a la que pertenece la materia

objeto de la presente divulgación que tiene el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones anteriores. Por lo tanto, debe entenderse que la materia objeto divulgada actualmente no debe limitarse a las realizaciones específicas divulgadas y que se pretende que las modificaciones y otras realizaciones estén incluidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

A menos que se definan de otra manera, todos los términos (incluyendo los términos técnicos y científicos) usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Se entenderá además que los términos, como los definidos en los diccionarios de uso común, deben interpretarse como que tienen un significado que es coherente con su significado en el contexto de la memoria descriptiva y la técnica relevante y no deben interpretarse en un sentido idealizado o demasiado formal a menos que se defina expresamente en el presente documento. Es posible que las funciones o construcciones conocidas no se describan en detalle por razones de brevedad y/o claridad. Todos los documentos publicados, incluidas las patentes de EE. UU. y las solicitudes de patente mencionadas en cualquier lugar de la presente solicitud, se incorporan expresamente por referencia en su totalidad.

El término "aproximadamente", como se usa en el presente documento con respecto a un valor o número, significa que el valor o el número puede variar en +/-20 %, 10 %, 5 %, 1 %, 0,5 % o incluso 0,1 %.

Como se usan en el presente documento, las expresiones "comprender", "que comprende", "comprende", "incluir", "que incluye", "incluye", "tienen", "tiene", "que tiene", o variantes del mismo, son ilimitados e incluyen una o más características declaradas, integrantes, elementos, etapas, componentes o funciones citados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, integrantes, elementos, etapas, componentes, funciones o grupos de los mismos. Adicionalmente, como se usa en el presente documento, la abreviatura común "e.g.", que deriva de la expresión latina "exempli gratia", puede usarse para introducir o especificar un ejemplo o ejemplos general(es) de un elemento mencionado anteriormente, y no pretende ser una limitación de dicho elemento. La abreviatura común "i.e.", que deriva de la expresión latina "id est", se puede utilizar para especificar un elemento en particular de una recitación más general.

La presente invención proporciona una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad según la reivindicación 1. La composición comprende una parte de iniciador y una parte de activador que se mantienen separadas antes de su uso. La parte de iniciador comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato y un iniciador de radicales libres. La parte de activador comprende al menos un polímero disuelto en un (met)acrilato, un agente reductor piridínico, un promotor de curado organometálico y un acelerador de tiourea. La parte de iniciador puede incluir un coiniador. La parte de activador puede incluir un reticulante.

La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y la humedad está particularmente adaptada para su uso en tuberías y accesorios de plástico PVC, CPVC y ABS. Asimismo, la composición adhesiva es adaptable a las tres normas principales (IPS en Norteamérica, DIN en Europa y JIS en Japón) que regulan el ajuste entre tuberías y accesorios. En Norteamérica, el ajuste estándar es un diseño cónico con la boca de la cavidad más grande que la parte inferior de la cavidad. El diámetro exterior (DE) de la tubería se fija para un tamaño de tubería determinado. El diámetro interior varía según el Schedule que define el espesor (p. ej., Schedule 40 o Schedule 80). En Europa, el ajuste estándar es un diseño paralelo con dimensiones idénticas en la boca y la parte inferior de la cavidad. El DE de la tubería se fija para un tamaño de tubería determinado. El espesor de la pared varía según el grupo de presión nominal (p. ej. PN10 o PN16). En Japón, el ajuste estándar es un diseño cónico alargado con la boca de la cavidad más grande que la parte inferior de la cavidad. El DE de la tubería se fija para un tamaño de tubería determinado. El espesor de la pared varía dependiendo del grupo de clasificación de presión. La composición adhesiva de la invención se puede utilizar con las tres normas.

Tanto en la parte de iniciador como en la parte de activador se disuelve al menos un polímero en un monómero de (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato adecuados incluyen ésteres de alquilo C₁ a C₂₀ de ácido metacrílico. Los monómeros ilustrativos de (met)acrilato incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de dicitopentadienilo, (met)acrilato de isobornilo y mezclas y combinaciones de los mismos. En una realización, los monómeros de (met)acrilato pueden ser los ésteres de alquilo C₁ a C₄ de ácido metacrílico. En otra realización, el monómero de (met)acrilato puede ser metacrilato de metilo.

Los polímeros adecuados incluyen poli(metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno) (MABS), poli(acrilato-estireno-acrilonitrilo) (ASA), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y mezclas y combinaciones de los mismos. Se puede añadir opcionalmente un copolímero de injerto de núcleo-envoltura a la composición adhesiva para modificar las propiedades de flujo de la composición adhesiva no curada y para mejorar la resistencia a la fractura de la composición adhesiva curada. Los copolímeros de injerto de núcleo-envoltura tienen un núcleo de goma hecho de polímeros de monómeros "blandos" o "elastoméricos", como butadieno o acrilato de etilo, y una envoltura dura hecha de monómeros "duros" como metacrilato de metilo, estireno o acrilonitrilo. Un copolímero de injerto de núcleo-envoltura común es un polímero de MBS que se elabora polimerizando metacrilato de metilo en la presente de caucho de copolímero de poli(butadieno-estireno). Los polímeros de injerto de núcleo-envoltura usados en la presente invención típicamente

pueden hincharse en las composiciones de monómero pero no disolverse en las mismas. Además, se describen copolímeros de injerto núcleo-envoltura útiles en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.984.497, 4.034.013, 4.096.202, 4.306.040 y 5.112.691. También se pueden añadir a la composición adhesiva otros modificadores de impacto y/o agentes endurecedores.

Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos, perésteres y perácidos. El iniciador (o un catalizador, como se les denomina a veces) puede usarse para iniciar o comenzar la polimerización. Los iniciadores de radicales libres ilustrativos incluyen peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dicumilo, peroxiacetato de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario y mezclas de los mismos. Normalmente, los iniciadores de radicales libres pueden estar presentes en cantidades de hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso de la composición adhesiva y, a menudo, de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 3 por ciento en peso.

Tanto la parte de iniciador como la parte de activador pueden incluir un inhibidor o estabilizador para evitar una polimerización prematura y para proporcionar un tiempo de trabajo deseable del adhesivo. Los inhibidores o estabilizadores habituales pueden ser fenoles como el hidroxil tolueno butilado (BHT), 2,6-di-*terc*-butil-4-(dimetilaminometil)fenol, quinonas (benzoquinona), hidroquinonas (éter monometílico de hidroquinona, MEHQ) y similares. Típicamente, el inhibidor puede estar presente en cantidades de hasta aproximadamente un 5 por ciento en peso de la composición adhesiva y, a menudo, de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 2 por ciento en peso.

Opcionalmente, uno o más ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, se pueden emplear en la formulación del adhesivo para acelerar el tiempo de curado y mejorar la adhesión del adhesivo a los sustratos o componentes. Los ácidos carboxílicos, preferentemente insaturados o polimerizables, pueden estar presentes en una cantidad de hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso de la composición adhesiva y, a menudo, hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso. Los ácidos carboxílicos ilustrativos incluyen ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido acetilendicarboxílico, ácido citranico dibromo maleico, ácido mesacónico y ácido oxálico. Añadiendo uno o más ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos orgánicos particularmente fuertes, a las presentes composiciones adhesivas, se pueden mejorar las características de unión de las composiciones adhesivas a los componentes y partes estructurales unidos posteriormente.

Puede incluirse un agente reductor en la parte de activador de la composición, para reaccionar con el iniciador de radicales libres. El agente reductor puede estar presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 15 por ciento, y típicamente de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 por ciento. Los agentes reductores ilustrativos incluyen aminas terciarias y productos de reacción de amina-aldehído. Las aminas terciarias adecuadas pueden incluir N,N-dimetil anilina, N,N-diethyl toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil) toluidina y similares. En una realización, el agente reductor puede ser un compuesto piridínico tal como productos de reacción aldehído-amina que incluyen composiciones tales como derivados de butiraldehído-anilina y butiraldehído-butilamina cuyo principio activo es una dihidropiridina (DHP) formada a partir de la condensación de tres moles de aldehído con un mol de amina. Más recientemente, se han puesto a disposición versiones de estas composiciones enriquecidas con DHP. Uno de esos materiales es Reillycat ASY-2, disponible en Reilly Industries, Inc. y es 3,5-diethyl-1-fenil-2-propil-1,2 dihidropiridina (PDHP). Este sistema reductor se usa a menudo en combinación con un cloruro de sulfonilo como el descrito, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 3.890.407 y 4.182.644.

Las tioureas adecuadas incluyen compuestos de tiourea monosustituída con un heteroátomo, es decir, oxígeno, nitrógeno o azufre, en una posición beta con respecto al nitrógeno de la tiourea que lleva el sustituyente, o una tiourea monosustituída que comprende un átomo de oxígeno de éter en una posición gamma con respecto al nitrógeno sustituido de la tiourea, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 3.991.008 y 4.569.976. Se describen adicionalmente tioureas y derivados útiles en la publicación de patente de EE.UU. n.º 2007/0040151. Tioureas ilustrativas incluyen tiourea de etileno, 1-acetil-2-tiourea, 1-(2-piridil)-2-tiourea. La tiourea está presente hasta aproximadamente un 5 por ciento en peso de la composición adhesiva y, a menudo, aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 2 por ciento en peso.

Asimismo, los monómeros y oligómeros multifuncionales, incluidos los derivados de cadenas principales de epoxi y poliuretano, se pueden utilizar como reticulantes para mejorar los rendimientos tales como la resistencia al calor del adhesivo. Los monómeros reticulantes incluyen monómeros de (met)acrilato multifuncionales, tales como, pero sin limitación, (met)acrilatos di- o trifuncionales como di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano ("TMPTMA"), di(met)acrilatos de polietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), di(met)acrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de di-(pentametilenglicol), tetrametacrilato de diglicerol, dimetacrilato de tetrametileno, dimetacrilato de etileno, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilatos de bisfenol-A, tales como di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado (EBPADMA), di(met)acrilatos de bisfenol-F, tales como di(met)acrilato de bisfenol-F etoxilado y dimetacrilato de uretano (UDMA). El componente de monómero reticulante se puede usar en una cantidad que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 por ciento en peso.

Los promotores de curado organometálicos adecuados incluyen sales orgánicas de un metal de transición, como el

naftenato de cobalto, níquel, manganeso o hierro, neodecanoato de cobalto, estearato de cobalto, octoato de cobre, acetilacetato de cobre, hexoato de hierro o propionato de hierro. Se pueden utilizar promotores para mejorar la tasa de curación. Los promotores se pueden usar a menudo en cantidades de hasta aproximadamente un 2 por ciento en peso y, a menudo, de aproximadamente 1 parte por millón a aproximadamente 0,5 por ciento en peso.

Los aditivos adecuados para la parte de iniciador y/o la parte de activador incluyen agentes de control de viscosidad, cargas (por ejemplo, dióxido de titanio), plastificantes, fragancias, pigmentos, etcétera. Los agentes de control de la viscosidad pueden incluir organoarcillas, sílice pirógena o similar y se puede añadir en cantidades que varían entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10 por ciento en peso de la composición adhesiva.

Pueden añadirse cargas adicionales en cantidades significativamente mayores para reducir el coste del adhesivo o para modificar ciertas propiedades físicas tales como las características de contracción y exotérmicas. En este caso, la cantidad de carga o extendedor se consideraría por separado como un aditivo para la composición de polímero y monómero base como se describe anteriormente. Cargas o extendedores de partículas comunes como arcilla, talco, carbonato de calcio, sílice, trihidratos de alúmina, bentonita, perlas de vidrio, etc., pueden añadirse en cantidades de hasta aproximadamente el 50 por ciento o más de la composición en peso para lograr características económicas, de aplicación o de unión específicas.

Cuando está en uso, cada parte del adhesivo se forma o compone y almacena por separado en el inventario por el fabricante del adhesivo, un distribuidor o usuario final o cualquier combinación de los mismos. Para aplicar la composición adhesiva a una estructura que se debe unir, como una junta de tubería, la parte de iniciador y la parte de activador se mezclan entre sí usando mezcladoras convencionales tales como una mezcladora estática conocida por los expertos en la técnica. La relación de mezcla de la parte de iniciador a la parte de activador puede ser desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:100. En entornos comerciales e industriales, se usa comúnmente una relación de volumen por conveniencia. Algunas relaciones de mezcla comunes son 1:1, 1:2, 1:4 y 1:10, pero preferentemente 1:10, más preferentemente 1:4 y lo más preferentemente 1:1. La aplicación a la estructura puede hacerse usando medios convencionales como una brocha, cepillo, y similares, o por inyección en la junta una vez que la tubería y el accesorio se unen. La aplicación también puede hacerse en al menos una superficie de acoplamiento de la junta antes o después de montar la junta de tubería.

Se prepararon varias formulaciones adhesivas de la presente invención como se describe en lo sucesivo en el presente documento. Cada formulación de adhesivo consta de dos partes que se prepararon mezclando los ingredientes en recipientes separados justo antes de su uso.

Ejemplos

Ingredientes

Los siguientes ingredientes se utilizaron en los ejemplos proporcionados en lo sucesivo en el presente documento:

Polímero acrílico ("Plexiglas VS-100") - Altuglas International
 Polímero acrílico ("Optix CA-86") - Plaskolite, Inc
 Copolímero de metilmetacrilato acrilonitrilo 1,3-butadieno estireno (MABS) ("TR 558A") - LG Chem, Ltd.
 Metacrilato de metilo (MMA) - Lucite International Inc.
 Ácido metacrílico (MA) - Lucite International Inc.
 Metacrilato de hidroxietilo (HEMA) - Sigma-Aldrich Corporation
 Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) - Sartomer Inc
 Hidroperóxido de cumeno (CHP) - Sigma-Aldrich Corporation
 Cloruro de 4-toluenosulfonilo - Sigma-Aldrich Corporation
 3,5-Dietil-1-fenil-2-propil-1,2-dihidropiridina (PDHP) ("Reillicat ASY-2") - Vertellus Specialties Inc.
 Neodecanoato de cobalto - Sigma-Aldrich Corporation
 Acetilacetato de cobre (II) (CuAcAc) - Sigma-Aldrich Corporation
 Tiourea de etileno (ETU) - Sigma-Aldrich Corporation
 Hidroxitolueno butilado (BHT) - Sigma-Aldrich Corporation
 2,6-Di-*tert*-butil-4-(dimetilaminometil)fenol ("Ethanox 4703") - Sílice pirógena de Albemarle Corporation ("Aerosil 200") - Evonik Industries AG
 Dióxido de titanio ("Ti-Pure R-900") - DuPont

Preparación de solución monómero-polímero

Se prepararon soluciones madre de monómero-polímero disolviendo los polímeros en monómero de (met)acrilato de metilo. Se cargó un polímero en forma de gránulos o polvo y monómero en una lata de metal estañado de un galón y se laminó en un molino de rodillos durante 24 a 72 horas para disolver completamente el polímero en el monómero y formar una solución homogénea similar a un jarabe con concentraciones que varían desde alrededor del 20-50%. La viscosidad de la fórmula final se puede ajustar ajustando la cantidad de monómero.

Parte de iniciador

Se añadieron soluciones de polímero, los monómeros, estabilizadores y la parte de iniciadores, excepto los iniciadores de radicales libres, a un vaso de plástico Max 100 (160 ml) de FlackTek Inc. El vaso de mezcla se colocó en una mezcladora FlackTek SpeedMixer (DAC 150.1 FV) de centrifugado asimétrico dual de Hauschild Engineering, Alemania. Los contenidos se mezclaron dos veces consecutivamente durante un minuto cada uno a una velocidad de 3.000 rpm para asegurar que las soluciones de polímero de alta viscosidad y los ingredientes sólidos se mezclaran completamente y fueran homogéneos. A continuación, se añadieron cargas al vaso de mezcla que se mezcló durante un minuto a una velocidad de 3.000 rpm formando una pasta homogénea. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, el iniciador de radicales libres se añadió al vaso de mezcla y se mezcló durante un minuto a una velocidad de 3.000 rpm.

Parte de activador

Se añadieron soluciones de polímero, monómeros, reticulantes, estabilizadores y los componentes de la parte de activador excepto el agente reductor piridínico (dihidropiridina (PDHP)) a un vaso de plástico Max 100 (160 ml). El vaso de mezcla se colocó en una mezcladora FlackTek SpeedMixer de centrifugado asimétrico dual (DAC 150.1 FV). Los contenidos se mezclaron dos veces consecutivamente durante un minuto cada uno a una velocidad de 3.000 rpm para asegurar que las soluciones de polímero de alta viscosidad y los ingredientes sólidos se mezclaran completamente y fueran homogéneos. A continuación, se añadieron cargas al vaso de mezcla que se mezcló durante un minuto a una velocidad de 3.000 rpm formando una pasta homogénea. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, Se añadió el agente reductor piridínico (dihidropiridina (PDHP)) al vaso de mezcla y se mezcló durante un minuto a una velocidad de 3.000 rpm.

Mezcla y aplicación de adhesivos

La parte de iniciador y la parte de activador se almacenaron en cámaras separadas de un cartucho doble de 50 ml de Sulzer Mixpac Ltd, Suiza en una proporción de volumen de 1:1 respectivamente. A continuación, se colocó el cartucho en un dispensador manual. Se conectó una mezcladora estática al cartucho. Para aplicar el adhesivo, las pastas de la parte de iniciador y la parte de activador se combinaron y mezclaron mediante extrusión simultánea a través de la mezcladora estática, y se aplicaron directamente sobre los sustratos de prueba. Cuando se mezclaron las pastas de la parte de iniciador y la parte de activador, los iniciadores de radicales libres en la parte de iniciador fueron activados por los activadores en la parte de activador para generar radicales libres para iniciar la polimerización de monómeros. La pasta mezclada aumenta gradualmente la viscosidad y finalmente se endurece para formar una fuerte unión al sustrato. A continuación, se evaluaron varias composiciones adhesivas acrílicas de dos partes.

Resistencia de la unión al cizallamiento

Se evaluaron muestras de la composición adhesiva para medir la resistencia de la unión al cizallamiento y el modo de fallo. Las composiciones adhesivas se dispensaron sobre un sustrato con dimensiones de 50,8 mm x 25,4 mm x 6,4 mm (2 pulgadas x 1 pulgada x ¼ de pulgada). La superficie de los sustratos se limpió con metiletilcetona (MEK) y se secó antes de la unión. Se usaron como espaciador dos piezas de lámina de plástico PETG (25,4 mm de largo, 12,7 mm de ancho, 0,5 mm de espesor) (1 pulgada x 0,5 pulgadas x 20 milésimas) y se colocaron en cada extremo del primer sustrato. Las composiciones adhesivas mezcladas se aplicaron y esparcieron cerca del centro del sustrato para cubrir un área de 25,4 mm x 25,4 mm (1 pulgada x 1 pulgada). Se colocó un segundo sustrato contra las composiciones adhesivas para formar una junta adhesiva superpuesta con una superposición de 25,4 mm (1 pulgada). La junta adhesiva se fijó con una abrazadera y se dejó curar a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 23 °C) durante 24 horas. Se elaboraron cuatro juntas adhesivas con cada formulación adhesiva. La junta adhesiva se probó hasta fallar por carga de compresión en una máquina de prueba de materiales (United Testing System, modelo STM-20) equipada con una celda de carga de 9072 kg (20.000 lb) a una velocidad de 1,27 mm (0,05 pulgadas) por minuto. Las resistencias al cizallamiento son un promedio de cuatro medidas y se trasladan en psi (libra por pulgada cuadrada) al número entero más cercano. Las juntas adhesivas despegadas se inspeccionaron visualmente para determinar el modo de fallo.

Tiempo de reactividad y temperatura exotérmica máxima

El tiempo de reactividad se define como el tiempo para alcanzar la temperatura máxima de una reacción exotérmica desde el inicio de la mezcla de una cierta cantidad de adhesivo. Inmediatamente se inició un tiempo en el que se mezclaron tres gramos de composiciones adhesivas y se distribuyeron en un pequeño vaso desechable. A continuación, se insertó un termopar tipo K conectado a un Termómetro Digital Extech 421502 en el adhesivo mezclado. El tiempo transcurrió en minutos totales: los segundos desde el inicio de la mezcla hasta la temperatura máxima registrada se registraron como tiempo de reactividad. Se registró la temperatura máxima exotérmica alcanzada.

Resistencia a la presión hidrostática sostenida

El tiempo hasta el fallo de la junta de tubería de plástico preparada con las composiciones adhesivas bajo presión hidráulica constante se determinó de acuerdo con los procedimientos descritos en ASTM D1598: Método de prueba estándar para determinar el tiempo de fallo de una tubería de plástico bajo presión interna constante. Algunas condiciones de prueba fueron modificadas y especificadas en el presente documento. Se usó una tubería y accesorio de CPVC PN25 de 40 mm para preparar un conjunto de prueba que contiene 2 tuberías de 15,2 cm (6 pulgadas) y 1 acoplamiento. La superficie del área unida se limpió con metiletilcetona (MEK) y se secó antes de la unión. Se aplicaron las composiciones adhesivas y se curó la junta de la tubería a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, la junta de tubería se acondicionó a 82 °C (180 °F) durante 96 horas y se probó aplicando una presión hidrostática constante de 1,99 Mpa (288 psi) hasta el fallo. La fuga o separación en la junta probada que causa pérdida de presión constituirá el fallo.

Los siguientes ejemplos ilustran además realizaciones de la presente invención. Ni estos ejemplos ni ninguna de las divulgaciones anteriores deben interpretarse como limitantes en modo alguno del alcance de la presente invención. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplos 1 - 5

La parte de iniciador y la parte de activador con varias composiciones de 2 polímeros acrílicos diferentes de Plexiglas VS-100 y Optix CA-86, diferentes monómeros (MMA, MA, HEMA y EGDMA), iniciador de CHP, diferentes aceleradores (PDHP, ETU y neodecanoato de cobalto) y estabilizador de BHT se prepararon usando los procedimientos descritos anteriormente. Las formulaciones y propiedades se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Parte de iniciador (% en peso)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Plexiglas VS-100	33,29	33,29	-	-	-
Optix CA-86	-	-	29	29	29
Metacrilato de metilo (MMA)	47,09	47,09	51,5	51,5	51,5
Ácido metacrílico (MA)	7	7	7	7	7
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	2	2	1	1	1
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,12	0,12	1	1	1
Aerosil 200	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ti-Pure R-900	10	10	10	10	10
Parte de activador (% en peso)					
Plexiglas VS-100	33,17	33,26	-	-	-
Optix CA-86	-	-	30,52	30,44	30,34
Metacrilato de metilo (MMA)	44,424	44,284	53,824	53,704	53,554
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	8	8	-	-	-
Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)	3	3	3	3	3
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PDHP (Reillicat ASY-2)	0,8	0,8	2	2	2
Neodecanoato de cobalto	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Tiourea de etileno (ETU)	-	0,05	0,05	0,25	0,5
Aerosil 200	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ti-Pure R-900	10	10	10	10	10
Tiempo de reactividad	endurecimiento lento	11'00"	23'44"	14'36"	11'16"
Temperatura exotérmica máx. (°C)/3 g		88	27,9	46,2	55,0
Resistencia al cizallamiento en CPVC en Mpa (psi)		15,6 (2265)	13,7 (1992)	6,7 (973)	6,3 (913)
Modo de fallo por cizallamiento		Sustrato	Sustrato	Adhesivo	Adhesivo
Resistencia al calor en agua a 80 °C		Blando	Blando	Blando	Blando

Ejemplos 6 - 10

La parte de iniciador y la parte de activador con varias composiciones de polímero acrílico Optix CA-86, modificador de impacto MABS TR558A, monómeros (MMA, MA y EGDMA), 2 iniciadores (CHP y cloruro de 4-toluenosulfonilo), aceleradores (PDHP, ETU CuAcAc y neodecanoato de cobalto) y estabilizadores (BHT y Ethanox 4703) se prepararon usando los procedimientos descritos anteriormente. Las formulaciones y propiedades se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

Parte de iniciador (% en peso)	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Optix CA-86	16,4	16	16	16	16
MABS TR558A	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Metacrilato de metilo (MMA)	53	52,4	52,4	52,4	52,4
Ácido metacrílico (MA)	7	7	7	7	7
Hidroperóxido de cumeno (CHP)	2	2	2	2	2
Cloruro de 4-toluenosulfonilo	-	1	1	1	1
Hidroxitolueno butilado (BHT)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Aerosil 200	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ti-Pure R-900	10	10	10	10	10
Parte de activador (% en peso)					
Optix CA-86	18,12	18,12	17,97	16,74	16,14
MABS TR558A	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Metacrilato de metilo (MMA)	52,58	52,58	52,78	54,01	50,21
Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)	8	8	8	8	8
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,1	0,1	0,1	-	-
Ethanox 4703	-	-	-	0,1	0,1
PDHP (Reillycat ASY-2)	1	1	1	1	2
Neodecanoato de cobalto	0,006	0,006	-	-	-
Acetilacetato de cobre (II) (CuAcAc)	-	-	0,00025	0,00025	0,0005
Tiourea de etileno (ETU)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Aerosil 200	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ti-Pure R-900	10	10	10	10	10
Tiempo de reactividad	37'	15'27"	14'21"	11'22"	14'36"
Temperatura exotérmica máx. (°C)/3 g	26,3	89,2	81,6	98,8	91,7
Resistencia al cizallamiento en CPVC en Mpa (psi)	15,8 (2296)	16,2 (2356)	15,9 (2284)	15,7 (2369)	16,3 (2481)
Modo de fallo por cizallamiento	Sustrato	Sustrato	Sustrato	Sustrato	Sustrato
Resistencia al calor en agua a 80 °C	Blando	Duro	Duro	Duro	Duro

Se seleccionaron varias fórmulas de adhesivos para realizar una prueba de resistencia a la presión hidrostática sostenida. Los resultados de la prueba se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3

	Ej. 3	Ej. 7	Ej. 8
Tiempo hasta el fallo (h)	1541	4836	5220
Modo de fallo	Fuga en la línea de unión	Fallo de tubería	Fallo de tubería
* Condiciones de ensayo: 82 °C (180 °F) y 1,99 Mpa (288 psi) en una junta de tubería de CPVC PN25 de 40 mm			

Los ejemplos ilustran claramente que las composiciones adhesivas que contienen una combinación de iniciadores de radicales libres como hidroperóxido de cumeno (CHP) y cloruro de 4-toluenosulfonilo, y una combinación de activadores como PDHP (Reillycat ASY-2), acetilacetato de cobre (II) (CuAcAc), tiourea de etileno (ETU) tienen una resistencia superior al calor y a la humedad en agua a 80 °C bajo presión de las composiciones adhesivas de la invención en juntas de tubería de CPVC.

Prueba de migración

La prueba de migración se realizó según la Norma Europea EN 12873-2:2004. El agua de migración recolectada de las juntas de tubería de CPVC montadas con el adhesivo se analizó mediante GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas). El adhesivo del Ejemplo 8 se utilizó para la prueba de migración. La concentración de monómero de MMA en el agua de migración fue inferior a 300 µg/l, cumpliendo con los requisitos descritos en la Lista

positiva de monómeros para la producción de materiales orgánicos y productos cementosos destinados a su uso en contacto con agua potable - junio de 2005. Se encontró que otros ingredientes eran cantidades traza o indetectables dentro de los límites de detección del análisis.

- 5 Lo anterior es ilustrativo de la presente invención y no debe interpretarse como una limitación de la misma. Aunque se han descrito algunas realizaciones ilustrativas de la presente invención, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que son posibles muchas modificaciones en las realizaciones de ejemplo sin apartarse materialmente de las nuevas enseñanzas y ventajas de la presente invención. La invención se define según las siguientes reivindicaciones.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad que comprende:

- a) una parte de iniciador que comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato y un iniciador de radicales libres; y
- b) una parte de activador que comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato, un agente reductor piridínico, un promotor de curado organometálico y un acelerador de tiourea, en donde el al menos un polímero es un copolímero seleccionado del grupo que consiste en poli(metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno) (MABS), poli(acrilato-estireno-acrilonitrilo) (ASA), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y mezclas y combinaciones de los mismos.

2. Un método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad, comprendiendo el método:

- a) mezclar una parte de iniciador y una parte de activador del adhesivo acrílico de dos partes resistente al calor y a la humedad entre sí en donde la parte de iniciador comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de met(acrilato) y un iniciador de radicales libres y la parte de activador comprende al menos un polímero disuelto en un monómero de (met)acrilato, un agente reductor piridínico, un promotor de curado organometálico y un acelerador de tiourea, en donde el al menos un polímero es un copolímero seleccionado del grupo que consiste en poli(metacrilato-acrilonitrilo-butadienoestireno) (MABS), poli(acrilato-estireno-acrilonitrilo) (ASA), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y mezclas y combinaciones de los mismos;
- b) aplicar la composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad a al menos una superficie de uno de los objetos que se deben unir entre sí; y
- c) curar el polímero adhesivo acrílico de dos partes resistente al calor y a la humedad para unir los dos objetos entre sí.

3. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde la parte de iniciador comprende además un coiniador de cloruro de toluenosulfonilo.

4. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde la parte de activador comprende además un reticulante.

5. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad o el método para unir dos objetos entre sí usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 4, en donde el reticulante es dimetacrilato de etilenglicol.

6. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde los monómeros de (met)acrilato son ésteres de alquilo C₁ a C₂₀ de ácido (met)acrílico.

7. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad o el método para unir dos objetos entre sí usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 6, en donde el éster de alquilo C₁ a C₂₀ de ácido (met)acrílico se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de dicitopentadienilo, (met)acrilato de isobornilo y mezclas y combinaciones de los mismos.

8. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde el iniciador de radicales libres se selecciona del grupo que consiste en peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dicumilo, peroxiacetato de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario y mezclas de los mismos.

9. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde el promotor de curado organometálico es un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste en naftenato de cobalto, níquel, manganeso o hierro, neodecanoato de cobalto, octoato de cobre, acetilacetato de cobre, hexoato de hierro y propionato de hierro.

10. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde la tiourea se selecciona del grupo que consiste en tiourea de etileno, 1-acetil-2-tiourea, 1-(2-piridil)-2-tiourea.

- 5 11. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1 o el método para unir dos objetos usando una composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 2, en donde el agente reductor piridínico es 3,5-dietil-1-fenil-2-propil-1,2-dihidropiridina (PDHP).
12. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1, en donde la parte de iniciador y la parte de activador se combinan en una relación de volumen de 1:1 para formar un adhesivo.
- 10 13. La composición adhesiva acrílica de dos partes resistente al calor y a la humedad de la reivindicación 1, que comprende además uno o más ácidos orgánicos, opcionalmente ácidos carboxílicos.