

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 090**

51 Int. Cl.:
C08F 279/00 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06847929 .4**
96 Fecha de presentación: **21.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1979388**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54 Título: **Composiciones elásticas de metacrilato**

30 Prioridad:
21.12.2005 US 752713 P
20.12.2006 US 642489

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
IPS CORPORATION (100.0%)
455 W. VICTORIA STREET
COMPTON, CA 90220, US

72 Inventor/es:
BRIGGS, PAUL C. y
OSAE, SAMUEL B.

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 389 090 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

Composiciones elásticas de metacrilato

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención, se refiere a composiciones líquidas y en forma de pastas, que comprenden una mezcla de polímeros y monómeros acrílicos o metacrílicos, los cuales se endurecen mediante polimerización por radicales libres, para formar materiales flexibilizados de alta resistencia. Las composiciones endurecidas, son generalmente de utilidad como adhesivos, cargas de relleno, y materiales de reparación, recubrimientos y por el estilo.

ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCION

Las composiciones de adhesivos comerciales y pertenecientes al arte anterior de la técnica especializada, capaces de poderse mezclar en un valor de relación de 1 : 1 y que tienen también un tiempo de vida de almacenamiento práctico, o un tiempo de vida de conservación, práctico, hasta ahora, no han sido tan elásticos o dúctiles como los adhesivos que tienen una relación de mezcla usual, pero menos práctica, correspondiente a un valor de 10 : 1. Esto es especialmente evidente, después del envejecimiento del adhesivo, con el transcurso del tiempo, o mediante su exposición a elevadas temperaturas. Éstas últimas composiciones, emplean, de una forma general, peróxido de benzoílo, como especie de iniciador primario. La combinación de catalizadores más antigua y que es la más extensamente utilizada, comprende peróxido de benzoílo y una amina terciaria, aromática. La amina, se incorpora, generalmente, en el polímero y la mezcla de monómeros, y el peróxido de benzoílo, se suministra separadamente, y se añade a la composición de monómeros, en el momento del uso. El factor de relación de mezcla, de la composición de monómero, con respecto al peróxido, de una forma típica, es el correspondiente a un valor de 100 : 1, en el caso en el que se utilice BPO puro, y de valor de 10 : 1 ó menos, si éste se encuentra diluido con un plastificante, para un mezclado más conveniente. El factor de relación práctico, mínimo, de la composición de monómeros con respecto al componente peróxido, es el correspondiente a un valor de 4 : 1, debido al hecho de que, el plastificante inerte y otros ingredientes, en el componente de peróxido, tienen un efecto negativo sobre las propiedades de la composición curada. El peróxido de benzoílo, no es estable, cuando se encuentra mezclado con monómeros de metacrilato. La estabilidad de las especies de catalizadores de peróxido, en mezcla con mezclas de metacrilato, es necesaria, con objeto de obtener un almacenaje seguro y práctico, previamente a su uso, en formulaciones típicas con un factor de relación de mezcla, correspondiente a un valor de 1 : 1. Por estas razones, el peróxido de benzoílo, no es un componente del catalizador, en las formas preferidas de presentación de las composiciones inventivas.

Los adhesivos de metacrilato comerciales y correspondientes al arte anterior de la técnica especializada, con un factor de relación de mezcla de 1 : 1, emplean, de una forma típica, un sistema de iniciador, que comprende una especie de iniciador de cloruro de sulfonilo, un hidroperóxido, u otras especies de co-iniciadores, estables, no-BPO, y un activador de amina-aldehído. Las especies iniciadoras, se incluyen en la porción o componente adhesivo A, del adhesivo, y el activador de aldehído – amina, se incluye en la porción del activador del componente A del adhesivo. Una fuente usual de cloruro de sulfonilo, es el polietileno clorosulfonado, el cual se encuentra comercialmente disponible en el mercado, comercializándose con el nombre de Hypalon, de la firma duPont. Una activador preferido de aldehído-amina, es el Reillcat ASY-2; un producto de reacción de butiraldehído y anilina, el cual se encuentra enriquecido en el contenido del componente activo de dihidropiridina, al cual se le hace referencia, de una forma genérica, como DHP.

Mientras que, el sistema de curado de hidroperóxido / cloruro de sulfonilo / DHO, ha proporcionado un medio para producir adhesivos con un factor de relación de mezcla, conveniente y no crítico, correspondiente a un valor de 1 : 1, la formulaciones resultantes, no se han preferido, para las aplicaciones de adhesivos estructurales mayormente solicitadas. Este se debe al hecho de que, estas formulaciones, son típicamente más rígidas y pueden convertirse en frágiles, con el envejecimiento relativo a las composiciones curadas con BOP y aminas terciarias. Así, por lo tanto, existe una necesidad reconocida, en cuanto al hecho de poder disponer de adhesivos con un conveniente factor de relación de mezcla, correspondiente a un valor de 1 : 1, y un alto grado de flexibilidad y de retención de la flexibilidad, después del envejecimiento. Se ha descubierto, ahora, el hecho de que, pueden utilizarse copolímeros de bloque, específicos, de estireno, butadieno e isopreno, para formular composiciones de adhesivos, con estas deseadas características, mediante la utilización de componentes que proporcionan un factor de relación de mezcla, conveniente, correspondiente a un valor de 1 : 1. Adicionalmente, además, en formas preferidas de presentación, estas composiciones, pueden formularse sin el uso de peróxido de benzoílo.

El documento de patente estadounidense US 4.574.142., cuya patente se concedió a Charnock, da a conocer monómeros acrílicos de dos partes, fortalecidos, a base de composiciones de adhesivos que emplean cauchos de copolímeros de bloque de estireno – butadieno (SBS). Solamente se dan a conocer copolímeros de bloque de estireno y butadieno, y no se da a conocer, tampoco, ninguna preferencia para los factores de relación relativos del butadieno o el estireno, ni la estructura del polímero. Se utiliza un componente de aldehído-amina, como parte del sistema catalizador de curado. No obstante, se especifica el hecho de que, la composición, incluye un sistema

5 catalizador de radicales libres, el cual se encuentra exento de cloruro de sulfonilo orgánico. Los cloruros de sulfonilo, tales como el polietileno clorosulfonado, los cuales son acelerantes preferidos para los adhesivos pertenecientes al arte anterior de la técnica especializada, se excluyen específicamente de las composiciones. Se da también a conocer el policloropreno, otro polímero clorado, utilizando en la composiciones correspondientes al arte anterior de la técnica especializada, y el cual tiene unos efectos no deseados. Así, de este modo, o bien excluye, o bien se aparta, en sus enseñanzas, de cualesquiera especies que contengan cloro, en las composiciones, especialmente, cloruros de sulfonilo.

10 El documento de patente estadounidense US 5.206.288, da a conocer mejoras en las propiedades de adherencia o unión, a bajas temperaturas, con composiciones que combinan elastómeros con reducidas temperaturas de transición vítrea, T_g, y modificadores de la resistencia al impacto del tipo núcleo – envoltura. En una forma de presentación, la cual emplea Kraton, en una formulación, mezclado a un factor de relación de aproximadamente 1 : 1, el sistema catalizador, comprende BPO en forma de pasta, como aditivo, en un polímero, en el componente monómero, y una amina terciaria, N,N-dimetil-p-toluidina, en el otro. El BPO, no es un componente preferido de las composiciones de las formas preferidas de presentación.

15 El documento de patente estadounidense US 6.989.416, da a conocer un adhesivo de metacrilato, con una flexibilidad mejorada, a base de copolímeros de bloque de estireno y butadieno. Los adhesivos, contienen peróxidos, e iniciadores de aminas terciarias, pero no contienen cloruros de sulfonilo, ni cualquier otro componente que porte azufre, o componentes de DHP. Adicionalmente, además, éstos utilizan, de una forma preferible, peróxido de benzoílo en forma de pasta, como componente catalizador, en un valor de relación de 10 : 1.

RESUMEN DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE PRESENTACIÓN DE LA INVENCION

25 Las formas preferidas de presentación de la presente invención, proporcionan composiciones de adhesivos estructurales, de dos partes, los cuales exhiben una elasticidad mejorada y una retención de la elasticidad. Las composiciones de adhesivos, son mezclas de monómeros y polímeros de acrilato o de metacrilato, los cuales comprenden:

30 Componente A: uno o más monómeros de ésteres de acrilato o de metacrilato, y un compuesto que contiene azufre, de una forma preferible, un cloruro de sulfonilo, y Componente B: uno o más monómeros de ésteres de acrilato o metacrilato, y un promotor o activador de amina, de una forma preferible, un producto de reacción de amina-aldehído, en donde, bien ya sea el componente A, ó bien ya sea el componente B, o ambos, comprenden adicionalmente un componente termoplástico de copolímero de bloque, seleccionado de entre el grupo consistente en:

- 35 a. un copolímero de bloque, lineal, de estireno-butadieno-estireno
 b. un copolímero de bloque, radial, de estireno-butadieno-estireno, más un plastificante
 40 c. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, y
 d. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, y un polímero promotor de adherencia, de una forma preferible, un polímero clorado.

45 Las composiciones, son particularmente apropiadas, para las formulaciones tales como las de adhesivos de curado a la temperatura ambiente, con un factor de relación de mezcla conveniente, correspondiente a un valor de relación de 1 : 1. Mientras que, no es un requerimiento, para las composiciones, el que éstas se mezclen en factor de relación de mezcla, correspondiente a un valor de 1 : 1, para beneficiarse de las ventajas de la presente invención, éste factor de relación de mezcla, es un rasgo distintivo o característica altamente preferido y práctico, para los productos comerciales. Adicionalmente, además, estas formas de presentación, no requieren la presencia de peróxido de benzoílo. La presente invención, se refiere, también, a un procedimiento para la formulación de un adhesivo, en 50 factor de relación de mezcla correspondiente a un valor de 1 : 1, de la forma que se define en las reivindicaciones anexas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 Se ha descubierto, ahora, el hecho de que, un importante elemento de utilidad, para una elasticidad mejorada y permanente, en formulaciones capaces de conseguir un factor de relación de mezcla más conveniente, correspondiente a un valor de relación de 1 : 1, es el consistente en un componente termoplástico de copolímero de bloque, utilizado en combinación con determinados sistemas de iniciación mediante radicales libres. Los componentes termoplásticos de copolímeros de bloque, preferidos, se seleccionan de entre el grupo consistente en

- 60 a. un copolímero de bloque, lineal, de estireno-butadieno-estireno, con un contenido de estireno correspondiente a valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un porcentaje del 20%, hasta un porcentaje del 45%
 b. un copolímero de bloque, radial, de estireno-butadieno-estireno, con un contenido de estireno correspondiente a valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un porcentaje del 20%, hasta un porcentaje del 45%, más 65 un plastificante

c. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, con un contenido de estireno correspondiente a valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un porcentaje del 10%, hasta un porcentaje del 45%, y

5 d. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, con un contenido de estireno correspondiente a valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un porcentaje del 10%, hasta un porcentaje del 45%.

10 Los ejemplos de copolímeros de bloque, termoplásticos, aceptables, se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, de procedencia de la firma Kraton Polymers, Inc., con el nombre comercial y marca registrada de Kraton®, de procedencia de la firma Dexto Polymers, con el nombre comercial y marca registrada de Vector®, y de procedencia de otros fabricantes. Los sistemas de iniciación por radicales libres, preferidos, incluyen a los compuestos que contienen azufre, de una forma preferible, los cloruros de sulfonilo o sulfimidados, combinados con una dihidropiridina.

15 Cuando las composiciones en concordancia con la presente invención, se formulan como adhesivos, se utiliza, de una forma preferible, un polímero promotor de la adherencia, para mejorar la resistencia de la unión o adhesión, de las composiciones curadas, sobre una variedad de materiales plásticos, cerámicas metálicas, madera, y otros materiales, o combinaciones de materiales. La elección de los polímeros que promocionan la adhesión, depende de la naturaleza de los materiales a ser unidos o adheridos, y de las propiedades físicas requeridas de la composición curada de adhesivo.

20 Los polímeros promotores de adherencia preferidos, son las resinas y elastómeros termoplásticos, los cuales son solubles o dispersables en los monómeros de metacrilato. Los polímeros preferidos, para este propósito, se dan a conocer en el documento de patente estadounidense US 4.182.644, el cual se incorpora aquí, en este documento, a título de referencia. Los polímeros promotores de adherencia más preferidos, son los polímeros clorados, y siendo, los polímeros mayormente preferibles, los polímeros consistentes en elastómeros clorados, incluyendo a polietileno clorosulfonado, el polietileno clorado, y los polímeros de policloropreno. Las mezclas de cualesquiera o de la totalidad de los polímeros preferidos, pueden emplearse, de una forma ventajosa.

30 Otros polímeros que pueden utilizarse, de una forma ventajosa, en las formulaciones de invención, son los modificantes del impacto, de una forma preferible, los modificantes del impacto, del tipo núcleo envoltura. Adicionalmente a proporcionar una adherencia mejorada a algunos materiales, esta clase de polímeros, pueden proporcionar unos beneficios adicionales de una mejora de propiedades reológicas o de manipulación, y otras mejoras adicionales, en la ductilidad o resistencia de las composiciones curadas. Los beneficios de los modificantes del impacto y, de una forma particular, los modificantes del impacto, del tipo núcleo – envoltura, se dan a conocer en el documento de patente europea EP 4 536 546, el cual se incorpora aquí, en este documento, a título de referencia.

40 Los monómeros de acrilato y de metacrilato utilizados en las formas preferidas de presentación de las formulaciones de la invención, son bien conocidos, por parte de aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica, y éstas se dan a conocer, en el documento de patente estadounidense US 4.182.644, citado anteriormente, arriba. Los monómeros mayormente preferidos, son el monómero de metacrilato de metilo, y los monómeros de alto peso molecular, en donde, la porción alcohol del monómero, se basa en un porción de hidrocarburo C₆, ó superior. Un monómero mayormente preferido de este último tipo, es el metacrilato de laurilo. Los monómeros no insaturados de metacrilato, o los monómeros de vinilo, tales como el estireno, el vinil-tolueno, el alfa-metil-estireno, y otros, pueden utilizarse, en la cantidad que sea necesaria, para proporcionar unos beneficios específicos, tales como el control de la tasa de curado.

50 Las especies de iniciadores de una forma preferida de presentación de las composiciones de la presente invención, incluyen a los compuestos y peróxido que contienen azufre. Los activadores de una forma preferida de presentación de la presente invención, incluyen a las aminas aromáticas terciarias, a los activadores amina-aldehído, a las especies de metales activos. Los compuestos que contienen azufre, preferidos, incluyen a los cloruros de sulfonilo, o a los polímeros clorosulfonados, tales como el polietileno clorosulfonado, y sulfimidados, incluyendo a la sulfimida benzóica o sacarina. Los peróxidos preferidos, incluyen a los hidroperóxidos, tales como el hidroperóxido de cumeno, y al peróxido de metil-etil-cetona, a los ésteres de benzoatos, incluyendo al perbenzoato de tert.-butilo, y a otras especies peroxídicas, las cuales se conocen bien, en el arte especializado de la técnica. El peróxido de benzoilo, no se prefiere.

60 Los activadores preferidos, son aductos de butiraldehídos y de anilina, incluyendo a los productos que se encuentran enriquecidos en el componente activo de dihidropiridina (DHP), el cual se encuentra comercialmente disponible en el mercado, con el nombre comercial de Reillcat ASY-2. Las composiciones, pueden también componer una especie organometálica, capaz de incrementar la reactividad y la velocidad de curado del adhesivo. Las especies metálicas activas preferidas, son los compuestos de metales de transición, de una forma más preferible, los derivados de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como el naftenato de cobre, el octoato de cobre, o compuestos organometálicos similares, los cuales son familiares, para aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica.

65

Una importante característica de las formas preferidas de presentación de la presente invención, es la aportación de composiciones, las cuales, cuando se encuentran completamente curadas, exhiben unas mejoras excepcionales, en las propiedades mecánicas, con respecto a las composiciones correspondientes al arte anterior de la técnica especializada, las cuales son capaces de una formulación, como productos adhesivos de una factor de relación de mezcla, correspondiente a un valor de relación de 1 : 1. Cuando se someten a tests de ensayo para las propiedades mecánicas de la masa, en concordancia con la el procedimiento de la norma ASTM D638, las composiciones de adhesivos de metacrilatos, correspondientes al arte de la técnica anterior, exhiben una amplia y mezclada gama de los comportamientos termoplástico, viscoelástico y elástico. Estos fenómenos, se encuentran descritos en el documento de publicación de patente estadounidense US 2005 / 0 004 303 A1, el cual se incorpora aquí, en este documento, a título de referencia. Para los propósitos de esta discusión, las significativas mejoras de en las composiciones preferidas, de las formas preferidas de presentación de la presente invención, consisten en una combinación de la alta resistencia a la tracción, y de alargamiento a la rotura, combinados con un alto grado de elasticidad lineal, deformación recuperable previamente al rendimiento de flexión, y preferiblemente, un esfuerzo de endurecimiento significativo, previamente a la rotura. Desde el punto de vista de la ingeniería, estas son unas características altamente deseables, para un adhesivo estructural.

Adicionalmente a los componentes poliméricos citados anteriormente, arriba, pueden utilizarse cualesquiera de entre el gran número de componentes adicionales que se conocen bien, por parte de aquellas personas expertas en el arte especializado de la técnica, para formular las composiciones adhesivas de las formas preferidas de presentación de la presente invención. Éstos incluyen a los promotores de adherencia, no poliméricos, tales como los ácidos carboxílicos polimerizables, y los ésteres de fosfatos acrilados o metacrilados, los inhibidores de corrosión, incluyendo a los compuestos de zinc y molibdatos, resinas epoxi, cargas, plastificantes, ceras de barrera de vapor, y por el estilo. Éstos pueden también incluir a resinas de poliéster, y a alcoholes acetilénicos.

Las composiciones preferidas, comprenden (a) un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde el 20 por ciento hasta el 90 por ciento, de un monómero metacrílico; (B) un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde el 0,2% por ciento hasta el 30 por ciento, de un compuesto que contiene azufre o un polímero clorosulfonado, (C) un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde el 0,05 por ciento hasta el 10 por ciento, de un promotor de amina, de una forma preferible, una dihidropiridina, y (D) un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde el 5 por ciento hasta el 50 por ciento, de un componente termoplástico de copolímero de bloque. En caso necesario, pueden también añadirse promotores adicionales, de una forma particular, promotores de adherencia. El uso de peróxido de benzoilo, no es preferencial.

La formas preferidas de presentación, pueden también entenderse adicionalmente, a partir de una revisión de los ejemplos que se facilitan a continuación. No obstante, estos ejemplos, no pretenden limitar, en modo alguno, el alcance de la invención.

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE METACRILATO

Se procede a preparar soluciones stock de copolímeros de bloque termoplásticos, en un recipiente (tarro) de vidrio de un galón de capacidad, mediante la utilización de un rodillo para tarros, para disolver cantidades suficientes de polímero en metacrilato de metilo, para proporcionar soluciones con concentraciones correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes de un 30 – 45%. Para los ejemplos individuales, la viscosidad final, se ajusta mediante la adición de una cantidad adicional de MMA, después de añadir los ingredientes adicionales de la formulación. Justo previamente antes preparar los especímenes de ensayo, se procede a añadir, el componente de DHP ó el componente de BPO, como aditivo final, para iniciar la polimerización.

PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES DE ENSAYO

Se procede a medir las propiedades de tensión – resistencia en masa de los adhesivos, en concordancia con el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D638. Los especímenes de ensayo, se preparan procediendo a mezclar una cantidad suficiente de adhesivo, con objeto de preparar una película uniforme y plana de adhesivo, de un valor de 6 a 7 pulgadas, en cuanto a lo referente a su tamaño, y de aproximadamente 0,125 pulgadas, en cuanto a lo referente espesor. Los componentes del adhesivo, se combinan en factores de relación de mezcla especificados, mediante una simple agitación manual, en un vaso de precipitación. Después de haber procedido a mezclar cuidadosamente y a fondo el adhesivo, el vaso de precipitación, se emplaza en una cámara de vacío, y se aplica vacío, de una forma intermitente, con objeto de eliminar el aire, hasta que la última aplicación de vacío, o las dos últimas aplicaciones de vacío, no produzcan una espumación o expansión adicional. Se procede, a continuación, a transportar el adhesivo, a uno o dos placas de plástico, de aproximadamente 12 pulgadas, en cuanto a lo referente a su diámetro, con una capa de un tamaño similar, de una película de liberación, de Mylar, sobre la parte superior de ésta. El adhesivo, se emplaza en el centro de la película, y un película felpuda de Mylar y la placa, se emplazan sobre el adhesivo, y se comprimen hacia abajo, de una forma uniforme, para extender la película. Se procede a emplazar suplementos metálicos de ajuste, alrededor del perímetro de las placas, con objeto de establecer el deseado espesor de película.

ES 2 389 090 T3

Una vez se han curado las películas, las placas, se retiran. Se procede a cortar cargas de ensayo, de la película, de la forma que se especifica en el procedimiento de ensayo, teniendo un especial cuidado en cuanto al hecho de cortar los especímenes, en la sección más exenta de huecos, de la película. Las películas, se dejan curar, durante el transcurso de toda la noche, a la temperatura ambiente, seguido de un tratamiento térmico de post-curado, a una temperatura de 82°C, durante un transcurso de tiempo de una hora, previamente a cortar las cargas de ensayo. Cada número de ensayo, es la media de cinco especímenes de ensayo individuales.

Los ejemplos 1 – 5, comparan las formulaciones preferidas (2 – 4), con una formulación (5) correspondiente al arte anterior de la técnica especializada. La comparación de los ejemplos 1 y 2, ilustra el efecto de plastificante añadido, para proporcionar las propiedades deseada, cuando el copolímero de bloque termoplástico, es un copolímero de bloque SBS, radial.

EJEMPLOS

| 15 | Ejemplo comp. 1 | 2 | 3 | 4 | Ejemp. comparativo 5 | |
|----|--|--|--------|---------------------------------------|----------------------|--------|
| | <u>Componente</u> | | | | | |
| | MMA Monómero | 63,81 | 53,85 | 58,50 | 59,25 | 61,50 |
| | Ácido metacrílico | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| 20 | Kraton D 1116 | 27,35 | 27,40 | | | |
| | Kraton D 1101 | | | 31,50 | | |
| | Kraton D 1111 | | | | 31,90 | 33,00 |
| | DOP | | 10,00 | | | |
| | P-TSCI | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | |
| 25 | CHP | 0,75 | 0,75 | 0,50 | 0,75 | |
| | DHP | 2,50 | 2,50 | 2,40 | 2,50 | |
| | HET | | | | | 0,5 |
| | Solución de CuAcAc | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | |
| | Benox B55 | | | | | 2,5 |
| 30 | Propiedades de tracción según norma ASTM D638 después de un post-curado de 82°C / 1 hora | | | | | |
| 35 | Resistencia a la tracción (psi) | 1190 | 905 | 1545 | 1295 | 1467 |
| | Alargamiento, % | 91,8 | 407 | 342 | 534 | 100 |
| | Endurecimiento por deformación Si / No | No | Si | Si | Si | No |
| | <u>Copolímero de bloque</u> | | | | | |
| 40 | Tipo | SBS | SBS | SBS | SIS | SIS |
| | Linear / Radial | Radial | Radial | Lineal | Lineal | Lineal |
| | Plastificante Si / No | No | Si | No | No | No |
| 45 | <u>Otros componentes</u> | | | | | |
| | MMA monómero | Monómero de metacrilato de metilo | | Lucite | | |
| | Kraton | Copolímero de bloque termoplástico | | Kraton | | |
| | Polímeros | | | | | |
| 50 | DOP | Plastificante de ftalato de dioctilo | | Aldrich | | |
| | p-TSCI | Cloruro de p-toluenosulfonilo | | Aldrich | | |
| | CHP | Hidroperóxido de cumeno | | Hercules | | |
| | DHP | Hidropiridina enriquecida (DHP) | | Reilly Industries | | |
| | HET | N,N-bis-hidroxiethyltoluidina | | Bayer | | |
| 55 | Solución de CuAcAc | Solución al 0,5% de acetilacetato de cobre en MMA monómero | | Preparación de laboratorio de Aldrich | | |
| | Benox B55 | Plastificante de peróxido / benzoato de benzilo al 55% | | Norac | | |
| 60 | Las composiciones particularmente preferidas, se muestran en los ejemplos 2, 3 y 4. | | | | | |

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de adhesivo, de dos partes, que comprende un componente A y un componente B, capaz de mezclarse en un factor de relación de mezcla de 1 : 1, para formar adhesivos elásticos y dúctiles, en donde,
- 5 el componente A: comprende uno o más monómeros de ésteres de acrilato o de metacrilato, y un compuesto que contiene azufre, y el componente B: comprende uno o más monómeros de ésteres de acrilato o metacrilato, y un promotor o activador de amina,
- 10 en donde, bien ya sea el componente A, ó bien ya sea el componente B, o ambos, comprenden adicionalmente un componente termoplástico de copolímero de bloque, seleccionado de entre el grupo consistente en:
- a. un copolímero de bloque, lineal, de estireno-butadieno-estireno,
 b. un copolímero de bloque, radial, de estireno-butadieno-estireno, con un plastificante,
 c. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, y
 15 d. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno,
- y un polímero promotor de adherencia.
- 2.- El adhesivo de dos componentes, de la reivindicación 1, en donde, el uno o más monómeros de éster de acrilato o de metacrilato, se seleccionan de entre el grupo consistente en monómeros de metacrilato de metilo, y monómeros de acrilato y metacrilato de alto peso molecular, en donde, la porción alcohol del monómero, se basa en una porción hidrocarburo C₆ ó mayor, y mezclas de entre éstos, y de una forma más preferible, metacrilato de laurilo; y en donde, el compuesto que contiene azufre, es un cloruro de sulfonilo o sulfimida; y en donde, el promotor de amina, es un producto de reacción de amina – aldehído o dihidropiridina.
- 25 3.- El adhesivo de dos partes, de la reivindicación 1 ó 2, en donde, los componentes del polímero de bloque, termoplástico, en los grupos a), b) ó d), de la reivindicación 1, comprenden, adicionalmente, un polímero de promoción de adherencia.
- 30 4.- El adhesivo de dos partes, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en donde, el polímero promotor de adherencia, es un polímero clorado y, de una forma más preferible, un polímero clorado, seleccionado de entre el grupo consistente en polietileno clorosulfonado, polietileno clorado, polímeros de policloropreno, y mezclas de entre éstos.
- 35 5.- El adhesivo de dos partes, de la reivindicación 1 ó 2, el cual comprende adicionalmente un modificador del impacto, de una forma preferible, un modificador del impacto, del tipo núcleo – envoltura.
- 6.- La composición del adhesivo de dos partes, de la reivindicación 1 ó 2, la cual comprende adicionalmente un iniciador seleccionado de entre el grupo consistente en compuestos que contienen azufre, peróxidos, y mezclas de entre éstos, en donde, los peróxidos, se seleccionan, de una forma preferible, de entre el grupo consistente hidroperóxido de cumeno, peróxido de metiletilcetona, ésteres de benzoatos, incluyendo al per-benzoato de tert.-butilo y mezclas de entre éstos y, de una forma más preferible, en donde, el iniciador, no incluye cloruro de benzoílo.
- 40 7.- La composición del adhesivo de dos partes, de la reivindicación 1 ó 2, la cual comprende adicionalmente un activador que comprende aductos de butiraldehído y anilina.
- 45 8.- Una composición de un adhesivo de dos partes, capaz de mezclarse en un factor de relación de mezcla de 1 : 1, para formar adhesivos elásticos y dúctiles, la cual comprende,
- 50 de un 20 a un 90%, en peso, de uno o más monómeros de ésteres de acrilato o metacrilato, seleccionados, de una forma preferible, de entre el grupo consistente en monómeros de metacrilato de metilo, y monómeros de acrilato y metacrilato de alto peso molecular, en donde, la porción alcohol del monómero, se basa en una porción hidrocarburo C₆ ó mayor, y mezclas de entre éstos, y de una forma más preferible, metacrilato de laurilo; de un 0,02% a un 30% de un compuesto que contiene azufre, de una forma preferible, cloruro de sulfonilo o sulfimidias; de un 0,05 a un
- 55 10%, en peso, de un promotor de amina, de una forma preferible, un producto de reacción de amina aldehído, ó dihidropiridina; un promotor de adherencia, y de un 5 a un 50%, en peso, de un componente copolímero de bloque, termoplástico, seleccionado de entre el grupo consistente en
- a. un copolímero de bloque, lineal, de estireno-butadieno-estireno,
 60 b. un copolímero de bloque, radial, de estireno-butadieno-estireno, con un plastificante,
 c. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno, y
 d. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno,
- y un polímero promotor de adherencia.
- 65

- 9.- Un procedimiento para la formulación de un adhesivo, con un factor de relación de 1 : 1, el cual comprende preparar un componente A, que comprende uno o más monómeros de ésteres de acrilato o de metacrilato, y un compuesto que contiene azufre, preparar un componente B, que comprende uno o más monómeros de ésteres de acrilato o metacrilato, y un promotor o activador de amina,
- 5 en donde, bien ya sea el componente A, ó bien ya sea el componente B, o ambos, comprenden adicionalmente un componente termoplástico de copolímero de bloque, seleccionado de entre el grupo consistente en
- a. un copolímero de bloque, lineal, de estireno-butadieno-estireno,
 - b. un copolímero de bloque, radial, de estireno-butadieno-estireno, con un plastificante,
 - 10 c. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno,
 - d. un copolímero de bloque, lineal o radial, de estireno-isopreno-estireno,
- y mezclas de entre éstos,
- en donde, el factor de relación del componente A con respecto al componente B, es de 1 : 1, mezclar el componente A con el componente B, para formar una composición de adhesivo; y
- 15 en donde, de una forma preferible, el peróxido de benzoílo, no se utiliza, con el componente A ó el componente B.
- 10.- El procedimiento de la reivindicación 9, el cual comprende adicionalmente la adición de un promotor de adherencia, al componente A ó el componente B, ó a ambos.