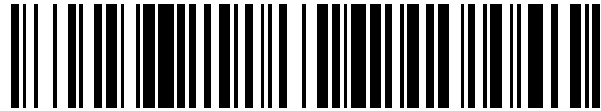


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 473**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 167/06 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08F 263/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2004 E 04794130 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1682626**

54 Título: **Composiciones de adhesivo para el pegado y rellenado de conjuntos grandes**

30 Prioridad:

17.10.2003 US 688441

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

28.05.2014

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 2 463 473 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 de adhesivo para el pegado y rellenado de conjuntos grandes

5 Antecedentes de la invenciónÁmbito de la invención

10 Esta invención se refiere a composiciones de adhesivo o relleno de compuestos vinílicos polimerizables, que son útiles para una gran variedad de usos como adhesivos, recubrimientos, rellenos, reparaciones y aplicaciones afines. Más en particular, esta invención se refiere a composiciones de adhesivos vinílicos polimerizables por reticulación de dos componentes a temperatura ambiente, que contienen mezclas de monómeros polimerizables por radicales libres y aditivos que generan calor y sufren expansión y contracción durante el proceso de polimerización. Las composiciones mejoradas contienen mezclas de elastómeros, resinas termoplásticas, monómeros acrilato, metacrilato y estirénicos, y resinas de poliéster o de éster vinílico, que pueden aplicarse en masas grandes o secciones transversales gruesas sin generación de gases y sin formación de cavidades huecas como consecuencia de la reacción exotérmica de reticulación. Se refiere también a mejoras de la capacidad de los adhesivos basados en las composiciones para unir materiales termoplásticos con termoendurecidos y para unir tales materiales con una menor tendencia a provocar el "efecto de copiado" (read-through) en la zona de la unión. Se refiere además a mejoras de la capacidad de las composiciones de reticular con una superficie no pegajosa y un bajo olor residual, en especial cuando se formulan para tener aplicaciones de tiempo de procesado largo, en la que intervienen piezas o conjuntos de gran extensión o tamaño. Se refiere además a mejoras de las propiedades físicas y de la capacidad de unión adhesiva de las composiciones modificadas.

25 Antecedentes

En la técnica ya se conocen las composiciones vinílicas polimerizables adhesivas, que son útiles para un gran número de aplicaciones como adhesivos, recubrimientos, rellenos, reparaciones y similares. Las composiciones de la técnica anterior incluyen formulaciones basadas en monómeros acrilato y metacrilato, estireno monómero y derivados de estireno y también en resinas de poliéster y resinas de éster vinílico. Las composiciones son en general líquidas o pastas que polimerizan y reticulan cuando se mezclan inmediatamente antes del uso dos componentes envasados por separado, uno de ellos contiene un iniciador de polimerización, por lo general un peróxido, y el segundo contiene un promotor, por lo general una amina.

35 Un grupo especialmente útil de composiciones vinílicas polimerizables está formado por las mezclas de polímeros disueltos o dispersados en monómeros acrilato o metacrilato. Tales composiciones pueden proporcionar un gran número de beneficio en prestaciones y propiedades a las aplicaciones de unión por adhesivo y similares, incluida una gran resistencia mecánica de la unión, la adhesión a una gran variedad de materiales con una preparación mínima de la superficie y una reticulación rápida. El metacrilato de metilo es un monómero preferido para estos adhesivos, porque tiene un coste relativamente bajo y proporciona propiedades mecánicas elevadas en las composiciones formuladas. Los expertos reconocen que este grupo de composiciones polimerizables son superiores en muchos aspectos a las que se basan en resinas de poliéster y resinas de éster vinílico, en especial en lo referente a su ductilidad y adhesión a una gran variedad de superficies de materiales.

45 Las resinas de poliéster por lo general contienen estireno, que es más barato que el metacrilato de metilo. Se emplean muy a menudo en mástiques o materiales de relleno de carrocería de automóvil, en masillas de poliéster para barcos y otros materiales de relleno, de adhesión y de reparación. Las composiciones de poliéster/estireno son preferidas en aquellas aplicaciones, en las que se subraya la capacidad de rellenar económicamente cavidades huecas grandes y brechas con una capacidad funcional adecuada antes que subrayar las propiedades físicas y atributos similares de prestación de precio más elevado. Por consiguiente, un aspecto sorprendente de esta invención es la consecución de mejoras de las prestaciones de las composiciones de la invención con la incorporación de resinas de poliéster.

55 Muchos de los beneficios aportados por las composiciones de la invención son útiles para las aplicaciones no adhesivas citadas previamente. Sin embargo, las aplicaciones adhesivas se hallan entre las más solicitadas de las mencionadas previamente para tales composiciones. Por esta razón, la discusión y los ejemplos que siguen y las mejoras de la invención que contienen se centrarán sobre todo en las aplicaciones adhesivas, dando por supuesto que pueden extrapolarse fácilmente a las demás aplicaciones citadas.

60 La aceptación creciente de adhesivos de metacrilato ha ampliado su utilización a conjuntos y aplicaciones cada vez mayores, lo cual se ha traducido en requisitos de aplicación más exigentes. Por ejemplo, los conjuntos fabricados grandes requieren adhesivos un dilatado tiempo disponible para el procesado. En el caso de las aplicaciones adhesivas, el tiempo disponible (open time), el tiempo de procesado y el tiempo disponible para el procesado son términos sinónimos, que definen el tiempo transcurrido entre el momento del mezclado de los componentes adhesivos separados y la llegada a un grado de polimerización o reticulación, que impida la formación de una unión eficaz. Al final del tiempo disponible para el procesado, el adhesivo alcanza una viscosidad muy alta, forma una piel

en la superficie o ambas cosas, con lo cual se impide la humectación eficaz, necesaria para la formación de una buena unión. En el caso de otras aplicaciones, este intervalo se denomina a menudo tiempo de gel o "pot life" de la composición, que es tiempo que media entre el mezclado y el momento en el que el material adquiere una densidad o viscosidad demasiado elevadas para poder continuar la aplicación. Las técnicas convencionales y de la técnica anterior para aumentar el tiempo disponible para el procesado de adhesivos retardando el inicio de la reticulación o el grado de reticulación de la composición con inhibidores o retardantes químicos suelen introducir factores negativos no deseables o ponen en entredicho la aplicación o las características y prestaciones de las composiciones.

5
10 Otro factor en el uso de adhesivos para unir conjuntos grandes es el tamaño de la separación o brecha existente entre los componentes a unir. A medida que aumenta el tamaño de las piezas a unir, aumenta también en general la brecha entre las piezas a emparejar. Este puede ser un problema especial en el caso de estructuras de fibra de vidrio moldeadas y abiertas, que predominan en la fabricación de embarcaciones, grandes estructuras de vehículos, estructuras arquitectónicas, cubiertas de barcos y otras estructuras grandes. Cuando se aplican adhesivos de metacrilato polimerizables tradicionales en tales brechas grandes, la reacción exotérmica de reticulación y la volatilidad del monómero genera por lo general gases y provoca la formación de cavidades huecas dentro de la unión adhesiva, lo cual se traduce en una integridad inaceptable de la unión pegada y una prestación inaceptable de la pieza. Las técnicas aditivas descritas previamente para aumentar el tiempo disponible para el procesado pueden utilizarse también para reducir la exotermia y el problema de la generación de gases, pero por lo general se llega a la misma aplicación negativa y características negativas de las prestaciones. Otra técnica, que también se debate a continuación, consiste en incorporar cargas de relleno inertes para reducir este efecto exotérmico. Sin embargo, estas cargas de relleno suelen tener efectos negativos en la resistencia mecánica y en la durabilidad de las composiciones en aplicaciones adhesivas.

25 Otro factor más, al que se dirigen las composiciones de la invención, especialmente en el montaje de embarcaciones y vehículos, es un fenómeno conocido como "efecto de copiado" (read-through o print-through). Este es un problema de aspecto que surge cuando se emplea un adhesivo para unir un refuerzo interior, un elemento de rigidez, un soporte o brazo o cualquier otro componente con un panel exterior o "piel", que tenga un acabado liso o brillante. En las aplicaciones de transporte, estas superficies se denominan en general superficies de "clase A". Al final del proceso de reticulación o durante los procesos de post-reticulación, ciertos adhesivos, en especial los que sufren una polimerización exotérmica y que cambian de dimensiones debido a la expansión y contracción durante el proceso exotérmico y el enfriamiento asociados con el proceso de reticulación, pueden contribuir a la formación de irregularidades superficiales en la superficie exterior o "cara vista" de la pieza unida. Tal irregularidad es por lo general una depresión, un trazo, una distorsión u otros trastornos de la superficie que sean visibles a simple vista y que son molestos desde el punto de vista estético. La presencia y severidad del problema aumentan por lo general con el grosor de la unión pegada y el peso total del adhesivo aplicado. Las causas de semejantes problemas de aspecto pueden ser complejas, incluidas las contribuciones de la naturaleza específica de los sustratos pegados. Estas incluyen el grosor de la pieza, el estado de reticulación de las piezas termoendurecibles en el momento del pegado, la conductividad térmica y los coeficientes de expansión de los materiales unidos, las propiedades de los recubrimientos aplicados sobre las piezas y otros factores. Con independencia de cuáles sean los demás factores que intervienen en el desarrollo del "efecto de copiado" (read-through o print through), por lo general se observa que los adhesivos que tienen menos tendencia a reacciones exotérmicas y a sufrir cambios dimensionales durante el proceso de reticulación, tienen también menos tendencia a contribuir a este fenómeno.

45 Se ha aplicado un gran número de técnicas en el afán de superar este problema. Estas técnicas suelen incluir la adición de materiales que reducen eficazmente la proporción de monómero reactivo con el fin de reducir su contribución a los cambios dimensionales, contracción y exotermia. Estos materiales incluyen a los plastificantes líquidos inertes, que actúan como diluyentes, y las cargas de relleno, que actúan también como diluyentes (extender) y absorben una parte del calor de polimerización. Una técnica de esta índole incluye el uso de microesferas huecas expansoras, que aumentan el volumen de la masa en reticulación y permiten contrarrestar la contracción. Otra técnica consiste en utilizar polímeros termoplásticos que provocan una separación de fases durante el proceso de polimerización y generan cavidades huecas internas en el material, que contrarrestan la contracción. Sin embargo, al igual que en el caso del problema de generación de gases mencionado previamente, la adición exclusiva de estos componentes inertes en cantidades que sean suficientes para reducir con eficacia el "efecto de copiado" (read through) conlleva por lo general un detrimento para las prestaciones de los adhesivos. Sin embargo pueden utilizarse con ventaja en combinación con las mejoras de las composiciones de la invención.

60 Tal como se ha mencionado previamente, el método habitual de abordar los temas del tiempo disponible para el procesado y el problema de la generación exotérmica de gases, ambos atribuibles a la velocidad con que progresa la reacción de reticulación, consiste en reducir la reactividad de la composición empleando proporciones menores de iniciadores de polimerización, eligiendo compuestos iniciadores menos reactivos, añadiendo aditivos retardantes o agentes de transferencia de cadena o una combinación de estas técnicas. Sin embargo, tal como se sugiere en la patente US-5,859,160 citada a continuación, estas técnicas pueden dar pie a otras reacciones secundarias competidoras e indeseables, por ejemplo la inhibición de oxígeno, que interfieren o desbaratan la polimerización eficaz y la formación de la unión. Los inconvenientes de tal inhibición del aire, mencionados en la patente US-5,932,638 que también se cita a continuación, incluyen el debilitamiento de la unión pegada con adhesivo, un olor

- 5 más intenso debido al monómero no reaccionado que se desprende y los problemas debidos a la pegajosidad de la superficie del adhesivo. El problema es especialmente grave cuando se utilizan niveles bajos de compuestos catalíticos y se añaden agentes retardantes para ampliar el tiempo disponible para el procesado de las composiciones adhesivas basadas en el metacrilato hasta alcanzar períodos que van de 45 minutos a una hora o más. El problema se exagera todavía más cuando la aplicación se realiza a una temperatura ambiente baja, que sigue reduciendo la velocidad de reticulación y que puede impedir que se complete el proceso de reticulación iniciado con radicales libres.
- 10 Otra técnica bien conocida de retrasar la velocidad de reticulación y de este modo ampliar el tiempo disponible para la aplicación de las composiciones vinílicas polimerizables, incluidos los adhesivos de metacrilato, consiste en la adición de ciertos monómeros de estireno sustituido, por ejemplo el α -metilestireno. Si la composición se basa en el metacrilato de metilo, entonces son eficaces el estireno y también los estirenos sustituidos, tal como se describe en la patente US-5,656,345.
- 15 En la patente US-5,859,160 se describe con mayor detalle la técnica del monómero estirénico, pero no aporta referencias específicas ni ejemplos de aplicaciones o propiedades adhesivas, ni de los efectos que los monómeros estirénicos añadidos tienen en ellas. Se reivindica que la desaceleración de la velocidad de reticulación se produce sin afectar negativamente la realización completa de la reticulación ni las propiedades de la composición reticulado, después de haya reticulado. Se sugiere el uso de la invención para formular composiciones de adhesivos. Los expertos saben perfectamente que la adición de monómeros estirénicos a ciertas composiciones de metacrilato, en especial cuando se combinan con niveles bajos de compuestos catalíticos para ampliar el tiempo disponible y reducir la generación exotérmica de gases, puede tener efectos negativos en el comportamiento de reticulación de los adhesivos.
- 20 En la patente US-6,291,593 se describen composiciones de adhesivo de metacrilato, que contienen un aditivo retardante para ampliar el tiempo disponible y/o para reducir la temperatura del pico exotérmico durante la reticulación. Son preferidos los compuestos de cinc, por ejemplo el cloruro de cinc.
- 30 En la patente US-5,932,638 se describe el uso de ciertos derivados de anilina halogenada en posición "para" con el fin de superar los problemas asociados con la mala reticulación superficial de composiciones de adhesivo, provocada por la inhibición del aire. Se describen composiciones que contienen hasta un 10 por ciento en peso de resina de poliéster insaturado. La citada mejora de la reticulación superficial consiste en una reducción del grosor de la capa superficial sin reticular expuesta al aire de unas 0,025 pulgadas a unas 0,002 y a unas 0,003 pulgadas. Sin embargo, la experiencia industrial actual demuestra que las cantidades inferiores del adhesivo sin reticular que se citan pueden ser suficiente para provocar serios problemas de olores persistentes. Semejantes problemas pueden surgir si, por ejemplo, la superficie reticulada de modo incompleto de un borde reforzado aplastado o curva de unión (fillet) de adhesivo está situada en una zona cerrada, por ejemplo la rejilla del larguero de una embarcación. El problema puede exacerbarse todavía más si el carenado de unión u otra zona de unión pegada con adhesivo sin reticular se ajusta por los cantos o se alisa con una espátula u otro dispositivo que ensucie o embadurne con una película delgada de adhesivo sobre una superficie expuesta, por ejemplo el casco de la embarcación. La capa fina de adhesivo resultante es especialmente susceptible a la acción de la inhibición del aire. Los vapores atrapados pueden migrar eventualmente a la zona de la cabina cerrada de la embarcación y generar un nivel molesto o inaceptable de olor, a pesar de los niveles muy bajos en los que está presente. Esto se debe a que el nivel umbral de olor detectable en el caso del metacrilato de metilo monómero se sitúa en 0,5 partes por millón o menos.
- 45 Existe, pues, obviamente demanda de composiciones adhesivas mejoradas que proporcionen un mayor tiempo disponible para el procesado, capacidad de reticulación de masas grandes y gruesas sin generar gases, para formar superficies no pegajosas, completamente reticuladas, sin olor residual o con muy poco olor residual atribuible al monómero sin polimerizar y para reticular con un efecto de copiado (read-through) reducido en las superficies exteriores acabadas de las embarcaciones, vehículos y otros conjuntos de aspecto sensible, pero manteniendo o mejorando las prestaciones del adhesivo reticulado.
- 50 Ahora se ha descubierto que la combinación de resinas de poliéster o de éster vinílico y ciertas composiciones adhesivas de acrilato o metacrilato proporcionan las mejoras requeridas. A diferencia de la técnica de añadir aditivos retardantes específicos detallados previamente, que entrañan un riesgo de efectos negativos en las propiedades adhesivas, la adición de resinas de poliéster puede conllevar múltiples beneficios, que se pondrán de manifiesto en la descripción que sigue.
- 60 En la patente US-5,932,638 se describe la inclusión opcional del 0 al 10 por ciento en peso de una resina de poliéster en las composiciones de metacrilato.
- En la patente US-5,859,160 se describe también la inclusión opcional del 0 al 10 por ciento en peso de una resina de poliéster insaturado en composiciones adhesivas de metacrilato.
- 65 En la patente '638 y la '160 se citan las patentes US-3,321,351, 4,223,115, 4,293,665 y 4,467,071, en las que se describe la incorporación de resinas de poliéster insaturado a las composiciones adhesivas de metacrilato. Al igual

que en la referencias citadas previamente, en las patentes '115, '665 y '071 se describe la inclusión opcional del 0 al 10 por ciento en peso de resina de poliéster insaturado. En el ejemplo IV de cada una de las patentes '115 y '665, que reivindica mejoras de la durabilidad de la unión pegada metal-adhesivo gracias a la adición de materiales de tipo éster fosfato, se incluye un 3 por ciento en peso de una resina de poliéster insaturado.

En todas las referencias citadas previamente, la composición de metacrilato contiene por lo menos un 10 por ciento, y por lo general del 15 al 20 por ciento o más de un compuesto polimérico para proporcionar resistencia mecánica o tenacidad a la composición reticulada. Los polímeros preferidos incluyen al policloropreno, polietileno clorosulfonado, mezclas de polietileno clorado con cloruro de sulfonilo, polibutadieno, copolímeros de butadieno y cauchos de poliacrilato. No se establece ninguna preferencia especial en el momento de elegir entre estos polímeros, tanto en presencia como en ausencia de una resina de poliéster insaturado.

En la patente US-3,321,351 se describen composiciones que contienen resinas de poliéster insaturado, monómeros vinílicos y sus polímeros (de modo específico metacrilato de metilo y sus polímeros, estireno monómero y sus polímeros), caucho de policloropreno y poli(éteres de vinilo). En la descripción se mencionan por lo general del 10 al 85% de monómero vinílico, del 0 al 50% de polímero vinílico, del 0 al 80% de poliéster insaturado y del 0 al 40% de poli(éteres de vinilo). Sin embargo, en los ejemplos cuando se incluye el metacrilato de metilo en las composiciones y no se incluye el neopreno, entonces no se incluye más del 15 por ciento de resina de poliéster. Si están presentes no solo el metacrilato de metilo sino también el neopreno, entonces no se incluye más del 1 por ciento de poliéster insaturado. En ningún caso la cantidad de neopreno supera el 3 por ciento de la composición.

En la patente US-4,548,992 se describen composiciones adhesivas de metacrilato que contienen un caucho nitrilo provisto de un carboxilo modificado y un metal alcalino o una sal de amina de una resina de poliéster insaturado. El caucho nitrilo provisto de carboxilo se ha modificado por reacción con un éster fosfato metacrilado. Los grupos carboxilo libres de la resina de poliéster se neutralizan con un compuesto metálico, amoníaco o una amina para generar una resina de poliéster modificada que contiene un enlace iónico. Se dice que la resina de poliéster modificada, que contiene un enlace iónico, facilita la adhesión sobre superficies metálicas aceitosas y mejora la estabilidad al almacenaje de la composición adhesiva de metacrilato. composición adhesiva de metacrilato.

Resumen de la invención

La característica esencial de esta invención es la utilización de resinas de poliéster insaturado o resinas de éster vinílico para modificar el comportamiento de reticulación, las capacidades de unión y las propiedades físicas de las composiciones polimerizables de acrilato o metacrilato. Las composiciones de acrilato o metacrilato son soluciones de mezclas de uno o más elastómeros con uno o más polímeros parcialmente termoplásticos en monómeros acrilato o metacrilato, que polimerizan cuando se mezclan con un catalizador.

Las resinas de poliéster y resinas de éster vinílico preferidas son productos comerciales, que se suministran normalmente en forma de líquidos, que se catalizan con peróxidos y promotores y se emplean para una gran variedad de aplicaciones, incluidas las piezas laminadas y piezas de colada o fundición, componentes estructurales, recubrimientos o pinturas, adhesivos y materiales de reparación.

Los polímeros preferidos son mezclas de uno o más elastómeros con uno o más polímeros parcialmente termoplásticos. Los monómeros preferidos son monómeros acrilato y metacrilato de peso molecular bajo. El monómero más preferido es el metacrilato de metilo.

Esta invención proporciona una composición adhesiva polimerizable o de relleno para conjuntos grandes, que contiene del 5 al 75 por ciento en peso de una mezcla de uno o más elastómeros con uno o más polímeros parcialmente termoplásticos elegidos entre el grupo formado por modificadores de impacto de tipo núcleo-vaina, elastómeros de policloropreno y polímeros elastoméricos; del 0,5 al 35 por ciento en peso de una resina de poliéster insaturado o resina de éster vinílico y del 20 al 80 por ciento en peso de un monómero de tipo acrilato o metacrilato de alquilo, y dichos polímeros parcialmente termoplásticos se reticulan para convertirse en insolubles o solo parcialmente solubles en el monómero y dichos elastómeros son totalmente solubles en los monómeros. La invención se refiere además al uso de la composición adhesiva polimerizable o composición de relleno de la presente invención en aplicaciones adhesivas, en recubrimientos, en aplicaciones de relleno o de reparación. Las composiciones de la invención permiten un mejor control de la reticulación exotérmica y de los cambios dimensionales asociados con los adhesivos y las composiciones de relleno.

De ello resulta que estas composiciones pueden aplicarse en masas más gruesas y utilizarse para unir y rellenar zonas y brechas grandes con una tendencia muy reducida a generar gases o a hervir, mostrando efectos de copiado (read-through o print-through) u otros efectos de la reacción exotérmica, con independencia de efectos negativos de reticulación insuficiente de la superficie o de las secciones transversales delgadas o películas.

Descripción detallada de la invención

Los expertos conocen perfectamente las resinas de poliéster y resinas de éster vinílico utilizadas en esta invención. Las resinas y sus aplicaciones se han descrito con detalle en un gran número de publicaciones, incluido el "Handbook of Composites", segunda edición, S.T. Peters, coordinador, publicado por Chapman & Hall, que se incluye en la presente como referencia.

Los poliésteres insaturados son productos de reacción de condensación de ácidos polibásicos o anhídridos con alcoholes polihídricos. Una vez finalizada la reacción de condensación se diluye la resina resultante, por lo general un sólido o semisólido, con un monómero insaturado para ajustar la viscosidad, la reactividad y las propiedades de uso final a los niveles deseados.

Los monómeros insaturados preferidos incluyen al estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-t-butilestireno, 3-t-butilestireno, 4-t-butilestireno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno, 1,3-diisopropenilbenceno, 1,4-diisopropenilbenceno y similares, y las mezclas que contienen por lo menos uno de los anteriores monómeros alqueno-aromáticos. Los monómeros alqueno-aromáticos preferidos incluyen además a los estirenos que tienen de 1 a 5 sustituyentes halógeno en el anillo aromático y las mezclas que contienen por lo menos uno de tales estirenos halogenados. La mezcla de monómeros puede contener además un monómero acrilato o metacrilato, por ejemplo el metacrilato de metilo. El monómero estará presente por lo general en una cantidad de 30 a 60 partes por 100 partes de resina.

Los ejemplos específicos de ácidos polibásicos insaturados que pueden utilizarse para fabricar las resinas de poliéster insaturado incluyen al ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido cloromaleico, el ácido náutico, el ácido tetrahidrofáltico, el ácido endo-metilenotetrahidrofáltico, el ácido hexacloro-endo-metilenotetrahidrofáltico y otros ácidos di- y polibásicos insaturados y los ácidos halogenados, así como sus correspondientes ésteres y anhídridos. Los ácidos insaturados preferidos incluyen al ácido maleico y ácido fumárico y sus correspondientes ésteres y anhídridos.

Los ácidos saturados y aromáticos polifuncionales se emplean en combinación con los ácidos insaturados polibásicos para reducir la densidad de la insaturación etilénica y proporcionar las propiedades químicas y mecánicas deseadas para las aplicaciones específicas. Los ejemplos de ácidos saturados y aromáticos polibásicos incluyen al ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido azelaico, el ácido dodecanodioico, el ácido eicoico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA) y similares, los ácidos halogenados, por ejemplo el ácido tetrabromoftálico, así como sus ésteres y anhídridos. Los ácidos polibásicos aromáticos preferidos incluyen al ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y sus correspondientes ésteres y anhídridos. Las resinas de poliéster que los contienen se denominan resinas "ortoftálicas" e "isoftálicas" o resinas "orto" e "iso", respectivamente.

Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen al etilenglicol, el propilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el 1,2-butanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol, la glicerina, el trietilenglicol, el pentanodiol, el hexilenglicol, el bisfenol A hidrogenado, los aductos de bisfenol A y óxidos de alqueno, los aductos de tetrabromobisfenol A y óxidos de alqueno y similares. Los ejemplos de alcoholes polihídricos preferidos incluyen al etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el 2-metil-1,3-propanodiol y el neopentilglicol. Los trioles, si intervienen, se emplean en una cantidad muy limitada con respecto al diol para controlar y limitar la ramificación de la cadena y sus efectos en el peso molecular y en la viscosidad. Los trioles preferidos incluyen a la glicerina y el trimetilolpropano.

En tiempos más recientes se ha empleado el dicitropentadieno (DCPD) monómero para sintetizar resinas de poliéster que pueden incorporarse en mayores proporciones al estireno monómero para producir las llamadas resinas de bajo contenido de estireno. Tales resinas se denominan por lo general resinas "DCPD". Se emplean para reducir las emisiones de estireno en los procesos e industrias que las emplean.

Las resinas de éster vinílico se han descrito en un gran número de patentes de Estados Unidos, incluidas las US-3,564,074, 4,151,219, 4,347,343, 4,472,544, 4,483,963, 4,824,919, 3,548,030, y 4,197,390, que se incorporan a la presente como referencias. Las resinas de éster vinílico contienen normalmente una resina de éster vinílico de extremos insaturados, derivada por lo general de un poliepóxido, y por lo menos un monómero copolimerizable, por lo general el estireno. Las resinas de éster vinílico de extremos insaturados se fabrican por reacción de cantidades aproximadamente equivalentes de un poliepóxido, por ejemplo un aducto de bisfenol A y epíclorhidrina, y un ácido monocarboxílico insaturado, por ejemplo el ácido acrílico o metacrílico. La resina resultante tiene grupos terminales insaturados polimerizables. Estas resinas pueden incluir también a las resinas de poliéster halogenado y las resinas de éster vinílico.

Algunas de las resinas de poliéster o de éster vinílico o mezclas de las mismas mencionadas previamente pueden utilizarse con ventaja para las composiciones de la invención, mientras que las combinaciones específicas de resinas de poliéster o de éster vinílico, monómeros y polímeros metacrilato pueden formularse para proporcionar beneficios de características o prestaciones y mejoras específicos y significativos con respecto a la técnica anterior.

Por ejemplo, un gran número de las resinas de poliéster o de éster vinílico mencionadas anteriormente pueden utilizarse para proporcionar composiciones con menor tendencia a generar gases o hervir, cuando el adhesivo reticula. Esto puede lograrse con un tiempo disponible para el proceso ya sea relativamente corto, ya sea largo. Cuando el tiempo disponible para el procesamiento es relativamente corto, por ejemplo de 10 a 30 minutos, el adhesivo tiene solamente la ventaja de proporcionar una reticulación relativamente rápida con la capacidad de llenar secciones transversales o cavidades vacías gruesas con una reacción exotérmica reducida, sin generación de gases y sin ebullición. Una vez finalizada la reticulación pueden lograrse uniones pegadas sin cavidades huecas en un período de 15 a 60 minutos, respectivamente, en grosores comprendidos entre una pulgada y media pulgada. Los adhesivos de la técnica anterior que tienen tiempos de reticulación similares son propensos a generar gases y a hervir en grosores de media pulgada o menos.

Cuando el tiempo disponible para el procesamiento es gran, por ejemplo entre 45 y 90 minutos, el adhesivo tiene la capacidad de reticular formando una superficie dura, no pegajosa, y además la capacidad especial de reticular en secciones transversales delgadas o en películas delgadas, sin que se produzcan uniones débiles por el retraso en la reticulación y sin que se desprendan olores atribuibles al monómero inhibido por el aire que no haya reaccionado. Además, las uniones sin cavidades huecas pueden obtenerse en un período de tiempo comprendido entre 90 minutos y tres horas en grosores de hasta tres pulgadas. Los adhesivos de la técnica anterior que tienen grandes tiempos disponibles de procesamiento por lo general no reticulan bien en secciones transversales delgadas o en películas delgadas, tienden a desprender gases y a hervir en grosores superiores a una pulgada.

A diferencia de la técnica mencionada previamente de emplear estireno monómero o monómeros de estireno sustituido solos como aditivos separados, las resinas de poliéster proporcionan múltiples beneficios sin impactos negativos en la reticulación de la composición y de hecho incluso mejoran el estado final de reticulación de las composiciones. Otros beneficios pueden incluir una mejor adhesión y mejores propiedades físicas, por ejemplo resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

La elección de la resina puede influir en la aplicación, la reticulación y las características de prestaciones o propiedades en grados variables, en función de la formulación específica en cuestión. Por ejemplo, manteniendo constantes las demás variables, las composiciones que contienen resinas ortoftálicas e isoftálicas consiguen por lo general un mejor estado final de reticulación que las que contienen resinas DCPD, si se emplea peróxido de benzoílo como catalizador. Sin embargo, las resinas DCPD proporcionan composiciones con una reacción exotérmica significativamente menor o cambios dimensionales menores que las resinas ortoftálicas o isoftálicas. Con el fin de adelantar el estado de reticulación cuando se elige una resina DCPD, se tendrá que prestar una atención especial a la elección de las cantidades de peróxido y promotor y a la elección del paquete del inhibidor.

Las composiciones que contienen resinas de éster vinílico, resinas de éster vinílico halogenados o mezclas de las mismas tienden a desplegar una mayor exotermia y cambios dimensionales que las que contienen resinas de poliéster, pero son superiores su velocidad de reticulación, el estado definitivo de reticulación y la resistencia al calor, definida como la proporción de resistencia mecánica a temperatura ambiente que se conserva a temperaturas elevadas. Si la exotermia y los cambios dimensionales no son importantes, entonces podrán obtenerse uniones pegadas muy fuertes, de reticulación rápida y poca tendencia al desprendimiento de gases y a la ebullición empleando resinas de éster vinílico.

La resina empleada podrá incluir un promotor o ninguno. Muchas resinas de poliéster y resinas de éster vinílico comerciales contienen aminoras y/o compuestos organometálicos así como inhibidores, que el fabricante añade para conferir el nivel deseado de reactividad, cuando se añade un iniciador de tipo peróxido inmediatamente antes del uso. Tales resinas son denominadas resinas promocionadas o prepromocionadas. Dado que las resinas empleadas en esta invención son aditivos de composiciones reactivas de metacrilato, que tienen exigencias catalíticas específicas, en algunos casos puede ser preferible que las resinas de poliéster y las resinas de éster vinílico no contengan compuestos catalíticos. Las composiciones de metacrilato modificadas de la invención, en las que se emplean dichas resinas no promocionadas, pueden formularse entonces con el nivel deseado de compuesto catalítico preferido para lograr las características de aplicación deseadas.

Las resinas de poliéster insaturado y las resinas de éster vinílico de esta invención son productos comerciales suministrados por un gran número de fabricantes de Estados Unidos y mundiales. Los proveedores de Estados Unidos incluyen a las empresas Alpha Owens Corning (AOC), Ashland Chemical, Cook Composites (CCP), Eastman Chemical, Interplastic Corporation y Reichhold. Las resinas de éster vinílico pueden adquirirse a AOC, Ashland, Eastman, Interplastic, Reichhold y Dow Chemical. Los suministradores mundiales incluyen a Dianippon Chemical en Asia y DSM en Europa. Las resinas se suministran con un gran número de nombres comerciales en varios mercados. A continuación se presenta un resumen de resinas y sus nombres comerciales de varios fabricantes estadounidenses:

| fabricante | tipo de resina | nombre comercial |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Alpha Owens Corning | PE ortoftálico, DCPD PE isoftálico | Altek [®] H300, H500, H800 |

| | | |
|-------------------------------------|---|---|
| | PE tereftálico éster vinílico | Pultru, Vipel Pultru, Vipel Hydropel, Vipel |
| Ashland | PE, DCPD, VE | AME, Aropol, Hetron |
| Dow | éster vinílico | Derakane |
| Eastman | PE orto/iso/tereftálico DCPD éster vinílico | Verimac |
| Interplastic | PE, éster vinílico | CoREZYN |
| Reichhold | poliéster orto/iso/tereftálico DCPD éster vinílico | DION, PolyLite Hydrex, Atlac, DION |
| PE = poliéster, VE = éster vinílico | | |

Las resinas de poliéster insaturado preferidas de esta invención son resinas de poliéster insaturado ortoftálico, isoftálico, tereftálico, DCPD, halogenadas y mezclas de las mismas. Las resinas ortoftálicas y DCPD preferidas incluyen los tipos Altek 500 y 800 de AOC, los tipos PolyLite 31000, 32000, 33000 y 44000 de Reichhold y las resinas similares de otros fabricantes. Las resinas isoftálicas preferidas incluyen la Vipel F737 de AOC y resinas similares suministradas con los nombres comerciales de DION, ATLAC y PolyLite por Reichhold. Las resinas DCPD preferidas incluyen los tipos Altek H800 de AOC y PolyLite 44383, 44006 y 44285 de Reichhold.

Los fabricantes de resinas producen por lo general versiones "básicas" sin promotor de los anteriores tipos de resina de poliéster y resinas de éster vinílico, que se mezclan con otras resinas para conseguir el conjunto de propiedades deseado. Dentro de un grupo determinado de resinas, los tipos de distintas características de reactividad y flexibilidad se fabrican con distintos contenidos de sólidos, que por lo general no superan el 70 por ciento.

Las resinas ortoftálicas más preferidas son versiones que no llevan promotor, se han flexibilizado y tienen una reactividad media o baja, por ejemplo la PolyLite 31008 de Reichhold y la Verimac 711-1530 de Eastman. Las resinas isoftálicas y tereftálicas más preferidas son versiones que no llevan promotor, que se han flexibilizado y tienen una reactividad entre baja y media, por ejemplo la AOC T750-70, la PolyLite 31830 de Reichhold y la Verimac 126-0863 de Eastman. Las resinas DCPD más preferidas son resinas básicas que no llevan promotor, por ejemplo la CoREZYN 61AA340 de Interplastic y la PolyLite 44-006 de Reichhold.

Las resinas de éster vinílico, las resinas de éster vinílico halogenadas o las mezclas de las mismas incluyen la Derakane 411-350 de Dow, la Hetron 922 de Ashland, la CoREZYN VE8300 de Interplastic, la DION y Atlac 9100 de Reichhold y la Verimac 785-8430 de Eastman. Las resinas de éster vinílico más preferidas incluyen la Derakane 411-350 de Dow y la DION/Atlac 9100 de Reichhold.

Las resinas de éster vinílico o las de poliéster pueden utilizarse a título individual o en combinaciones para conseguir efectos óptimos en términos de comportamiento de reticulación y propiedades físicas de la composición reticulada. En teoría puede utilizarse cualquier combinación de resina de poliéster insaturado y composición adhesiva de metacrilato, pero con el fin de conservar las propiedades beneficiosas de la composición adhesiva de metacrilato, la porción de metacrilato debería situarse por lo menos en el 20 por ciento de la mezcla total. Las composiciones de la invención incluyen con preferencia una combinación del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 25 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado, una resina de éster vinílico o una combinación de las mismas.

Los polímeros de esta invención son una mezcla de uno o más elastómeros con uno o más polímeros parcialmente termoplásticos elegidos entre el grupo formado por modificadores de impacto de tipo núcleo-vaina, elastómeros de policloropreno y polímeros elastoméricos; dichos polímeros parcialmente termoplásticos se reticulan para convertirse en insoluble o solo parcialmente solubles en el monómero, y dichos elastómeros son totalmente solubles en los monómeros. Tal como se emplea aquí, el término parcialmente termoplástico indica aquellos polímeros, elastómeros, o polímeros que contienen elastómeros, que tienen un cierto grado de reticulación en su estructura. Un ejemplo de tal polímero es un modificado de impacto de tipo núcleo-vaina, cuyo núcleo, que normalmente es un caucho de butadieno o un caucho acrílico, está reticulado en cierto grado para proporcionar las propiedades deseadas de modificación de la resistencia al impacto u otras propiedades específicas. Otro ejemplo es el Neoprene AG, un elastómero de policloropreno suministrado por duPont Dow Elastomers. En este caso, el policloropreno, que normalmente es termoplástico y soluble, se modifica específicamente con un agente que le confiere una ligera reticulación, para obtener propiedades especiales, de tipo gel, que modifican beneficiosamente la reología de las soluciones o los compuestos de caucho, que lo contienen. Otros ejemplos adicionales incluyen a los polímeros elastoméricos que se reticulan para modificarlos con vistas al uso de modificadores de impacto u otros modificadores de propiedades en caucho formulado, composiciones de plástico o de otras resinas. Los ejemplos específicos incluyen a la goma Chemigum, un elastómero de butadieno-acrilonitrilo reticulado, y la goma Sunigum, un terpolímero de acrilato reticulado, suministradas ambas por Eliokem. En cualquier caso, la reticulación que se realiza para modificar las propiedades de los polímeros los convierte en insolubles o solo parcialmente solubles en los monómeros de esta invención, mientras que los polímeros totalmente termoplásticos y los elastómeros son total o sustancialmente solubles en los monómeros.

Los polímeros termoplásticos, parcialmente termoplásticos y sustancialmente solubles y los elastómeros preferidos y las mezclas de los mismos incluyen, pero no se limitan a: polímeros basados en dienos, incluidos los basados en el butadieno o el isopreno, por ejemplo los copolímeros y los multipolímeros que contienen acrilonitrilo, monómeros estirénicos y acrílicos; los copolímeros de bloques termoplásticos, los multipolímeros y los modificadores de la resistencia al impacto basados en el butadieno, el isopreno, etileno-propileno y etilenobutileno en combinación con estireno, acrilonitrilo y monómeros acrílicos; las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y los modificadores de la resistencia al impacto metacrilato-butadieno-estireno (MBS) y los modificadores de la resistencia al impacto MABS y los polímeros, los polímeros clorados, por ejemplo los policloroprenos, las poliolefinas cloradas y los copolímeros, los polietilenos clorosulfonados, las poliolefinas, y los copolímeros de las mismas, las poliepiclorhidridinas y los copolímeros, los polímeros que contienen cloruro de vinilo y los elastómeros de base acrílica y los modificadores de la resistencia al impacto. Los polímeros preferidos son aquellos que aportan resistencia mecánica o tenacidad y propiedades elásticas y mejoran la adhesión de las composiciones a los sustratos pegados. Otros polímeros que mejoran la adhesión u otras propiedades pero no confieren tenacidad o resistencia mecánica pueden utilizarse con ventaja en las composiciones de la invención. Los ejemplos incluyen los polímeros, los copolímeros y los multipolímeros de estireno, de acrilonitrilo, de cloruro de vinilo y de monómeros acrílicos. Los elastómeros líquidos reactivos y no reactivos de peso molecular bajo y los oligómeros pueden utilizarse también con ventaja en las composiciones de esta invención. Los ejemplos incluyen a los polímeros líquidos de butadieno reactivos con vinilo y los copolímeros con monómeros de acrilonitrilo y acrilato suministrados por la empresa Noveon y las resinas Ricon y un gran número de polímeros y oligómeros reactivos líquidos suministrados por las empresas Sartomer, Radcure y otras.

Los elastómeros y polímeros más preferidos incluyen a los policloroprenos, por ejemplo el Neoprene AD-5, AD-10 y AG, los polietileno clorados, por ejemplo el Tyrin 3611, 3615 y 4211 y los polietilenos clorosulfonados, por ejemplo el Hypalon 20, 30, 40 y 48 suministrados por duPont Dow Elastomers, los elastómeros de nitrilo, por ejemplo el Nipol 401LL, 1201, DN-4555 y 1401LG, suministrados por Zeon Chemical, los elastómeros de nitrilo reticulados, por ejemplo el Zealloy 1422 suministrado por Zeon y el Chemigum P-83 suministrado por Eliokem, los elastómeros de nitrilo líquidos, por ejemplo el Hycar 1300X33 suministrado por Noveon, los copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), de estireno-isopreno-estireno (SIS), de estireno-etileno-propileno (SEP) y de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) suministrados por Kraton Polymers, los elastómeros acrílicos del tipo Hytemp 4051 y 4054 suministrados por Zeon, los elastómeros de base etileno-acrílica, por ejemplo los tipos Vamac D y G suministrados por duPont, los modificadores de impacto de tipo núcleo-vaina, por ejemplo el Paraloid BTA 753 (MBS) suministrado por Rohm & Haas, el Blendex 338 (ABS) suministrado por GE Plastics, el FM-10 (totalmente acrílico) suministrado por Kaneka y los modificadores de resistencia al impacto de base etileno-propileno, por ejemplo el Royaltuf 372P20 suministrado por la empresa Crompton Chemical.

Los monómeros preferidos son monómeros de acrilato y metacrilato de alquilo C₁-C₆ de peso molecular bajo. Los monómeros más preferidos incluyen al metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de propilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de propilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo y mezclas de los mismos. Son monómeros todavía más preferidos el metacrilato de metilo y metacrilato de etilo. El monómero más preferidos es el metacrilato de metilo. Pueden utilizarse otros monómeros y oligómeros de acrilato mono funcionales o polifuncionales de peso molecular más elevado en cantidades de hasta el 25 por ciento de la composición con el fin de reticular a fondo las composiciones reticuladas o de conferir ciertas características deseables para la aplicación y las prestaciones, por ejemplo un olor reducido, una mejor humectación y mejores propiedades de adhesión para sustratos concretos, una tendencia reducida a solvatar las superficies sensibles de plástico, incluidas las superficies de resina de poliéster no reticulada por completo, y una mejor flexibilidad u otras propiedades mecánicas.

Una comprensión más completa de los beneficios específicos proporcionados por las diversas composiciones de acrilato y metacrilato y las resinas de poliéster y resinas de éster vinílico se podrá conseguir mediante los ejemplos que se describen a continuación.

Las composiciones de esta invención abarcan una combinación del 5 por ciento al 75 por ciento, con preferencia del 7 por ciento al 60 por ciento y con preferencia especial del 10 por ciento al 50 por ciento de un termoplástico o un polímero parcialmente termoplástico o un elastómero, del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 25 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico y del 20 por ciento al 80 por ciento de por lo menos un monómero acrilato o metacrilato, con preferencia del 30 al 80 por ciento, y con preferencia especial del 40 al 70 por ciento.

Las composiciones preferidas de esta invención abarcan una combinación del 5 por ciento al 75 por ciento, con preferencia del 7 por ciento al 60 por ciento y con preferencia especial del 10 por ciento al 50 por ciento de una mezcla de por lo menos dos polímeros, del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 30 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico y del 20 por ciento al 80 por ciento de por lo menos un monómero acrilato o metacrilato, con preferencia del 30 al 80 por ciento y con preferencia especial del 40 al 70 por ciento.

Las composiciones más preferidas abarcan una combinación del 5 al 75 por ciento, con preferencia del 7 por ciento al 60 por ciento, con preferencia especial del 10 por ciento al 50 por ciento en peso de una mezcla de por lo menos dos polímeros elastoméricos, o por lo menos un polímero elastomérico y por lo menos un polímero termoplástico, del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 25 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico, y del 20 por ciento al 80 por ciento de por lo menos un monómero acrilato o metacrilato, con preferencia del 30 al 80 por ciento y con preferencia especial del 40 al 70 por ciento.

En otra forma preferida de ejecución, las composiciones de la invención contienen una combinación del 5 al 75 por ciento, con preferencia del 7 por ciento al 60 por ciento, con preferencia especial del 10 por ciento al 50 por ciento en peso de una mezcla de por lo menos un elastómero y por lo menos un polímero termoplástico modificado con elastómero o un modificador de la resistencia al impacto de tipo núcleo-vaina que contiene un elastómero, del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 25 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado o de una resina de éster vinílico y del 20 por ciento al 80 por ciento de por lo menos un monómero metacrilato, con preferencia del 30 al 80 por ciento y con preferencia especial del 40 al 70 por ciento.

En una forma muy preferida de ejecución, las composiciones de la invención contienen una combinación del 5 al 75 por ciento, con preferencia del 7 por ciento al 60 por ciento, con preferencia especial del 10 por ciento al 50 por ciento en peso de una mezcla de polímeros que incluye por lo menos un polímero clorado y por lo menos un elastómero de tipo nitrilo o un polímero termoplástico de acrilonitrilo descrito en la patente US-6,602,958, del 0,5 por ciento al 35 por ciento, con preferencia del 1 por ciento al 25 por ciento y con preferencia especial del 2 por ciento al 20 por ciento de una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico y del 20 por ciento al 80 por ciento de por lo menos un monómero metacrilato, con preferencia del 30 al 80 por ciento y con preferencia especial del 40 al 70 por ciento.

Con el fin de intensificar o promover la adhesión a varios sustratos, incluidos los sustratos metálicos, las composiciones pueden contener también del 0,01 al 20 por ciento, con preferencia del 0,1 al 15 por ciento de un monómero u oligómero de ácido orgánico polimerizable. Estos incluyen los monómeros de ácidos carboxílicos reactivos con vinilo, que los expertos en química orgánica conocen bien. Los monómeros de ácido orgánico polimerizable preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico. Otros monómeros u oligómeros de ácido orgánico polimerizable preferidos incluyen a los derivados de ácido fosfórico que llevan grupos funcionales vinilo, descritos en las patentes US-4,223,115 y 4,293,665, citadas previamente. Los ejemplos preferidos específicos son los ésteres fosfatos mono- y disustituidos mixtos, derivados del metacrilato de hidroxietilo, que la empresa Kyoeshisha Chemical Co., Ltd., Japón, suministra con los nombres comerciales de Light Ester P-1M y P-2M.

La elección del monómero u oligómero ácido o de la mezcla de los mismos dependerá de los requisitos anticipados del sustrato a pegar y de otros efectos que aporta el ácido polimerizable empleado. Por ejemplo, el ácido metacrílico es preferido en muchos casos porque aumenta la velocidad de reticulación de la composición adhesiva y mejora la adhesión sobre acero soldable (mild steel). Son preferidos los ésteres fosfatados parcialmente sustituidos cuando se requiere una mejor adhesión y durabilidad sobre sustratos de aluminio sin preparar y de acero inoxidable. Sin embargo, los ésteres fosfatos que llevan grupos funcionales ácido pueden retrasar la velocidad de reticulación de ciertas formulaciones. En la patente US-4,714,730 se indica que el ácido maleico intensifica la adhesión sobre sustratos difíciles de pegar, por ejemplo la poliamida (Nylon). En algunos casos, las mezclas de monómeros y oligómeros ácidos pueden utilizarse con ventaja cuando se requiere la adhesión sobre una gran variedad de sustratos. La elección precisa y los efectos de los ácidos mixtos dependerán de los demás componentes de la formulación y de los compromisos de prestación que puedan aceptarse para una aplicación determinada.

Los diversos agentes de control de la viscosidad, por ejemplo las organoarcillas, sílice calcinada o similares, pueden añadirse en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10 por ciento, porcentaje referido al peso del sistema de control de la viscosidad del adhesivo. Pueden añadirse cargas de relleno adicionales en cantidades significativamente mayores para reducir el coste del adhesivo o para modificar ciertas propiedades físicas. En este caso, la cantidad de las cargas de relleno o diluyentes (extender) debería considerarse por separado como aditivo de la composición del polímero y monómero base tal como se ha descrito previamente. Las cargas de relleno divididas en partículas o los diluyentes habituales, como son la arcilla, el talco, el carbonato cálcico, la sílice y la alúmina trihidratada, pueden añadirse en cantidades de hasta el 50 por ciento en peso o más de la composición con el fin de lograr las características específicas económicas, de aplicación o de unión. Las microesferas o los microglobos inorgánicos u orgánicos pueden utilizarse para reducir la densidad y el coste de los adhesivos, así como para mejorar sus características de lijado o de acabado cuando se emplean como materiales de reparación, por ejemplo productos para la reparación de la carrocería del automóvil.

Puede elegirse un gran número de combinaciones de catalizadores disponibles y bien conocidas para provocar la polimerización y la reticulación de las composiciones de la presente invención. Algunos de los términos empleados para describir los diversos componentes del sistema de reticulación (catalizadores, iniciadores, agentes reductores, activadores, promotores) se emplean a menudo de forma indistinta y por ello la terminología empleada a

5 continuación puede diferir de otras descripciones empleadas en la técnica. El compuesto catalítico primario para iniciar la polimerización de los monómeros vinílicos de esta invención es un iniciador de tipo peróxido o hidroperóxido. Son ejemplos de ello el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de tert-butilo, el peróxido de dicumilo, peroxiacetato de tert-butilo, el perbenzoato de tert-butilo y similares. Los iniciadores de tipo peróxido se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 por ciento en peso, porcentaje referido al peso de la composición adhesiva. Con preferencia, los iniciadores se emplearán en una cantidad del 0,05 al 5 por ciento en peso.

10 Con el fin de impedir la polimerización prematura de las composiciones adhesivas de metacrilato, incluidas las composiciones de la invención, pueden ser necesarios en la formulación uno o más inhibidores de radicales libres o estabilizadores antioxidantes. Los expertos en química orgánica conocen bien la selección y el uso de tales aditivos. Los monómeros de metacrilato empleados en las composiciones contienen inhibidores, por lo general compuestos fenólicos, que se añaden a los monómeros para estabilizarlos durante el almacenaje. Muchos de los polímeros empleados en las formulaciones contienen estabilizadores térmicos, que protegen los polímeros durante el procesado y el almacenado. Las resinas de poliéster de las composiciones de la invención pueden contener también inhibidores. Los inhibidores y estabilizadores más frecuentes son los fenoles, las quinonas y sus derivados y muchos de ellos pueden utilizarse indistintamente en los materiales de partida mencionados. En algunos casos, los inhibidores presentes en estos materiales de partida son suficientes para estabilizar los adhesivos formulados y en algunos casos puede ser necesaria la adición de materiales adicionales para asegurar la estabilidad. Debido a la gran variedad de materiales de partida (incluidos los inhibidores "in situ") que pueden elegirse y la gran variedad de sistemas de catalizador que pueden elegirse para fabricar una composición, la elección del paquete completo del inhibidor es por lo general el paso final del proceso de formulación. La selección es específica de cada formulación, más allá del alcance de esta invención, y por lo general los expertos en química orgánica están ya familiarizados con ella.

25 Además de los inhibidores de radicales libres o estabilizadores, podrá utilizarse un agente quelante para seguir estabilizando las composiciones de metacrilato. Los agentes quelantes se emplean como capturadores o neutralizadores de impurezas de metales en cantidades de trazas, que podrían desestabilizar las formulaciones reactivas de metacrilato. El uso y la función de estos aditivos se han descrito en las patentes US-4,038,475 y 4,374,940.

30 Se emplea un agente reductor para inducir la descomposición a temperatura ambiente del iniciador de tipo peróxido o hidroperóxido. Los expertos en química orgánica ya conocen los agentes reductores más habituales para este fin, que incluyen las aminas aromáticas terciarias y los productos de reacción aldehído-amina. Las aminas terciarias útiles incluyen la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-p-toluidina, la N,N-dietiltoluidina, la N,N-bis(2-hidroxiethyl)toluidina y otras aminas aromáticas similares empleadas para este fin, que son muy conocidas en la técnica. Los productos de reacción aldehído-amina incluyen las composiciones de tipo butiraldehído-anilina y los derivados de butiraldehído-butilamina, cuyo ingrediente activo es la dihidropiridina (DHP) formada por condensación de tres moles de aldehído con un mol de amina. En fechas más recientes se han comercializado versiones enriquecidas en DHP de tales composiciones. Un material de este tipo es el Reilcat ASY-2, suministrado por la empresa Reilly Industries, Inc. Este catalizador o sistema de iniciador se emplea muy a menudo en combinación con un compuesto cloruro de sulfonilo y un hidroperóxido, tal como se ha descrito en las patentes US-3,890,407 y 4,182,644. Los agentes reductores se emplean en cantidades de hasta el 5 por ciento en peso, porcentaje referido al peso del adhesivo. Las cantidades preferidas se sitúan entre el 0,01 y el 5 por ciento.

40 Las sales de metales de transición, incluidos los compuestos organometálicos, por ejemplo el naftenato de cobalto, de níquel, de manganeso o de hierro, el octoato de cobre, el acetilacetato de cobre, el hexoato de hierro o el propionato de hierro y otros compuestos metálicos bien conocidos actúan como promotores de las composiciones polimerizables de la invención. Los promotores, cuyo efecto varía en gran manera de un sistema a otro, se emplean en cantidades de hasta el 1-2 por ciento en peso, con preferencia de 1 parte por millón al 0,5 por ciento en peso. Las cantidades más preferidas se sitúan entre 5 partes por millón y el 0,5 por ciento en peso. Los promotores metálicos pueden utilizarse junto con ciertos iniciadores de tipo peróxido como compuestos iniciadores primarios o en combinación con agentes reductores de tipo amina terciaria o amina-aldehído para incrementar la velocidad de polimerización.

55 Los sistemas de iniciadores por radicales libres más preferidos contienen (1) una amina terciaria que reacciona con el peróxido de benzoilo o con otro peróxido, (2) un derivado de DHP en combinación con un compuesto cloruro de sulfonilo y un hidroperóxido u otro peróxido o (3) un compuesto organometálico, por ejemplo el naftenato de cobalto, en combinación con un hidroperóxido, cualquiera de las tres combinaciones es capaz de inducir el proceso de reticulación por radicales libres a temperatura ambiente. Las combinaciones de amina o de amina-aldehído y el compuesto metálico pueden utilizarse con ventaja en cualquiera de los sistemas anteriores. La elección precisa y el reparto de los componentes iniciadores e inhibidores en una composición determinada dependerán de la aplicación específica deseada, sujeta a los principios de formulación que los expertos en química orgánica conocen bien.

65 Las composiciones de adhesivo de la invención se caracterizan por su capacidad de polimerizar en grandes masas o en secciones transversales gruesas sin formar cavidades huecas y por su capacidad de reticular dejando una

superficie sin pegajosidad o en películas delgadas dejando un bajo nivel de olor residual, en especial cuando se formulan para realizar aplicaciones que tengan un largo tiempo disponible para el procesado, en las que se vayan a tratar piezas o conjuntos grandes. Las composiciones son también capaces de reticular en uniones pegadas gruesas o en masas relativamente grandes sin provocar problemas por efecto de copiado (read-through o print-through) en las superficies cosméticas expuestas. Presentan además propiedades físicas mejoradas y capacidades mejoradas de unión pegada con adhesivo. Tales mejoras incluyen la consecución de una resistencia más elevada a la tracción sin sacrificar el alargamiento a la rotura y la capacidad de unir una gran variedad de materiales mixto o compuestos, incluidos ciertos materiales mixtos difíciles de unir, con o sin preparación de la superficie antes de efectuar la unión pegada, así como una gran variedad de materiales de otros tipos, solos o en combinación.

Las composiciones de esta invención se han desarrollado ante todo para mejorar las propiedades de los adhesivos. Por ello, las mejoras descubiertas hacen que estos productos sean más útiles que los productos previos de su grupo para materiales de reparación, recubrimientos o pinturas, colada volumétrica y un gran número de otras aplicaciones aparte de los adhesivos.

Ejemplos

Materiales y componentes utilizados en los ejemplos

| nombre comercial o denominación | descripción o función | fuentes o proveedor |
|---------------------------------|---|---|
| Neoprene | elastómero de policloropreno | DuPont Dow Elastomers |
| Nipol [®] | elastómero de nitrilo | Zeon Chemicals |
| MMA | metacrilato de metilo monómero | Lucite |
| PARALOID [®] BTA 753 | modificador de impacto MBS | Rohm & Haas Co. |
| MAA | ácido metacrílico monómero | Lucite |
| DMPT | N,N-dimetil-p-toluidina | First Chemical |
| HET | hidroxietil-toluidina | Bayer AG |
| 55% BPO Paste | peróxido de benzoilo (al 55%) en una mezcla patentada de plastificantes | Elf Atochem Akzo Nobel |
| Derakane [®] | resina de éster vinílico (VE) | Dow Chemical |
| Vamac [®] | elastómero etileno-acrílico | duPont |
| LMA | metacrilato de laurilo monómero | Sartomer |
| Tyrin [®] | polietileno clorado | DuPont Dow Elastomers |
| Hycar [®] | polímero BD/AN reactivo líquido | Noveon, Inc. |
| Kraton [®] | copolímero de bloques de estireno-butadieno | Kraton Polímeros |
| HyTemp [®] | elastómero de poliacrilato | Zeon Chemicals |
| Hypalon [®] | polietileno clorosulfonado | DuPont Dow Elastomers |
| NOVA NAS-30 | copolímero de estireno-acrílico | NOVA Chemicals |
| Chemigum [®] | caucho nitrilo reticulado | Eliokem |
| Hycar [®] | polímero nitrilo líquido | Noveon |
| Reilicat [™] ASY-2 | derivado de dihidropiridina | Reilly Industries, Inc. |
| Luperox [®] CU90 | hidroperóxido de cumeno (CHP) | Elf Atochem |
| MEKP | peróxido de metil-etil-cetona | Norac |
| EDTA Solution | solución de etilendiaminatetraacetato tetrasódico hidratado al 5 % en una solución acuosa de etanol al 50 % | Aldrich (Na ₄ EDTA.H ₂ O) |
| Light Ester | éster fosfato de metacriloiloxietilo mixto | Kyoeisha Chemical Co. |
| HP 1310 | oligómero acrílico | Hehr International Polymers |

Preparación de composiciones adhesivas

A menos que se indique otra cosa se aplica el procedimiento siguiente con arreglo a técnicas bien conocidas de química orgánica para fabricar los adhesivos experimentales.

Se disuelven los elastómeros o las resinas fácilmente solubles o dispersables en metacrilato de metilo (MMA) monómero en un tarro o bote metálico empleando un molino de rodillos de laboratorio para formar las soluciones patrón. Las cantidades de polímero y monómero se eligen proporcionar una viscosidad de trabajo adecuada, que permita la adición y el mezclado de los restantes ingredientes de la formulación. Las concentraciones típicas en la solución para el MMA se eligen entre el 15 y el 35 por ciento en peso del polímero para proporcionar viscosidades finales de solución comprendidas aprox. entre 50.000 y 500.000 cps. Por lo general es preferible preparar las

soluciones patrón en un intervalo superior de concentración y de viscosidad con el fin de que sean capaces de permitir ajustes de viscosidad final por dilución del adhesivo acabado con MMA monómero. Se agitan el polímero o monómero en el molino de rodillos hasta que se haya disuelto la totalidad del polímero y no se observen grumos ni partículas de material sin disolver.

5 Se preparan los adhesivos experimentales en vasos de precipitado de plástico en cantidades comprendidas aprox. entre 100 y 600 gramos de adhesivo acabado. Se añade una cantidad suficiente de solución patrón o de una mezcla de soluciones patrón al vaso de precipitados en la cantidad requerida para conseguir la proporción deseada de elastómero en el adhesivo acabado.

10 Cuando se añaden modificadores de la resistencia al impacto en forma pulverulenta a las formulaciones, tal adición al polímero en solución en el monómero se realizará junto con los demás ingredientes líquidos no catalíticos y se mezclarán en un mezclador de laboratorio de alto cizallamiento hasta conseguir una pasta uniforme, algunas veces de consistencia granulada. Por lo general se necesitan de dos a cuatro horas para que el modificador al impacto se hinche y se reblandezca de modo suficiente para dispersarse por completo en la mezcla. En este momento se mezcla el adhesivo por segunda vez con alto cizallamiento para formar una pasta homogénea y sin grumos. Al final del segundo mezclado se añaden los ingredientes restantes y se mezclan a fondo con el adhesivo. Los adhesivos formulados que no llevan modificador de la resistencia al impacto se preparan añadiendo los ingredientes restantes directamente a la mezcla de las soluciones patrón de elastómero y mezclándolos a fondo, para formar el adhesivo acabado.

Los ajustes de la viscosidad final se realizan añadiendo MMA monómero para reducir la viscosidad, o sílice calcinada u otro modificador de impacto adicional para aumentar la viscosidad, si fuera necesario.

25 Ensayos y métodos de evaluación de la adhesión

Medición del tiempo y de la temperatura de la reacción exotérmica

30 Se mezclan los componentes de adhesivo, que contienen peróxido y amina, en las proporciones especificadas en cada ejemplo. Una vez mezclada se desgasifica la muestra en un desecador conectado al vacío para eliminar el aire ocluido y se coloca en una cámara de ensayo de plástico transparente, de temperatura regulada, sin corriente de aire, que se mantiene a una temperatura de 75°F +/- 1°F. Se inserta un alambre de termopar a un registro exotérmico en el centro de la masa de adhesivo para grabar la temperatura de pico alcanzada y el tiempo requerido para llegar a la temperatura de pico.

35 Características de reticulación de piezas moldeadas gruesas

40 Con el fin de simular las características de reticulación de la unión pegada gruesa, se preparan los moldes de ensayo con láminas de polipropileno de 0,25 pulgadas de grosor, pegadas con adhesivo, para formar una cavidad rectangular de tipo molde experimental de las dimensiones siguientes: 8 pulgadas (longitud) por 2 pulgadas (anchura) y 1,5 pulgadas (altura). Se mezcla una masa de adhesivo (aproximadamente 500-600 gramos, en función de la gravedad específica), se desgasifica del modo descrito previamente, se transfiere al molde experimental empleando una espátula para llenar el molde y se alisa en la superficie superior expuesta, igualándola con la parte superior del molde. Se hace reticular la masa adhesiva, se observa y se anota el aspecto y el estado de la pieza moldeada reticulada.

50 Se anota la presencia o ausencia de cavidades huecas resultantes del desprendimiento de gases o de la ebullición. Se emplea una escala arbitraria de 1 a 4 para puntuar las formulaciones, el valor 1 significa esencialmente el no desprendimiento de gases ni "ebullición" dentro de la pieza moldeada ni en su superficie y 4 significa una "ebullición" excesiva de la masa, la expansión gaseosa de la masa y la formación de cavidades huecas en la superficie. Los valores intermedios significan grados crecientes de formación de cavidades internas o superficiales durante la reticulación.

55 Con el fin de evaluar la eficacia de la reticulación se mide con un durómetro de Shore D la dureza de la superficie de la pieza moldeada y del centro (medida en el centro de un corte vertical que pasa por el centro de la barra).

Resistencia mecánica de la unión pegada

60 Se preparan uniones adhesivas con testigos o probetas de poliéster reforzado con fibras de vidrio, moldeados en moldes abiertos, se someten al ensayo y se anotan los resultados con arreglo a la norma ASTM D-5868. Se alisan las uniones pegadas para ajustarlas a un grosor nominal de 0,125 pulgadas. Las uniones pegadas sobre metales se ensayan con arreglo a la norma ASTM D-1002 en una unión pegada de un grosor de 0,010 pulgadas.

65 Cuando se anotan los resultados de la resistencia mecánica de la unión pegada al cizallamiento entre capas se emplean las siguientes abreviaturas en todos los ejemplos, que indican los siguientes modos de fallo:

AF: FALLO ADHESIVO. El adhesivo se separa limpiamente de la superficie del sustrato.

CF: FALLO COHESIVO. El fallo se produce en la capa del adhesivo, dejando una capa distinta de adhesivo en cada superficie de sustrato.

5 TLCF: FALLO COHESIVO EN CAPA FINA. El fallo parece ser de naturaleza adhesiva, quedando la mayor parte del adhesivo en una superficie y una fina capa residual de adhesivo en la otra.

FT o DL: ROTURA DE LAS FIBRAS o DELAMINACIÓN de sustratos mixtos.

SF: fallo por fractura y separación del sustrato mixto en la línea de la unión pegada, pero sin separación de la unión.

10 Propiedades de resistencia a la tracción de los adhesivos voluminosos

10 Las propiedades de resistencia mecánica o deformación por tensión de las masas de adhesivo se determinan con arreglo a la norma ASTM D-638. Se preparan las probetas mezclando una cantidad suficiente de adhesivo para formar una película plana uniforme de aproximadamente 6 ó 7 pulgadas de diámetro y aproximadamente 0,0625 pulgadas de grosor. Se combinan los componentes del adhesivo en las proporciones especificadas por simple
15 mezclado manual en un vaso de precipitados. Una vez se ha mezclado a fondo el adhesivo, se coloca el vaso de precipitados en una cámara de vacío y se aplica el vacío de modo intermitente para eliminar el aire, hasta que la última o las dos últimas aplicaciones de vacío no producen ya espumación ni expansión adicionales. Se trasvasa el adhesivo a una de dos placas de vidrio o plástico, de aproximadamente 12 pulgadas de diámetro, con una capa de lámina antiadhesiva de Mylar de dimensiones similares colocada sobre ella. Se deposita el adhesivo en el centro de
20 la lámina y el conjunto de lámina Mylar y la placa se coloca sobre el adhesivo y se prensa de modo uniforme para que la película de adhesivo se extienda. Se colocan rebordes metálicos alrededor del perímetro de las placas para ajustar el grosor de película al valor deseado.

25 Una vez reticuladas las películas se retiran las placas. Se recortan las probetas de tipo haltera de las películas del modo especificado en la norma de ensayo, prestando atención a cortar las probetas de la sección de la película que tenga menos burbujas o cavidades huecas. Se deja que las películas reticulen durante una noche a temperatura ambiente y después se continúa la reticulación térmica a 82°C durante una hora antes de recortar las probetas de tipo haltera. Cada valor experimental es el promedio de los resultados obtenidos con cinco probetas individuales.

30 Ejemplos 1-2

Los ejemplos 1 y 2 son ejemplos comparativos de los ejemplos 3-7 y 8-12 de la invención, respectivamente. En ellos se ilustra que cuando los ejemplos correspondientes de la invención se formulan sin la adición de una resina de éster vinílico, entonces los materiales sufren una desprendimiento significativo de gases y ebullición, incluso cuando
35 hayan pegado con eficacia el material compuesto FRP moldeado en moldes abiertos en secciones transversales delgadas de unión pegada (0,125 pulgadas).

Tabla 1

| EJEMPLO | 1 | 2 |
|--|----------------|----------------|
| MMA monómero | 68,60 | 65,60 |
| Neoprene AD-10 | 20,00 | - |
| Nipol DN 4555 | - | 10,00 |
| BTA 753 | - | 18,00 |
| metacrilato de laurilo | 5,00 | 5,00 |
| HET | 0,40 | 0,40 |
| ácido metacrílico | 1,00 | 1,00 |
| ftalato de dibutilo | 2,00 | - |
| resina de éster vinílico Derakane de Dow | - | - |
| sílice calcinada | 3,00 | 3,00 |
| pasta de BTO al 55 % | 1,80 | 1,80 |
| RESULTADOS | | |
| pico exotérmico, masa 39 gramos | | |
| tiempo hasta llegar al pico, min. | 30,3 | 44,4 |
| temperatura, °F | 288 | 275 |
| OBSERVACIONES RETICULACIÓN BARRA MOLDEADA GRUESA DE 8 pulgadas x 2 pulgadas x 1,5 pulgadas | | |
| escala cualitativa de reticulación (1 = la mejor, 4 = la peor) | | |
| hervor superficial | excesivo | sí |
| puntuación hervor superficial | 4 | 3 |
| dureza Shore D | no determinado | 30-35 (poroso) |
| centro de la barra | n.d. | 50-55 (poroso) |
| resistencia cizallamiento de las capas PSI | | |
| FRP moldeado en molde abierto | n.d. | 569 |
| modo de fallo | n.d. | 100 % FT |

40

ES 2 463 473 T3

Ejemplos comparativos de 3 a 6 y ejemplo 7

En los ejemplos 3-7 se ilustra la eficacia de una resina preferida de éster vinílico para mejorar la reticulación de las formulaciones de metacrilato que contienen una serie de polímeros elastoméricos. A diferencia del ejemplo comparativo 1, las composiciones de la invención no hierven ni desprenden gases que provoquen expansión o burbujas indeseables en la barra moldeada gruesa, que simula una sección transversal de una unión pegada gruesa.

Tabla 2

| EJEMPLO | 3 (comp.) | 4 (comp.) | 5 (comp.) | 6 (comp.) | 7 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| MMA monómero | 58,60 | 58,60 | 58,60 | 58,60 | 58,60 |
| Nipol DN 4555 | 20,00 | - | - | - | - |
| Vamac D | - | 20,00 | - | - | - |
| Kraton D 1102 | - | - | 20,00 | - | - |
| Neoprene AD-10 | - | - | - | 20,00 | - |
| Tyrin 3615P | - | - | - | - | 12,00 |
| BTA 753 | - | - | - | - | 8,00 |
| metacrilato de laurilo | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| HET | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| MAA | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| DBP | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 |
| resina de éster vinílico Derakane 411-350 de Dow | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| sílice calcinada | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| pasta de BTO al 55 % | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 |
| RESULTADOS | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| pico exotérmico, masa 39 gramos | | | | | |
| minutos hasta llegar al pico | 62,5 | 9,5 | 24,2 | 23,5 | 24,8 |
| temperatura, °F | 253 | 303 | 319 | 317 | 304 |
| OBSERVACIONES RETICULACIÓN BARRA MOLDEADA GRUESA DE 8 pulgadas x 2 pulgadas x 1,5 pulgadas | | | | | |
| escala cualitativa de reticulación (1 = la mejor, 4 = la peor) | | | | | |
| hervor superficial | ninguno | ninguno | ninguno | ninguno | ninguno |
| puntuación hervor superficial | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| dureza Shore D | 10-15 | 60-70 | 60-65 | 50-55 | 45-50 |
| centro de la barra | 25-30 | 65-77 | 70-75 | 65-70 | 65-70 |
| resistencia cizallamiento de las capas PSI | | | | | |
| FRP moldeado en molde abierto | 580 | 755 | 715 | 955 | 820 |
| modo de fallo | 100%FT | 100%FT | 100%FT | 100%FT | 100%FT |

Es digno que mención que el material del ejemplo 3, que contiene un elastómero de nitrilo, no reticula con igual eficacia de los demás materiales de los ejemplos de esta serie. Esto se cree que es el resultado del tipo de antioxidante o de la cantidad empleada en el elastómero suministrado por el fabricante. Tal como se indica en la descripción y en los ejemplos que siguen, los ajustes del tipo o de la cantidad del promotor amina o de la cantidad de la pasta BPO pueden utilizarse para influir en el comportamiento de reticulación de las composiciones individuales.

Ejemplos 8-12

En los ejemplos 8-12 se ilustra que los sistemas alternativos de catalizador pueden utilizarse con eficacia para aprovechar las ventajas de la modificación del comportamiento de reticulación de las composiciones de la invención. Una resina preferida de éster vinílico y una resina DCPD preferida se emplean para ilustrar este efecto en estos ejemplos.

Tabla 3

| EJEMPLO | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MMA monómero | 55,60 | 55,60 | 55,25 | 55,00 | 55,00 |
| Nipol DN 4555 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 7,50 | 7,50 |
| Hypalon 30 | - | - | - | 5,00 | 5,00 |
| metacrilato de laurilo | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| BTA 753 | 18,00 | 18,00 | 18,00 | 16,00 | 16,00 |
| MAA | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

ES 2 463 473 T3

| | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| HET | 0,40 | - | - | - | - |
| DMPT | - | 0,40 | - | - | - |
| CHP | - | - | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| cloruro de p-toluenosulfonilo | - | - | 1,00 | - | - |
| resina VE Derakane 411-350 de Dow | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | - |
| resina DCPD 44-006 de Reichhold | - | - | - | - | 10,00 |
| pasta de BTO al 55 % | 1,80 | 1,80 | - | - | - |
| Reillacat SY-2 | - | - | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| RESULTADOS | | | | | |
| pico exotérmico, masa 39 gramos | | | | | |
| minutos hasta llegar al pico | 33,6 | 46,3 | 73,4 | 35,7 | 56,8 |
| temperatura, °F | 269 | 227 | 244 | 311 | 317 |
| OBSERVACIONES RETICULACIÓN BARRA MOLDEADA GRUESA DE 8 pulgadas x 2 pulgadas x 1,5 pulgadas | | | | | |
| escala cualitativa de reticulación (1 = la mejor, 4 = la peor) | | | | | |
| hervor superficial | ninguno | ninguno | ninguno | ninguno | ninguno |
| puntuación hervor superficial | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| dureza Shore D | 50-55 | 20 | 65-70 | 70-75 | 60-65 |
| centro de la barra | 60-70 | 25 | 70-75 | 70-75 | 65-70 |
| resistencia cizallamiento de las capas PSI | | | | | |
| FRP moldeado en molde abierto | 490 | 555 | 465 | 455 | 610 |
| modo de fallo | 100%FT | 100%FT | 100%FT | 100%FT | 100%FT |

5 En los ejemplos 8 y 9 se ilustra que manteniendo constantes las demás variables, la HET puede ser más eficaz que la DMT en combinación con el BPO para promover la reticulación completa de una composición específica, que puede determinarse midiendo la dureza de la composición reticulada. En los ejemplos 10-12 se ilustra que una resina preferida de éster vinílico y una resina de DCPD preferida pueden utilizarse para modificar de modo muy eficaz y beneficioso el comportamiento de reticulación de las composiciones que contienen el sistema de reticulación formado por el polietileno clorosulfonado/ cloruro de sulfonilo/DHP. Los expertos en química orgánica conocen perfectamente que tales sistemas de reticulación son muy reactivos y difíciles de controlar en lo que respecta al hervor y al desprendimiento de gases en uniones pegadas que no sean muy delgadas o en masas que no sean pequeñas.

Ejemplo comparativo 13 y ejemplos de 14 a 17

15 En los ejemplos 13-17 se ilustran los efectos de cuatro resinas modificadoras diferentes y preferidas en las propiedades de reticulación de una formulación de metacrilato específica en la que se mantiene constante el resto de la composición con respecto a una formulación comparativa que no contenga la resina modificadora.

Tabla 4

| EJEMPLO | 13 (comp.) | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--|------------|-------|-------|-------|-------|
| MMA monómero | 50,00 | 50,00 | 50,00 | 50,00 | 50,00 |
| Nipol DN 4555 | 7,50 | 7,50 | 7,50 | 12,00 | 12,00 |
| Nova NAS 30 | 4,80 | 4,80 | 4,80 | 4,80 | 4,80 |
| LMA | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 |
| HET | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 | 0,39 |
| 1,4-NQ | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| MAA | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| DBP | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| BTA 753 | 20,38 | 20,38 | 20,38 | 20,38 | 20,38 |
| sílice calcinada | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 |
| cera de parafina | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| resina orto Flex 711-1530 de Eastman | - | 10,00 | - | - | - |
| resina iso Flex 126-0863 de Eastman | - | - | 10,00 | - | - |
| resina DCPD 44-006 de Reichhold | - | - | - | 10,00 | - |
| resina VE Derakane 411-350 de Dow | - | - | - | - | 10,00 |
| pasta de BTO al 55 % | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,80 |
| RESULTADOS | | | | | |
| pico exotérmico, masa 39 gramos | | | | | |
| minutos hasta llegar al pico | 45,2 | 46 | 46 | 240 | 26 |
| temperatura, °F | 280 | 254 | 256 | 199 | 289 |
| OBSERVACIONES RETICULACIÓN BARRA MOLDEADA GRUESA DE 8 pulgadas x 2 pulgadas x 1,5 pulgadas | | | | | |
| escala cualitativa de reticulación (1 = la | | | | | |

| | | | | | |
|---|----|---------|---------|---------|---------|
| mejor, 4 = la peor) | | | | | |
| hervor superficial | sí | ninguno | ninguno | ninguno | ninguno |
| puntuación hervor superficial | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| dureza Shore D (solo superficie porosa) | - | 55-60 | 60-62 | 0-10 | 60-63 |

En los ejemplos 14 y 15 se ilustra que las resinas ortoftálicas e isoftálicas preferidas proporcionan una reactividad similar cuando se mide en forma de tiempo hasta alcanzar el pico exotérmico y de temperatura del pico exotérmico. En los ejemplos 16 y 17 se ilustra que, con respecto a las resinas ortoftálicas e isoftálicas, la resina DCPD preferida confiere una reactividad mucho menor y la resina preferida de éster vinílico proporciona una reactividad mucho mayor cuando se mide en forma de tiempo hasta alcanzar el pico exotérmico y de temperatura del pico exotérmico. Tal como se ha mencionado en la descripción y en otros ejemplos, la reactividad de los materiales de los ejemplos 16 y 17 se podría ajustar fácilmente con cambios apropiados en la cantidad y en el tipo de iniciador y promotor.

5

10 Ejemplo 18 y ejemplo comparativo 19

En los ejemplos 18-19 se ilustra la formulación de un adhesivo para pegar paneles de fibra de vidrio de clase A sin efecto de copiado (read-through) incorporando a la composición una resina base de poliéster flexible.

15 Con el fin de ilustrar la unión pegada de un soporte o anclaje metálico con un panel de fibra de vidrio se pega una tira de aluminio que tiene de 1 pulgada por 4 pulgadas por 0,062 pulgadas sobre el lado rugoso de un panel de fibra de vidrio que tiene de 4 pulgadas por 4 pulgadas por 0,125 pulgadas, cuya superficie vista pertenece a la clase A, empleando una masa de adhesivo de 20 gramos. Se emplean elementos espaciadores para ajustar la unión pegada a un grosor de 3/8 de pulgada. Se deja que el adhesivo completo el ciclo de reticulación hasta el pico exotérmico y
20 después enfriándolo a temperatura ambiente; los resultados se recogen al final de la tabla 5.

Tabla 5

| EJEMPLO | 18 | 19 (comparativo) |
|---|-----------------------|--|
| MMA monómero | 57,00 | 64,60 |
| Hycar 1300X33 | 2,00 | 2,00 |
| Tyrin 3615P | 12,50 | 12,50 |
| BTA 753 | 18,00 | 18,00 |
| HET | - | 0,40 |
| DMPT | 0,50 | - |
| ácido metacrílico | 2,50 | 2,50 |
| resina base de poliéster ortoftálico flexible | 7,50 | - |
| pasta BPO al 55 % | 1,80 | 1,80 |
| RESULTADOS | | |
| pico exotérmico, masa 20 gramos | | |
| tiempo hasta llegar al pico, en minutos | 20,3 | 16,8 |
| temperatura, °F | 251 | 282 |
| efecto de copiado (print-through) | no se observa ninguno | efecto copiado visible en superficie vista |

25 El efecto de copiado (print through) comparativo se observa por una técnica visual habitual, que los expertos aplican tradicionalmente. Se posiciona el conjunto pegado con la superficie vista perpendicular a un foco luminoso fuerte, por ejemplo una lámpara de luz fluorescente y se observa desde un ángulo oblicuo, casi paralelo. En esta condiciones se hace rápidamente visible la presencia o la ausencia del efecto de copiado (print through).

30 Ejemplos 20-21

En el ejemplos 20 se ilustra una formulación mejorada que proporciona un adhesivo de largo tiempo disponible para el procesado, que no hierve cuando adopta la forma de barra gruesa y puede realizar la reticulación completa sin reblandecerse ni mostrar pegajosidad ni despedir olor de monómero sin reaccionar cuando adopta la forma de película delgada. El ejemplo 20 es una composición de la invención que contiene una resina de poliéster flexible. El ejemplo 21 es un ejemplo comparativo que utiliza viniltolueno para obtener un tiempo disponible prolongado para el procesado. En estos ejemplos se ilustra que la composición de la invención no presentar hervor cuando se aplica en forma de capa gruesa (1 pulgada) y que reticula al estado duro incluso cuando adopta la forma de una película delgada (0,10 pulgadas). El material del ejemplo comparativo (formulado para una reticulación lenta) no presenta hervor en forma de barra gruesa, pero no reticula eficazmente en forma de película delgada, tal como se demuestra en el ensayo de dureza al dedo o uña. Lo importante es que el material del ejemplo de la invención tiene un tiempo disponible para el procesado significativamente más prolongado que el material del ejemplo comparativo, además reticula completamente con una temperatura de pico exotérmico más baja. Cuando se formula para el curado rápido, el material del ejemplo de la invención no hierve, mientras que el material del ejemplo comparativo sí lo hace.

45

El cotejo de los materiales de los ejemplos 20B y 21B pone de manifiesto una mejora significativa de la resistencia a la tracción y del alargamiento a la rotura del material de la composición de la invención que contiene la resina de poliéster.

5 Tabla 6

| EJEMPLO | 20 | 21 |
|---|-------|-------|
| MMA monómero | 50,00 | 56,50 |
| metacrilato de laurilo | 1,50 | 4,00 |
| Nipol DN 4555 | 7,50 | 7,50 |
| NAS-30 | 4,80 | 4,80 |
| Paraloid BTA 753 | 20,40 | 18,00 |
| resina base de poliéster ortoftálico flexible | 10,00 | - |
| viniltolueno | - | 1,25 |
| ácido metacrílico | 0,75 | 1,75 |
| ftalato de dibutilo | 1,00 | 2,30 |
| HET | 0,39 | 0,30 |
| 1,4-naftoquinona | 0,003 | - |
| solución de EDTA al 5% | 1,00 | 1,00 |
| sílice calcinada | 2,20 | 1,90 |
| cera de parafina | 0,50 | 0,70 |

10 Los resultados marcados con 20A y 21A se obtienen cuando las formulaciones 20 y 21 se mezclan en una proporción de 43:5 en peso con el activador IPS Weld-On® SS 218 HVB, una pasta reticulante patentada que contiene un 5,6 por ciento en peso de peróxido de benzoílo. Los resultados de los materiales 20B y 21B se obtienen con una pasta reticulante experimental que contiene un 7,7 por ciento de peróxido de benzoílo. Las observaciones sobre el estado de reticulación se realizan cuatro horas después de haberse alcanzado el pico exotérmico.

| RESULTADOS | 20A | 20B | 21A | 21B |
|--|------|------|--------|------|
| comportamiento de reticulación, masa: 25 gramos | | | | |
| tiempo disponible para el procesado, en min. | 73,6 | 47,3 | 53,1 | 46,0 |
| tiempo hasta alcanzar pico exotérmico, en min. | 93,4 | 66,4 | 72,4 | 61,3 |
| temperatura de pico exotérmico, °F | 216 | 242 | 244 | 268 |
| Resultados de reticulación barra gruesa | | | | |
| dimensiones de la barra: 2 pulg x 6 pulg x 1,0 pulg | | | | |
| hervor observado en la superficie | no | no | no | sí |
| dureza Shore D | 55 | 60 | 60 | 55 |
| olor a monómero | no | no | no | no |
| Resultados de reticulación película delgada | | | | |
| dimensiones de la película: 2 pulg x 6 pulg x 1,0 pulg | | | | |
| hervor observado en la superficie | no | no | no | no |
| dureza al tacto | dura | dura | blanda | dura |
| olor a monómero | no | no | sí | no |
| Propiedades de resistencia tracción ASTM D-638 | | | | |
| resistencia a la tracción o tensión de rotura (psi) | | 3271 | | 2840 |
| alargamiento a la rotura (%) | | 198 | | 180 |

15 Ejemplo 22

20 En el ejemplo 22 se pone de manifiesto la mejora de la unión adhesiva a temperatura elevada que se consigue añadiendo una resina de éster vinílico. El material del ejemplo 22B, que contiene un 10 por ciento de una resina preferida de éster vinílico, tiene una resistencia mecánica de unión pegada a 250°F que es superior al doble de la que tiene el material del ejemplo 22A, que no contiene resina añadida. El modo de fallo de unión pegada por delaminación de fibras que presenta el material del ejemplo 22B ilustra todavía más la mayor resistencia a temperatura elevada que tiene la formulación adhesiva de la invención una vez reticulada.

| EJEMPLO | ADHESIVOS | | ACTIVADOR |
|-------------------|-----------|-----|-----------|
| | 22A | 22B | 22C |
| Tyrin 3615P | 12,00 | | - |
| Hycar 1300 X33 | 2,00 | | - |
| PARALOID BTA 753 | 17,50 | | 12,00 |
| MMA monómero | 58,80 | | 55,75 |
| ácido metacrílico | 6,00 | | - |

ES 2 463 473 T3

| | | | |
|---|-----------|--------------|--------|
| cera de parafina | 0,65 | | 1,25 |
| sílice calcinada | 0,75 | | - |
| dióxido de titanio | - | | 22,00 |
| MEKP | 0,75 | | - |
| CHP | 0,75 | | - |
| 2,4-pentanodiona | 0,80 | | - |
| octoato de cobalto al 12 % | - | | 3,00 |
| DMPT | - | | 6,00 |
| 1,4-naftoquinona | 0,005 | 0,005 | 0,01 |
| TOTAL | 100,005 | 100,005 | 100,01 |
| ADHESIVOS MEZCLAS | | | |
| gramos de adhesivo | 100,00 | 90,00 | |
| resina éster vinílico VE 9420 | 0 | 10,00 | |
| gramos de activador | 10 | 10 | |
| RESULTADOS | | | |
| resistencia cizallamiento entre capas ASTM D-5868 | | | |
| resistencia de la unión pegada a 250°F, psi | 125 | 270 | |
| modo de fallo o rotura | CF (100%) | FT (50-100%) | |

Ejemplo 23

- 5 En el ejemplo 23 se ilustra una composición de la invención que es capaz de unir paneles de fibra de vidrio con un efecto de copiado (print-through) no visible y también de unir aluminio sin preparación previa de la superficie. La adhesión sobre el aluminio sin preparar se consigue con la adición de un éster fosfato de metacrililoietilo.

| EJEMPLO | 23 |
|---|--------|
| Neoprene AD-10 | 12,5 |
| Tyrin 3615P | 9,0 |
| Nipol DN 4555 | 4,0 |
| resina base de poliéster ortoftálico flexible | 5,00 |
| éster fosfato | 1,20 |
| ácido metacrílico | 5,00 |
| oligómero acrílico HP1310 | 3,80 |
| DMPT | 1,4 |
| 1,4-naftoquinona | 0,0035 |
| MMA monómero | 53,06 |
| Paraloid BTA 753 | 5,00 |

- 10 Se mezcla el adhesivo en una proporción de 8,3 a 1 en peso con el activador Weld-On SS 605B, una pasta patentada que contiene un 13,5 por ciento en peso de BPO. El ensayo del efecto de copiado (print-through) se realiza igual que en el ejemplo 18.

RESULTADOS

- 15 pico exotérmico, con 10 gramos de masa
 tiempo disponible para el procesado, en min. 5,1
 tiempo hasta llegar al pico, en min. 9,4
 temperatura, °F 229
 efecto de copiado (print-through) no se observa
 20 resistencia al cizallamiento entre capas, R.T. aluminio, ASTM D-1002 2638 psi, 100% CF
 resistencia al cizallamiento entre capas, R.T. aluminio/FRP, ASTM D-5868 899 psi, 100% FT

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a la forma de ejecución preferida, se podrá apreciar que la descripción se ha hecho con el fin facilitar la comprensión de la presente invención y que se pueden introducir varios cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición adhesiva o de relleno polimerizable para conjuntos grandes que contiene del 5 al 75 por ciento en peso de una mezcla de uno o más elastómeros con uno o más polímeros parcialmente termoplásticos elegidos entre el grupo formado por los modificadores de impacto de tipo núcleo-vaina, los elastómeros de policloropreno y los polímeros elastoméricos; del 0,5 al 35 por ciento en peso de una resina de poliéster insaturado o éster vinílico resina y del 20 al 80 por ciento en peso de un acrilato o de un metacrilato de alquilo monómero, y dichos polímeros parcialmente termoplásticos se reticularan para convertirse en insoluble o solo parcialmente solubles en el monómero y dichos elastómeros son totalmente solubles en los monómeros.
- 10 2. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de la reivindicación 1 que contiene del 10 al 60 por ciento en peso, con preferencia del 15 al 50 por ciento en peso de una mezcla que contiene del 1 al 25 por ciento en peso, con preferencia del 2 al 20 por ciento en peso de la resina de poliéster insaturado o la resina de éster vinílico y del 30 al 80 por ciento en peso, con preferencia del 40 al 70 por ciento en peso del acrilato o metacrilato de alquilo monómero.
- 15 3. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina de poliéster insaturado o de éster vinílico se elige entre el grupo formado por las resinas de poliéster insaturado ortoftálico, isoftálico, tereftálico y dicitopentadieno, las resinas de éster vinílico, las resinas de poliéster halogenado, las resinas de éster vinílico halogenado y las mezclas de los mismos.
- 20 4. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que contiene además del 0,01 al 20 por ciento en peso de un monómero u oligómero de ácido orgánico polimerizable, dicho monómero de ácido orgánico polimerizable contiene con preferencia el ácido metacrílico o el ácido acrílico o mezclas de los mismos o se elige entre el grupo formado por el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y las mezclas de los mismos o contiene un éster fosfato sustituido por grupos vinilo.
- 25 5. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que contiene además del 0,1 al 10 por ciento en peso de un agente controlador de la viscosidad.
- 30 6. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que contiene además uno o más materiales elegidos entre el grupo formado por los catalizadores, iniciadores, agentes reductores, activadores, promotores y mezclas de los mismos.
- 35 7. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 que contiene además un componente elegido entre el grupo formado por un polímero a clorosulfonado, un cloruro de sulfonilo orgánico y una dihidropiridina.
- 40 8. La composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que contiene además un componente elegido entre el grupo formado por un hidroperóxido, una diona y otros quelantes, una sal organometálica y una amina aromática.
- 45 9. Uso de una composición adhesiva o de relleno polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 para aplicaciones adhesivas, de recubrimiento, de relleno o de reparación.