

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 955**

51 Int. Cl.:

C09J 9/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09722914 .0**

96 Fecha de presentación: **20.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2268756**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Composición para adhesivo estructural**

30 Prioridad:
21.03.2008 FR 0801553

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

73 Titular/es:
Jacret
17 route Nationale
95500 Le Thillay, FR

72 Inventor/es:
CURET, Arnaud

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 382 955 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 para adhesivo estructural

5 La presente invención se refiere al campo de los adhesivos estructurales acrílicos (basados en acrilato o metacrilato) y a sus aplicaciones.

10 Los adhesivos estructurales son una buena alternativa a otras técnicas mecánicas para ligar entre sí dos materiales tales como metales o plásticos. Efectivamente, el reparto de la fuerza es mejor por pegado que cuando se utilizan técnicas alternativas tales como remachado o soldadura. Además, la utilización del pegado permite a menudo trabajar más rápidamente, y presenta igualmente la ventaja de proponer un mejor aislamiento contra los elementos externos (polvo, humedad) que las tecnologías mecánicas.

15 Los adhesivos estructurales están formados por dos elementos: una composición que contiene el agente polimerizante (basado en acrilato o metacrilato) y un agente catalizador que permite la polimerización y el agarre del adhesivo. Estos dos elementos se almacenan en dos compartimentos diferentes y se mezclan en la aplicación del adhesivo. Este agente catalizador es un iniciador de la polimerización con radicales libres, particularmente basado en peróxido, y es bien conocido en la materia.

20 Las composiciones que contienen el agente polimerizante contienen igualmente otros elementos tales como un acelerador de la polimerización, un agente reológico o un promotor de la adhesión.

25 El acelerador de polimerización sirve para favorecer la polimerización y endurecimiento del adhesivo cuando se añade el catalizador. Se conoce en la materia la utilización de aminas terciarias, preferiblemente aromáticas, tales como dimetilparatoluidina (DMPT) y/o 2,2'-(p-tolilimino)dietanol o dimetilnilina (DMA).

Estos aceleradores de polimerización permiten obtener una tasa de polimerización elevada y mejorar sus rendimientos mecánicos y su firmeza en un entorno difícil.

30 Se describen dichas aminas terciarias especialmente en las patentes US 4.223.115 y EP 894.119.

Sin embargo, estas aminas presentan ciertas desventajas, especialmente en lo que se refiere a los parámetros de polimerización (subida del gel, exotermia), que les vuelve inapropiados para ciertas aplicaciones industriales.

35 En el marco de la presente invención, los inventores han sustituido esta categoría de amina terciaria por otra categoría de amina terciaria de alto peso molecular menos tóxica tal como la descrita en el documento WO 03/086327, que permite conservar las propiedades mecánicas y de firmeza con el tiempo gracias a un nivel de polimerización igualmente elevado.

40 Así, las aminas utilizadas en el marco de la invención no son tóxicas, pueden utilizarse a una dosificación menor que las aminas de la técnica anterior y reaccionan totalmente con el iniciador de la polimerización con radicales libres. Por otro lado, sorprendentemente dichas aminas mejoran la rapidez de subida del gel de los adhesivos, con relación a las aminas de la técnica anterior. Esto permite utilizar los adhesivos estructurales en aplicaciones nuevas, tales como se describen a continuación.

45 El documento WO 98/34980 describe la utilización de aminas tales como son utilizables en el marco de la presente invención como marcadores de la polimerización, por el hecho del cambio de color de la amina en el transcurso de la polimerización. Las composiciones descritas en este documento comprenden igualmente así un agente reductor para iniciar la polimerización por generación de radicales libres después de la interacción con un agente oxidante.

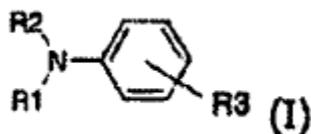
50 El documento JP 2007 169560 describe la utilización de aminas tales como son utilizables en el marco de la presente invención para colorear en la polimerización, utilizándose por otro lado un iniciador de la polimerización.

55 Así, la invención se refiere a una composición utilizable en un adhesivo estructural, estando formado dicho adhesivo estructural por dicha composición y por un agente catalizador que comprende un cebador de polimerización radicálica de tipo peróxido, comprendiendo dicha composición:

(a) al menos un monómero de éster metacrilato

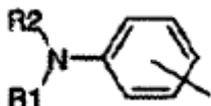
60 (b) un promotor de la adhesión basado en éster fosfato

(c) un acelerador de la polimerización que comprende una amina terciaria de fórmula I:



en la que:

- 5 - el grupo R3 es un grupo electrodonante por resonancia que comprende al menos un grupo aromático que es capaz de formar con el radical:



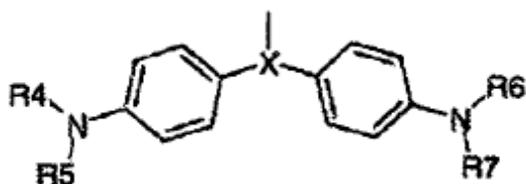
- 10 y en combinación con dicho cebador de polimerización radicalica, un sistema conjugado que presenta absorción en el campo visible del espectro electromagnético, para generar una coloración de dicho polímero o de dicho cemento en el transcurso de la reacción de polimerización de dicho monómero,

- los agrupamientos R1 y R2 son respectiva e independientemente:

- 15
- grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,
 - grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,
- 20
- grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅, conteniendo igualmente dicha composición sacarina. Pueden utilizarse igualmente derivados de sacarina (véase el documento WO 87/000536).

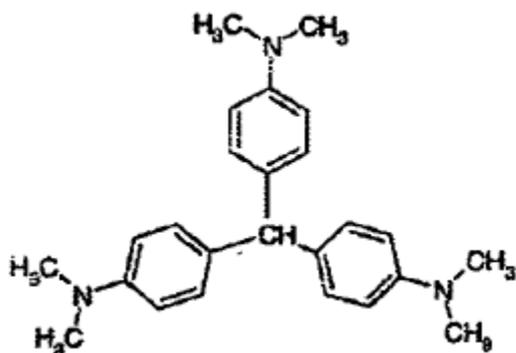
En un modo de realización preferido, dicho agrupamiento R3 comprende al menos una amina terciaria ligada con un grupo aromático, lo que permite especialmente mejorar la activación. Así, la composición según la invención contiene poliaminas terciarias, estando portados los agrupamientos de amina terciaria por grupos aromáticos. Esta arquitectura particular permite colorear el adhesivo durante la fase de polimerización.

En un modo de realización preferido, el agrupamiento R3 comprende al menos dos aminas terciarias ligadas con dos grupos aromáticos distintos y es especialmente de forma:



en la que:

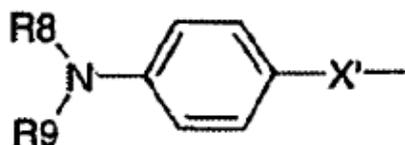
- 35 - X se elige entre: CH, N, y
- R4, R5, R6 y R7 se eligen entre:
- 40
- grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,
 - grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,
 - grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅.
- 45 Se prefiere utilizar particularmente, como acelerador de polimerización en el marco de la invención, una poliamina que responde a la fórmula:



5 Esta triamina terciaria es 4,4',4''-metilidinetris-(*N,N*-dimetilanilina). Se denomina igualmente "leucocristal violeta", "leuco" o "LCV". La simetría de la molécula y la presencia de tres sitios activos posibles para activar el cebador de polimerización radicálca hacen a esta poliamina particularmente preferida para la puesta en práctica de la invención.

10 Se describen otras aminas que responden a la fórmula (I) en el documento WO 03/086327. Estas poliaminas de alto peso molecular pueden usarse igualmente para producir una composición según la invención. Se pueden mezclar igualmente varias poliaminas en una composición según la invención, o añadir otros activadores de polimerización aunque, en un modo de realización particular, la composición no comprenda otros activadores de polimerización que las aminas de fórmula (I).

15 Se puede utilizar un activador de fórmula (I) que es una diamina terciaria de fórmula (I) en la que el agrupamiento R3 es de forma:



en que

20 - X' se elige entre: CH₂, O, O-C₆H₄-O, N-H, N-R y

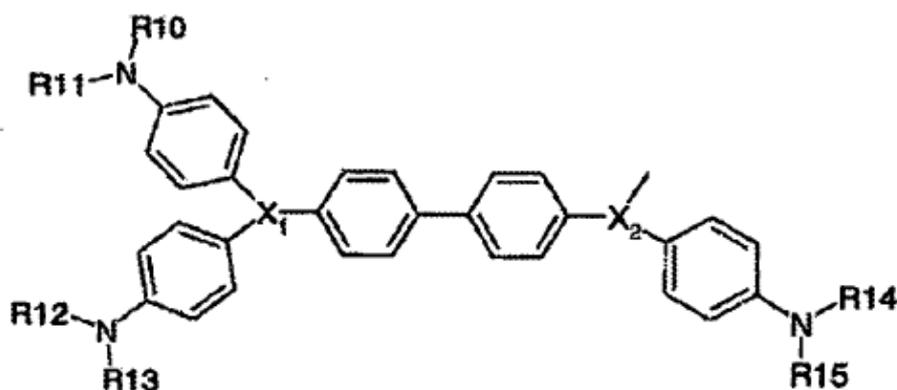
- R8, R9 y R son respectiva e independientemente:

25 grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,

grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,

grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅.

30 El activador de fórmula (I) puede elegirse igualmente de tal modo que R3 sea de forma



- eligiéndose X1 y X2 entre: N y CH,

- siendo R10 a R15 independientemente:

grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,

grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,

grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅.

El acelerador de polimerización se añade en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso de la composición, preferiblemente entre 0,2 y 1,5% en peso.

En el marco de la composición según la invención, se prefiere que el promotor de adhesión basado en éster fosfato sea metacrilato. Particularmente, se utiliza un promotor de adhesión basado en éster fosfato que es el éster fosfato de 2-hidroxiethylmetacrilato. Puede obtenerse especialmente con el nombre Genorad 40 (Rahn AG, Zürich, Suiza). Dichos promotores de adhesión son bien conocidos en la materia, y se describen especialmente en el documento US 4.223.115. Se pueden citar también el fosfato de 2-metacriloiloxietilo, el fosfato de bis-(2-metacriloiloxietilo), el fosfato de 2-acriloiloxietilo, el fosfato de bis-(2-acriloiloxietilo), el fosfato de metil-(2-metacriloiloxietilo), el fosfato de etil-(2-metacriloiloxietilo), una mezcla de ésteres mono- y difosfato de 2-hidroxiethylmetacrilato (especialmente aquel conocido con el nombre de T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, EE.UU.)) y los compuestos emparentados o derivados. Se añade entre 1 y 6% en peso de este promotor de adhesión, preferiblemente entre 2 y 4%.

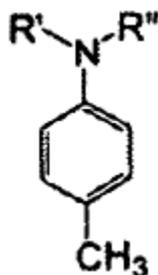
La utilización combinada de un promotor de adhesión y una poliamina terciaria de alto peso molecular según la invención permite efectivamente acelerar la subida del gel con relación a la utilización del mismo promotor de adhesión y una amina de la técnica anterior de bajo peso molecular.

En un modo de realización preferido, el monómero éster (a) es un monómero de metacrilato. Se elige preferiblemente un monómero de metacrilato en el que la parte alcohólica presente una cadena lineal corta (es decir, que tenga uno o dos átomos de carbono). Así, los monómeros preferidos según la invención son metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

En otro modo de realización, la parte alcohólica presenta al menos un ciclo, que puede estar sustituido o no. Así, en este modo de realización, los monómeros pueden elegirse especialmente entre metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de glicidiléter, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo y metacrilato de hidroxietilo.

Pueden utilizarse igualmente mezclas de estos ésteres. El porcentaje en peso de éster metacrilato en la composición está preferiblemente comprendido entre 20 y 80%, más preferiblemente entre 30 y 65%, aún más preferiblemente de 39 a 58%, o bien aproximadamente de 50%.

Como se menciona anteriormente, la utilización de aceleradores de polimerización en las composiciones según la invención permite acelerar la subida del gel de adhesivos que utilizan dichas composiciones, y modificar el pico de exotermia. Sin embargo, puede ser interesante controlar esta subida del gel y retardarla. Esto puede realizarse mediante la adición, a una composición según la invención, de una amina (d) elegida entre el grupo de las anilinas, toluidinas y fenoles, sustituidos o no. Se prefieren especialmente las paratoluidinas de fórmula:



Los grupos R' y R'' utilizables son particularmente grupos alquilo C₁-C₆, grupos OH, grupos OC_nH_{2n+1}, siendo n menor o igual a 4, grupos OOCCH₃ o similares, grupos OR en los que R es un alquilo C₁-C₆. Son aminas (d) particularmente adaptadas especialmente *N,N*-bis-(2-hidroxiethyl)-*p*-toluidina, *N*-metil-*N*-hidroxiethyl-*p*-toluidina o *N,N*-bis-(2-hidroxiethyl)-3-metil-anilina o 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol. La cantidad de estas aminas en la composición está comprendida entre 0,5 y 3% en peso.

La composición puede contener igualmente un monómero de acrilato o metacrilato metálico (e) (sal metálica (o similar) de ácido acrílico o metacrílico), y especialmente basado en cinc. La presencia de este compuesto en la

composición permite especialmente mejorar los rendimientos mecánicos del adhesivo, así como variar los tiempos de gelificación y/o exotermia. Como compuesto (e), se pueden utilizar especialmente los monómeros diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, monometacrilato de cinc, diacrilato de hierro, dimetacrilato de hierro, monometacrilato de hierro, diacrilato de calcio, dimetacrilato de calcio, monometacrilato de calcio, diacrilato de magnesio, dimetacrilato de magnesio y monometacrilato de magnesio. La cantidad de esta sal en la composición está comprendida entre 0,5 y 3% en peso.

Es favorable que la composición contenga igualmente al menos un elastómero (f). Si es necesario, está funcionalizado (presentando un doble enlace en sus extremos, en particular funciones metacrilato para mejorar los enlaces con los monómeros). En ciertos casos, se elige un elastómero líquido. Se utiliza preferiblemente al menos un elastómero funcionalizado, solo o en mezcla con al menos un elastómero no funcionalizado.

Cuando la composición contiene uno o varios copolímeros de bloque elastoméricos (véase a continuación), el elastómero (f) se elige de tal modo que sea compatible en solución con los copolímeros de bloque utilizados. Particularmente, se elige de tal modo que su parámetro de solubilidad de Hildebrand sea compatible con los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros de bloque utilizados. Particularmente, se elige de tal modo que su valor no difiera más de un 10% de la media de valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros de bloque utilizados (por ejemplo, $8,3 (\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ para SIBS MD6455). El parámetro de solubilidad de Hildebrand es bien conocido y se calcula mediante la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva del compuesto. El parámetro de solubilidad de Hildebrand está directamente ligado con las fuerzas de dispersión (fuerzas de Van der Waals) que se ejercen entre las moléculas de una sustancia química. Particularmente, el parámetro de solubilidad de Hildebrand (expresado $\text{cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$) del elastómero (h) está comprendido entre 8 y 9 (entre 16 y 19 cuando se expresan los parámetros de solubilidad en $\text{MPa}^{1/2}$). Se utilizan así preferiblemente elastómeros de tipo homopolímeros de polibutadieno (que se eligen entonces preferiblemente líquidos y funcionalizados) o poliisopreno. Se puede utilizar igualmente policloropreno (neopreno AD10, DuPont, EE.UU.). Se pueden utilizar igualmente elastómeros de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo especialmente funcionalizados. Las funcionalidades están portadas por las cadenas terminales y los agrupamientos funcionales utilizables son agrupamientos carboxilo (COOH), amina (NH o NH_2), metacrilato, vinílicos o epoxídicos.

Se puede utilizar así un polibutadieno funcionalizado tal como HYPRO™ VTB 2000x168 (terminaciones vinílicas), solo o en mezcla con un policloropreno o un polibutadieno no funcionalizado tal como HYPRO™ CTB 2000x162 (terminaciones carboxilo) (Emerald Performance Materials (EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, EE.UU.). Se pueden utilizar igualmente HYPRO™ VTBNX o CTBNX (copolímeros de butadieno-acrilonitrilo) que tienen respectivamente funcionalidades carboxilo y vinílicas, y más particularmente HYPRO™ VTBNX 1300x43 o 1300x33.

Este elastómero (f) está presente favorablemente en una cantidad comprendida entre 4 y 30% en peso en la composición según la invención, preferiblemente entre 6 y 15%, más preferiblemente entre 8 y 12%. Se utiliza una cantidad menor de elastómero cuando la composición contiene uno o varios copolímeros de bloque (véase a continuación).

En un modo de realización particular, la composición contiene además un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero (g). Se elige ventajosamente dicho segundo monómero del copolímero de bloque elastomérico (g) entre isopreno, butadieno y etileno. Particularmente, el copolímero de bloque (g) se elige entre un copolímero de bloque que contiene estireno e isopreno, un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno o etileno, y mezclas de los mismos.

La composición según la invención puede contener también una mezcla de diferentes copolímeros de bloque. Así, en otro modo de realización, comprende un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) (g) y al menos un copolímero de bloque que contiene estireno y butadieno o etileno (h).

Cuando contiene butadieno, este copolímero de bloque (h) puede ser un estireno-butadieno-estireno (SBS) o un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS) tal como Kraton MD6455 (compañía Kraton Polymers) descrito por el Dr. Donn DuBois *et al.* en el congreso "Adhesives & Sealants Council Meeting", Louisville, KY, 9-12 de octubre de 2005.

Cuando contiene etileno, este copolímero de bloque (h) puede ser un SEBS (copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno) o un SEPS (copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno). Estos compuestos están disponibles en la serie Kraton G (Kraton Polymers).

En el modo de realización preferido de la invención, el copolímero de bloque (h) contiene butadieno.

Preferiblemente, el estireno está presente en una proporción comprendida entre 15 y 50%, más preferiblemente entre 22 y 40%, aún más preferiblemente de aproximadamente 28-33% en peso del copolímero SBS. Está presente en una proporción comprendida entre 12 y 24%, más preferiblemente de aproximadamente 18-19% en peso de los copolímeros SIS o SIBS.

Preferiblemente, la composición contiene una mezcla de un SIS y un SIBS en una proporción variable desde 4:1 (en peso en la composición) a 1,5:1. La proporción preferida de SIS con relación a SIBS es de aproximadamente 3:1 o 3,3:1. Sin embargo, se puede utilizar igualmente una mezcla de SIS y SIBS en las mismas proporciones relativas que la mezcla de SIS/SIBS. Se puede utilizar igualmente una mezcla de SIS, SIBS y SBS. Se puede añadir igualmente otro copolímero de bloque a una de estas mezclas.

Los copolímeros de bloque SIS, SBS o SIBS utilizables según la invención son bien conocidos por el especialista en la materia. Se producen especialmente por la compañía Kraton Polymers (Houston, Texas, EE.UU.). Así, se puede utilizar el SIS Kraton D1160 descrito en el documento US 20050238603 o el Kraton D1161, el SBS Kraton D1102 descrito en el documento US 5.106.917 y el SIBS Kraton MD6455 o Kraton MD 6460.

El especialista en la materia sabrá seleccionar los copolímeros de bloque SIS, SIBS y SBS utilizables en la composición según la invención entre los existentes, especialmente en función de su facilidad de disolución en los monómeros utilizados, o su resistencia mecánica de tracción.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende entre 5 y 30% en peso, preferiblemente entre 12 y 25%, más preferiblemente entre 15 y 25%, del o de los copolímero(s) de bloque elastomérico(s).

En un modo de realización particular, la composición según la invención contiene un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno y al menos un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno, o sea una mezcla de SIS/SIBS, una mezcla de SIS/SBS o una mezcla de SIS/SIBS/SBS.

En otro modo de realización, la composición según la invención contiene un solo copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, o sea un SIS.

En otro modo de realización, la composición según la invención contiene un solo copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno, elegido entre un SIBS o un SBS.

Si la composición contiene uno o varios copolímeros de bloque, las proporciones relativas de mezcla de copolímeros de bloque ((g) y/o (h)) y de elastómero (f) están comprendidas entre 4:1 y 0,5:1 en peso en la composición, preferiblemente aproximadamente 2:1. Sin embargo, se pueden tener igualmente proporciones relativas del orden de aproximadamente 0,5:1.

La composición según la invención puede contener igualmente partículas poliméricas elastoméricas (i). Estas partículas se denominan "core-shell" en inglés (de núcleo-cubierta), son bien conocidas por el especialista en la materia y están formadas por una cáscara termoplástico "dura", preferiblemente basada en poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y un núcleo elastomérico generalmente basado en butadieno, a menudo copolimerizado con estireno, o de base acrílica. Se pueden citar especialmente, en la puesta en práctica de la invención, los polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), metacrilato-acrilonitrilo y las mezclas de los mismos.

Estas partículas contienen un núcleo elastomérico reticulado rodeado por una cáscara termoplástico, a menudo un polímero de metacrilato de metilo (PMMA). Las patentes US 3.985.703, US 4.304.709, US 6.433.091, EP 1256615 o US 8.869.497 describen especialmente dichas partículas, que son así bien conocidas por el especialista en la materia.

Se prefieren especialmente partículas modificadores de impactos, y particularmente MBS modificadores de impactos (MBS impact modifiers). En un modo de realización preferido, estos MBS presentan una baja reticulación del polímero que forma el núcleo. Además, estos MBS, además de su resistencia a impactos, presentan igualmente con preferencia resistencia a la rotura inducida por choques.

Los polímeros "core-shell" están disponibles en múltiples compañías. Se pueden citar así GE Plastics o Arkema (París, Francia). Las partículas preferidas son especialmente de tipo Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920 o C859 de Arkema, prefiriéndose MBS C301 y C303H. Se puede utilizar también Durastrength D300 o D340 de Arkema, que presentan un núcleo acrílico rodeado por una cubierta de PMMA. De la misma manera, se pueden utilizar igualmente los MBS desarrollados por Rohm y Haas (Filadelfia, PA, Estados Unidos), especialmente Paraloid™ BTA 753.

Estas partículas (i) pueden utilizarse solas o en mezcla. Así, en un modo de realización particular de la invención, se utiliza una mezcla de partículas de MBS (particularmente C303H y C301) y de partículas que presentan una cubierta de PMMA y un núcleo de acrilonitrilo (especialmente las partículas D340).

Preferiblemente, estas partículas (i) están presentes en la composición en una cantidad comprendida entre 2 y 20% en peso de la composición, preferiblemente entre 5 y 15% en peso.

En un modo de realización particular, la composición contiene igualmente al menos un monómero de éster acrílico (j)

- 5 en el que la parte alcohólica presenta una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (de cadena larga). Así, se utilizan preferiblemente metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, ésteres basados en polietilenglicol o mezclas de estos ésteres. Es preferible que la composición contenga como máximo un 10%, más preferiblemente como máximo un 8%, hasta como máximo un 5% en peso del total de estos monómeros acrílicos de cadena larga. En un modo de realización particular, la composición comprende una mezcla de dos monómeros de ésteres acrílicos de cadena larga. Preferiblemente, cuando la composición solo contiene un único monómero de éster acrílico (h), se prefiere que esté presente en una cantidad menor o igual al 8% en peso, aunque es aceptable que haya una cantidad comprendida entre 8 y 10% cuando la composición contiene una mezcla de estos ésteres (j). En este caso, se prefiere que ninguno esté presente como máximo a un 5%.
- 10 La composición puede contener igualmente otros monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo o estireno.
- 15 La composición según la invención puede contener igualmente un monómero ácido tal como un monómero ácido polimerizable por radicales libres conocido en la materia de tipo ácido carboxílico saturado: ácido maleico, ácido protónico, ácido isoftálico o ácido fumárico. Se puede añadir igualmente acrilato de isobornilo (IBXA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo (POA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA) o isobutoximetilacrilamida (IBMA). Se pueden añadir mezclas de estos compuestos, especialmente una mezcla de HEMA y HPMA. Se prefieren ácido metacrílico o ácido acrílico o HEMA. Se añade entre 2 y 10% de este compuesto, preferiblemente entre 3 y 7%.
- 20 La composición según la invención puede contener igualmente, en sus modos de realización preferidos, al menos un compuesto suplementario tal como un agente reológico. El agente reológico sirve para garantizar una buena viscosidad de la composición según la invención, con el fin de que pueda aplicarse fácilmente sobre las superficies a pegar. Se pueden utilizar poliamidas tales como Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japón) o elementos pulverulentos basados en sílice o equivalentes (sílice pirogénica o sílice de combustión no tratada).
- 25 La composición puede contener igualmente iones metálicos, así como otros compuestos tales como 1',1-acetil-2-fenilhidrazina (entre 0,1 y 5% en peso).
- 30 Puede añadirse igualmente a la composición según la invención otros elementos tales como cargas minerales (TiO₂, CaCO₃, Al₂O₃, fosfato de cinc), agentes resistentes a los rayos UV (tales como 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy) o cera. Pueden añadirse también inhibidores de la polimerización con radicales libres tales como BHT o benzoquinonas como naftoquinona, hidroquinona o etilhidroquinona, para aumentar la vida media de la composición.
- 35 Como se menciona anteriormente, los adhesivos estructurales están formados por dos elementos que son una composición según la invención y un agente catalizador que permite la polimerización y agarre del adhesivo. Estos dos elementos se almacenan en dos compartimentos diferentes y se mezclan en la aplicación del adhesivo.
- 40 Como se ha mencionado, se elige un agente catalizador que sea iniciador de la polimerización con radicales libres, particularmente basado en peróxido. Dichos agentes son bien conocidos en la materia. Se pueden elegir especialmente peróxido de benzoílo, peroxibenzoato de *terc*-butilo o hidroperóxido de cumeno. Se prefiere cuando el agente catalizador contiene entre 5 y 40% en peso de peróxido, particularmente aproximadamente 20% en peso de peróxido. Se utiliza especialmente una pasta que contiene aproximadamente un 20% de peróxido de benzoílo. Este agente catalizador está especialmente contenido en un plastificante como ftalato de diisobutilo o ftalato de bencilo.
- 45 Se utiliza el agente catalizador a una relación de 1:1 a 1:30 (en volumen), preferiblemente de 1:5 a 1:30, aún más preferiblemente de aproximadamente 1:10, con relación al segundo elemento que es la composición según la invención.
- 50 La invención se refiere así a la utilización combinada de una composición según la invención y un agente catalizador que comprende un cebador de polimerización radicalica de tipo peróxido en un procedimiento de adhesión de un material sobre un segundo material, y especialmente cuando al menos uno de los materiales es metálico.
- 55 La utilización de una composición según la invención y de un agente catalizador permite por tanto efectuar el pegado de metales, plásticos y materiales compuestos sobre material compuesto y encuentra así aplicación especialmente en el campo de la construcción de silos, barcos o remolques de camiones. Se puede utilizar igualmente en el campo de la construcción de automóviles o el campo ferroviario.
- 60 Así, la composición permite la adhesión de un material sobre otro material, siendo especialmente uno u otro material un metal, un plástico, madera o un material compuesto. Se puede utilizar por tanto la composición en una u otra de las aplicaciones siguientes: adhesión metal/metal, metal/material compuesto, metal/plástico, metal/madera, madera/plástico, madera/material compuesto, madera/madera, plástico/material compuesto, plástico/plástico o material compuesto/material compuesto.
- 65 La composición según la invención es también particularmente interesante cuando conviene pegar un material sobre un material compuesto o metálico.

Los adhesivos estructurales de metacrilato flexibles de altos rendimientos mecánicos obtenidos con la composición según la invención son elásticos, resistentes a choques y a vibraciones. Permiten realizar ensamblajes por pegado entre materiales de una misma naturaleza química o diferentes, por ejemplo: hormigones, madera, cerámicas, vidrios, ferritas, aluminio, aluminio anodizado, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, metales pintados, acero, cobre, cinc, ABS, PVC, poliéster, compuestos acrílicos, poliestireno, poliéster de capa de acabado o epóxidos, materiales compuestos, materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio, materiales estratificados, en nido de abeja y cualquier material pintado o lacado. Los adhesivos estructurales obtenidos con la composición según la invención son particularmente interesantes para el pegado de acero galvanizado o acero electrocincado.

Pueden rellenar igualmente holguras importantes entre sustratos de grosores, rugosidades y lisuras diferentes y variables con un mejor reparto de las tensiones.

La flexibilidad de esta composición permite así extender los esfuerzos de dilataciones diferenciales entre los sustratos por longitudes elevadas de varios metros, reduciendo y anulando los defectos geométricos (ángulo, rugosidad, lisura).

Las aplicaciones y sectores de actividad referidos comprenden especialmente:

Pegado de refuerzos, raíles, armazones, vigas, tensores, tableros, tabiques, fijaciones, soportes, elementos de carrocería, escuadras de refuerzo, insertos, elementos cilíndricos y cónicos, bisagras, marcos, etc. El pegado con inclusión de estratificación de tabiques y el pegado con relleno necesitan una firmeza mecánica elevada.

Especialmente el pegado de cualquier elemento de estructura o mecánico pegado en la construcción naval, de automóviles, ferroviaria (e infraestructuras), aeronáutica, aeroespacial, de equipamientos electrónicos, electromecánicos, electrodomésticos, estructuras militares, banderas, tableros de señalización (y publicitarios), mobiliario urbano, carpintería de exteriores (ventanas, ventanales, puertas vidrieras, puertas de entrada y de garajes), generadores eólicos, contenedores, trabajos de ingeniería y de infraestructura (especialmente puentes colgantes, plataformas petrolíferas en alta mar, terminales), construcción y fijación de fachadas de inmuebles y de paneles solares.

Cuando el adhesivo producido con una composición según la invención presenta una subida del gel rápida, esto permite resolver los problemas siguientes:

- pegado de imán en la fabricación de altavoces: la subida rápida del tiempo de gelificación sobre la línea de montaje permite inmovilizar o fijar efectivamente las piezas rápidamente sin que tengan tiempo de deslizarse entre sí a una velocidad de fabricación elevada, permitiendo la realización de un pegado cada 2 minutos en lugar de 4 minutos;

- pegado de imán (fabricación de motores limpiaparabrisas, motores pequeños), ensamblaje de componentes electrónicos;

- pegado de insertos de retrovisor sobre parabrisas: metal y plástico sobre vidrio laminado (para la reparación, el operario no debe mantener más de uno a dos minutos el inserto sobre el vidrio);

- pegado de insertos en vertical sobre soportes de metales y materiales combinados: inserto inoxidable macho sobre una placa cuadrada de 32 x 32 mm sobre la que se suelda un casquillo roscado; se trata de un inserto macho con una placa perforada de 38 mm de diámetro sobre la que se suelda una clavija roscada M6 de 25 mm de longitud (véase especialmente el inserto BIGHEAD® (Bighead Bonding Fastener, Bournemouth, RU)). El pegado rápido con un tiempo de gelificación es necesario para evitar que el inserto perforado se deslice sobre el soporte vertical. La cola desempeña rápidamente su papel de remache en el ámbito de las perforaciones del inserto;

- colocación rápida sobre líneas de ensamblaje a alta velocidad y con numerosos materiales;

- colocación y pegado de calces;

- ensamblaje rápido sobre una cadena de montaje con holguras que pueden elevarse hasta 5 mm y con una multitud de materiales: aluminio, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, acero electrocincado, bronce, acero lacado, termoplásticos, vidrios y materiales compuestos,

- pegado con madera y contrachapado, que permite evitar una absorción demasiado rápida de los monómeros por la madera.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar el alcance.

Ejemplo 1: Materias primas utilizadas y metodología

Se utilizan los elementos siguientes:

5 Composición

Monómero de éster metacrilato (a): metacrilato de metilo (MAM)/metacrilato de isobornilo/metacrilato de hidroxietilo;

10 elastómero líquido funcionalizado (f): HYPRO™ VTB 2000x 168 (EPM, EE.UU.);

monómero ácido: ácido metacrílico (AMA);

promotor de la adhesión (b): metacrilato fosfato Genorad 40 (Rahn AG);

15 acelerador de polimerización (c): 4,4',4"-metilidintris-(*N,N*-dimetilanilina) (LCV);

acelerador de polimerización (control): *N,N*-dimetilanilina (DMA) o dimetilparatoluidina (DMPT);

20 toluidina (d): *N,N*-bis-(2-hidroxietil)-*p*-toluidina (PTE);

dimetacrilato de cinc (e): SR 708 (Sartomer);

cargas: iones metálicos, agentes reológicos, agentes pulverulentos;

25 copolímero SIS (g): Kraton D1160 (Kraton Polymers)

copolímero SIBS (h): Kraton MD6455 (Kraton Polymers) 25

agente reológico: Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

30 partículas poliméricas elastoméricas (i): Cleartrength C303H (Arkema)

Agente catalizador

35 Peróxido de benzoilo al 20%.

Relación de mezcla de composición:catalizador= 10:1.

40 Se mide la resistencia al cizallamiento por tracción (CT) según la norma ISO 4587. Brevemente, se utilizan probetas de aluminio 2024T3 de dimensiones 100 x 25 x 1,6 mm (L x l x e). Se pegan dos probetas entre sí, siendo la zona de recubrimiento de 25 x 12 mm (300 mm²), con un grosor de unión de cola de aproximadamente 200 a 400 µm. Se mide a continuación la fuerza necesaria para romper la adhesión tirando de las dos probetas.

45 Con el fin de ser utilizable industrialmente, es preferible que el adhesivo sea manipulable durante varios minutos (lo que corresponde al tiempo de gelificación) y polimerice rápidamente después de la subida del gel. Es favorable que el tiempo de exotermia máximo se aproxime al tiempo de gelificación para que el usuario pueda manipular rápidamente las piezas.

Se mide igualmente el tiempo de gelificación, así como el pico de exotermia máxima.

50

Ejemplo 2: Utilización de una poliamina de alto peso molecular

Se analizan las composiciones siguientes:

| Componentes | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Metacrilato de metilo | 28,5 | 28,5 | 28,5 | 27,0 | 29,0 |
| VTB 2000 x 168 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| Metacrilato de isobornilo | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 |
| Metacrilato de hidroxietilo | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Ácido metacrílico | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Genorad 40 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |

ES 2 382 955 T3

| | | | | | |
|----------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| SR 708 | - | - | - | 1,5 | - |
| DMA | 1,0 | - | - | - | - |
| DMPT | | 1,0 | | | - |
| PTE | | | | | - |
| LCV | - | - | 1,0 | 1,0 | 0,5 |
| Cargas | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| Tiempo de gelificación (en 20 g) | 9 min 25 s | 4 min 10 s | 54 s | 54 s | 2 min 33 s |
| Exotermia máxima | 15 min 40 s 108°C | 7 min 36 s 116°C | 8 min 28 s 119°C | 2 min 36 s 109,5°C | 71 min 48 s 89°C |
| Resistencia al cizallamiento | 16,7 MPa | 15,7 MPa | 15,3 MPa | 17,9 MPa | 15,8 MPa |
| Facies de ruptura | Cohesivo al 100% | Cohesivo al 100% | Cohesivo al 100% | Cohesivo al 100% | Cohesivo al 100% |

Formulación A1: utiliza una amina tal como se describe en la técnica anterior (control).

Formulación A2: utiliza una amina tal como se describe en la técnica anterior (control).

Formulación A3: el tiempo de subida del gel es muy rápido, estando más alejado el pico de exotermia.

Formulación A4: utilización de SR 708 de Sartomer en combinación con LVC: este monómero de dimetacrilato acelera la velocidad de polimerización (tiempo de exotermia) y mejora los rendimientos mecánicos.

5

Estos resultados muestran por tanto que la utilización de una poliamina de alto peso molecular permite acelerar la subida del gel, manteniendo un pico de exotermia alejado de esta subida del gel. La adición de diferentes componentes a la mezcla permite controlar la subida del gel y el pico de exotermia, manteniendo o mejorando los rendimientos mecánicos.

10

Ejemplo 3: Pegado de acero galvanizado bañado en caliente sobre sí mismo

Medida de la resistencia al cizallamiento según el protocolo de la norma ISO 4587 (probetas de acero galvanizado).

15

| Componentes | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Metacrilato de metilo | 28,1 | 27,4 | 25,4 | 26,25 | 28,25 |
| 1,4-naftoquinona | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| VTB 2000x168 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| Metacrilato de isobornilo | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 |
| Metacrilato de hidroxietilo | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Ácido metacrílico | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Genorad 40 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Sacarina | - | - | 2,0 | 2,0 | - |
| DMA | - | 0,9 | 0,9 | - | - |
| PTE | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| LCV | 0,5 | - | - | 0,05 | 0,05 |
| Cargas | 23,5 | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| Resistencia al cizallamiento | 15,7 MPa | 1,1 MPa | 9,3 MPa | 8,2 MPa | 1,5 MPa |
| Facies de ruptura | 100% cohesivo | 100% adhesivo | 100% adhesivo | 100% adhesivo | 100% adhesivo |

NB: La resistencia al cizallamiento de la formulación B1 se efectúa con aluminio. Para B1, el tiempo de gelificación (con 20 g): 11 min 52 s. Exotermia máxima: 14 min 36 s, 104°C. El tiempo de subida del gel está así retardado y próximo al tiempo de exotermia máxima. Este adhesivo está particularmente adaptado a utilidades en el campo del pegado de grandes piezas.

20

Ejemplo 4: Pegado de acero electrocincado realizado sobre sí mismo

Medida de la resistencia al cizallamiento según el protocolo de la norma ISO 4587 (probetas de acero electrocincado).

ES 2 382 955 T3

| Componentes | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Metacrilato de metilo | 49,997 | 49,997 | 47,997 | 47,997 | 48,797 |
| 1,4-naftoquinona | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Kraton D1160 | 16,0 | 16,0 | 16,0 | 16,0 | 16,0 |
| Kraton MD6455 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| VTB 2000x168 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| A2EH | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| HEMA | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Genorad 40 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Ácido metacrílico | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Sacarina | - | - | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| DMPT | 0,9 | - | - | 0,9 | - |
| DMA | - | 0,9 | 0,9 | - | - |
| LCV | - | - | - | - | 0,1 |
| PTE | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Clearstrength 303H | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Disparlon 6500 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Resistencia al cizallamiento | 1,3 MPa | 2,7 MPa | 19,1 MPa | 5,2 MPa | 18,3 MPa |
| Facies de ruptura | 100% adhesivo | 100% adhesivo | 100% cohesivo | 100% adhesivo | 100% cohesivo |

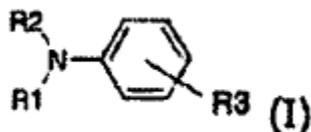
REIVINDICACIONES

1. Composición utilizable en un adhesivo estructural, estando formado dicho adhesivo estructural por dicha composición y por un agente catalizador que comprende un cebador de polimerización radicalica de tipo peróxido, comprendiendo dicha composición:

(a) al menos un monómero de éster metacrilato

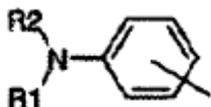
(b) un promotor de la adhesión basado en éster fosfato

(c) un acelerador de la polimerización que comprende una amina terciaria de fórmula I:



15 en la que:

- el grupo R3 es un grupo electrodonante por resonancia que comprende al menos un grupo aromático que es capaz de formar con el radical:



y en combinación con dicho cebador de polimerización radicalica, un sistema conjugado que presenta absorción en el campo visible del espectro electromagnético, para generar una coloración del polímero en el transcurso de la reacción de polimerización de dicho monómero,

- los agrupamientos R1 y R2 son respectiva e independientemente:

- grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,

- grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,

- grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅,

comprendiendo igualmente dicha composición sacarina.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende además un monómero ácido polimerizable por radicales libres.

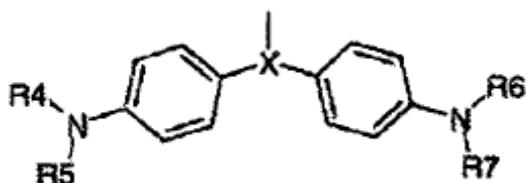
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque dicho monómero ácido polimerizable por radicales libres se elige del grupo constituido por ácido maleico, ácido crotonico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido metacrílico y ácido acrílico.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque comprende además al menos un compuesto elegido entre acrilato de isobornilo (IBXA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo (POA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA) o isobutoximetilacrilamida (IBMA).

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque comprende una mezcla de HEMA y HPMA.

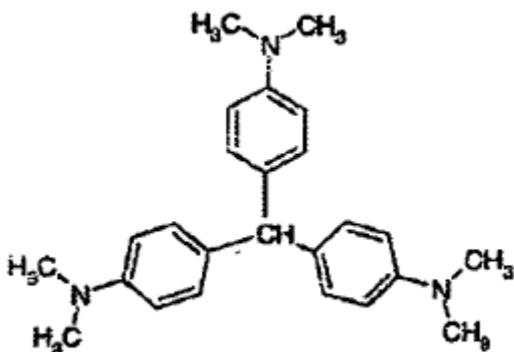
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicho agrupamiento R3 comprende al menos una amina terciaria ligada con un grupo aromático.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el grupo R3 es un grupo de forma:



en la que:

- 5 - X se elige entre: CH, N, y
- R4, R5, R6 y R7 se eligen entre:
- grupos alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₅, lineales o ramificados,
 - grupos arilo o arilalquilo C₅-C₃₀, preferiblemente C₅-C₁₀,
 - grupos alquilideno C₂-C₁₅, preferiblemente C₂-C₅.
- 15 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dicho acelerador de polimerización responde a la fórmula:



- 20 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque dicho promotor de adhesión basado en éster fosfato es metacrilato.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque dicho promotor de adhesión basado en éster fosfato es éster fosfato de 2-hidroxietilmetacrilato o una mezcla de ésteres mono- y difosfato de 2-hidroxietilmetacrilato
- 25 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque comprende igualmente una amina (d) elegida entre el grupo constituido por toluidinas, anilinas y fenoles sustituidos o no.
- 30 12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque comprende además un monómero de acrilato metálico (e).
13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque contiene además al menos un elastómero (f).
- 35 14. Composición según la reivindicación 13, caracterizada porque dicho elastómero (f) se elige entre polibutadieno funcionalizado o no, poliisopreno y mezclas de estos elementos.
15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque contiene además un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero (g).
- 40 16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada porque dicho segundo monómero del copolímero de bloque elastomérico (g) se elige entre isopreno, butadieno y etileno.
- 45 17. Composición según la reivindicación 15 o 16, caracterizada porque dicho copolímero de bloque elastomérico (g) es un copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS) y porque contiene además al menos un copolímero de bloque

elastomérico que contiene estireno y butadieno o etileno (h).

- 5 18. Composición según la reivindicación 17, caracterizada porque dicho copolímero de bloque elastomérico (h) se elige entre un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) y un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS).
19. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque comprende además partículas (i) formadas por una cáscara termoplástico y un núcleo elastomérico.
- 10 20. Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque dichas partículas (i) se eligen entre las partículas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo y mezclas de las mismas.
- 15 21. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque comprende igualmente al menos un monómero de éster acrilato (j) en el que la parte alcohólica presenta al menos una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono.
- 20 22. Composición según la reivindicación 21, caracterizada porque dicho monómero de éster acrilato (j) es un monómero de metacrilato o acrilato.
23. Composición según una de las reivindicaciones 21 o 22, caracterizada porque contiene una mezcla de dos monómeros de acrilato (j).
- 25 24. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizada porque contiene igualmente al menos un compuesto suplementario elegido entre un agente reológico y un monómero ácido.
25. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizada porque el monómero a) se elige entre metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.
- 30 26. Composición según la reivindicación 25, caracterizada porque comprende igualmente un monómero elegido entre metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de glicidiléter, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo y metacrilato de hidroxietilo.
- 35 27. Utilización combinada de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 26 y de un agente catalizador que comprende un cebador de polimerización radicalica de tipo peróxido en un procedimiento de adhesión de un material sobre un segundo material.
28. Utilización según la reivindicación 27, caracterizada porque al menos un material es metálico.