

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 359**

51 Int. Cl.:

C08F 4/28 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10755142 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2478017**

54 Título: **Composición para un adhesivo estructural**

30 Prioridad:

16.09.2009 FR 0904428

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

17.07.2015

73 Titular/es:

**JACRET (100.0%)
17 route Nationale
95500 Le Thillay, FR**

72 Inventor/es:

CURET, ARNAUD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 541 359 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para un adhesivo estructural

La presente invención se refiere al campo de los adhesivos estructurales, en particular acrílicos (basados en acrilatos o en metacrilatos) y a sus aplicaciones.

5 Los adhesivos estructurales son una buena alternativa a las otras técnicas mecánicas para la unión entre estos dos materiales, tales como metales o plásticos. Esto es porque la distribución de la fuerza es mejor por la unión adhesiva que cuando se usan técnicas alternativas, tales como remachado o soldadura. Además, el uso de unión adhesiva puede a menudo hacer posible operar más rápido y también exhibe la ventaja de ofrecer un mejor aislamiento contra elementos externos (polvo, humedad) que las tecnologías mecánicas.

10 Los adhesivos estructurales son usados así en muchos campos industriales, incluyendo la unión adhesiva de compuestos mixtos.

Los adhesivos estructurales están compuestos de dos elementos, es decir, un elemento catalizador que se usa para realizar la polimerización del otro elemento, una resina que comprende monómeros. Por lo tanto, hay tres tipos de adhesivos de dos componentes (epóxidos, poliuretanos y acrílicos), de acuerdo a la naturaleza del monómero presente en la resina.

15 Los adhesivos acrílicos son en particular convenientes, en particular en términos de perfil de polimerización y de la posibilidad de uso en superficies no preparadas previamente.

Sin embargo, los resultados de la unión adhesiva de materiales mixtos con estos adhesivos pueden probar que exhibe desempeños inferiores a los obtenidos con los adhesivos epoxídicos, en particular para los compuestos mixtos fabricados en moldes cerrados. De esta manera se hace mención de RTM (transferencia de resina moldeada), SMC (compuestos moldeados de hoja, pre-impregnados basados en hojas) o pultrudados (compuestos mixtos de poliéster/fibra de vidrio).

20 Los compuestos mixtos RTM se obtienen mediante un procedimiento de moldeo por inyección de resina de poliéster sobre una estera de fibra de vidrio, que es un molde herméticamente cerrado. Se aplica vacío con el fin de permitir que la resina fluya mejor y de este modo suprime los defectos, tales como burbujas o aberturas.

Se han propuesto algunas soluciones para mejorar las propiedades de unión adhesiva de adhesivos acrílicos (adhesivos basados en (met)acrilatos). La mención se puede hacer de esta manera de las etapas para la preparación de superficies, tales como las descritas en US 3 838 093. Así, se puede demostrar que es necesario desgastar y después desengrasar, con el alcohol isopropílico, la superficie de algunos RTM para quitar los agentes posibles capaces de causar defectos importantes de unión por migración a la superficie.

30 Se puede también hacer mención de la enseñanza de WO 03/040248, que expone de forma muy exacta las dificultades en producir la adhesión de adhesivos basados en (met)acrilato a los compuestos mixtos tales como RTM, particularmente debido a la presencia de agentes de plastificación (tales como ftalato de dibutilo y/o diisobutilo y/o dibencilo) en la composición catalítica (que abarca los iniciadores de la polimerización). Los agentes de plastificación pueden migrar así en el material que se unirá de forma adhesiva o que puede extraer ciertos compuestos de ahí, por ejemplo inhibidores o agentes de liberación de molde, que penetran en el interfaz adhesivo. La adhesividad puede ser reducida así considerablemente.

El WO 03/040248 propone solucionar este problema por la formulación de una resina de (met)acrilato específica.

40 Las solicitudes de patente WO 2008/080913 y WO 2008/125521 también proveen la adición de componentes a las resinas de met(acrilato), permitiendo obtener una mejor adhesión a los compuestos mixtos.

El documento de patente US 2007/187034 describe composiciones polimerizables por vía radical que comprenden monómeros metacrílicos así como un silano que se puede epoxidar. Se añade un iniciador de radicales, preferentemente peróxido de benzoilo, en forma de una pasta que contiene agentes plastificantes. Las composiciones se pueden usar en adhesivos para ingeniería civil.

45 El solicitante ahora ha desarrollado una formulación del agente de catalizador que hace posible mejorar substancialmente el funcionamiento mecánico de los adhesivos de (met)acrilato en los sustratos mixtos. La resistencia al esfuerzo cortante de esta manera se mejora para la adhesión a un compuesto mixto y particularmente a todos los compuestos mixtos fabricados en moldes cerrados.

50 El problema de la unión adhesiva en un compuesto mixto es que no se obtiene una falta adhesiva en caso de tensión mecánica. En cambio, de esta manera, se relaciona a la obtención por lo menos de la falta de una de las dos partes.

Las propiedades del adhesivo para esta resistencia al esfuerzo cortante por tensión se pueden determinar por una prueba basada en la norma ISO 4587, usando dos especímenes de prueba de RTM. El objetivo es encontrar una resistencia al esfuerzo cortante por tensión de más de 2 MPa, preferiblemente de más de 2.5 MPa y más

preferiblemente más de 3 MPa, en base a esta prueba.

De hecho, la falta adhesiva revela un defecto de unión del adhesivo estructural en el RTM que arriesga el inicio de las separaciones causadas por la infiltración del agua, choques del calor, vibraciones, etc. Numerosas partes del trabajo del cuerpo del vehículo motor se hacen como RTM y tienen que ser unidas estructuralmente de forma adhesiva sin ningún defecto de unión.

Este agente de catalización comprende los iniciadores de la polimerización de radicales libres y se agrega a la resina que comprende los agentes monoméricos a fin de iniciar la polimerización, proporcionando así la unión cohesiva de dos materiales.

Así, la invención se refiere a una composición que puede utilizarse en un adhesivo estructural, compuesto por un iniciador de la polimerización de radicales libres así como de un silano epoxidado.

Silanos epoxidados son bien conocidos en la técnica. La solicitante WO 02/051899 cita de esta manera una lista de silanos epoxidados. Puede así hacerse uso, en el contexto de la composición de acuerdo con la invención, de un silano epoxidado elegido entre β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ -glicidoxipropilmetiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano (GLYEO) y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO).

β -(3,4-epoxiciclohexil) etiltriethoxisilano, vendido en particular con el nombre de Coatosil 1770 (Momentive Performance Materials, Wilton, CT, Estados Unidos), es especialmente adecuado para su uso en una composición de acuerdo con la invención.

También puede hacerse uso de oligómeros de epoxisilano funcional, tales como CoatOsil MP 200 entrelazador (Momentive Performance Materials).

El silano epoxidado suele estar entre 1 y 30%, preferiblemente entre 5 y 20% (en peso) de la composición.

El uso de un silano epoxidado (epoxisilano) en una composición de acuerdo con la presente invención hace posible reducir significativamente la presencia de agentes plastificantes en la composición.

De hecho, es posible obtener así composiciones que comprenden menos del 20% de agente plastificante. En algunas formas de realización, las composiciones de acuerdo con la invención comprenden menos del 15%, incluso menos del 12% o menos del 10% (en peso) de un agente plastificante. El término "menos del xxx %" se entiende como que comprende el límite superior, y significa que contiene "a lo más xxx %".

El agente iniciador de la polimerización de radicales libres es bien conocido por una persona experta en la técnica. Por lo tanto, es un agente oxidante que reacciona con los compuestos de reducción (aminas) presentes en la resina. Así, este agente puede ser un peróxido, tal como peróxido de benzoilo y cualquier otro peróxido de diacilo, un hidroperóxido, tal como hidroperóxido de cumeno, un peréster, tal como peroxi-benzoato de P-butil o peroxibenzoato de terc-butilo, un hidroperóxido de cetona, tal como hidroperóxido de metil etil cetona. También puede ser una sal orgánica de metal de transición, tal como naftenato de cobalto, o un compuesto que comprende cloro lábil, tal como cloruro de sulfonilo.

Generalmente, la composición comprende entre 0.5 y 50% (en peso) de este agente de iniciación de polimerización, preferiblemente entre 5 y 40% en peso y más preferentemente entre 10 y 20% en peso. En una forma de realización preferida, la composición comprende aproximadamente el 20% en peso del agente de iniciación de polimerización. El agente preferido es peróxido de benzoilo. Si se desea reducir la velocidad de polimerización para aumentar la duración de la aplicación del adhesivo, puede hacerse uso del orden de 10% en peso de agente iniciador de la polimerización. La composición comprendida acuerdo a la invención también puede incluir sustancias de relleno, en particular sustancias de relleno minerales, tales como la sílice, carbonato de calcio o titanio.

También puede incluir agentes de estabilización, agentes de espesamiento, despumadores o agentes colorantes.

En una forma de realización particular, la composición comprende además una resina epoxídica (o resina epóxida). Dichos agentes se describen en la técnica, en particular en 2003 WO/097756. Esta resina epoxídica está presente en una cantidad comprendida entre 10 y 60% (en peso) de la composición, preferentemente entre 15 y 45% y más preferentemente entre 20 y 30%.

El término "resina epoxídica" abarca un gran número de compuestos, en particular óxido de octadecileno, glicidil metacrilato, diglicidil éter de bisfenol A, dióxido de vinilciclo-hexeno, 4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxi-ciclohexanocarboxilato, novolacs de cresol epoxídico, novolacs de fenol epoxídico, o resinas epoxídicas basadas en el bisfenol A. Otros compuestos que pueden ser utilizados en la composición de la invención son mencionados en WO/097756 2003.

Es preferible usar resinas epoxídicas líquidas basadas en bisfenol A, que son relativamente baratas, en particular bisfenol A diglicidil éter.

La composición de acuerdo con la invención se utiliza para inducir la polimerización de una resina (met)acrílica, es decir,

una resina basada en monómeros de acrilato o de metacrilato (que pueden ser obtenidos por esterificación de un alcohol y de ácido metacrílico o acrílico). La composición de acuerdo con la invención se utiliza generalmente en una relación (en volumen) de 1:1 a 1:30, preferiblemente de 1:5 a 1:30, más aún preferentemente aproximadamente 1:10, con respecto a dicha resina (1 parte de la composición de acuerdo con la invención se mezcla con 10 partes de resina).

5 En una forma de realización preferida, se hace uso de cartuchos que comprenden un compartimiento que contiene la resina polimerizable y otro compartimiento que contiene la composición de acuerdo con la invención. Las dos partes se mezclan en el momento de uso, a fin de iniciar la polimerización. Esta mezcla se produce así a través de un mezclador estático en la boquilla. Este sistema hace posible medir la cantidad de adhesivo durante la aplicación, que es ventajoso para aplicaciones de gran escala. Así, después de mezclar los dos productos, una o ambas superficies para ser ensambladas están recubiertas con el sistema adhesivo y las superficies son colocadas en contacto una con otra.

10 Tal sistema para la presentación y el uso de adhesivos (met)acrílicos es bien conocido en la técnica. Se describe en particular en WO 03/097756 (que se refiere al componente B para las composiciones teniendo el mismo papel de iniciación de polimerización que la composición de acuerdo con la invención y al componente A para las resinas (met)acrílicas).

15 La resina comprende así monómeros (met)acrílicos. En una forma de realización preferida, se trata de un monómero de metacrilato. Preferentemente, un monómero de metacrilato es elegido en donde la parte de alcohol exhibe una corta cadena lineal (es decir, una cadena de uno o dos átomos de carbono). Así, los monómeros preferidos son metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

20 En otra forma de realización, la parte de alcohol exhibe al menos un anillo, que puede o no puede ser sustituido. Así, en esta forma de realización, los monómeros pueden elegirse en particular entre tetrahidrofurfuril metacrilato, fenoxietil metacrilato, isobornil metacrilato, glicidil éter metacrilato, bencil metacrilato, ciclohexil metacrilato o trimetilciclohexil metacrilato.

25 También pueden utilizarse mezclas de estos ésteres. El porcentaje en peso de monómero de (met)acrilato en la resina está preferentemente comprendido entre 20 y 80%, más preferentemente entre 30 y 65%, más preferentemente aún de 42 a 58%, es decir, aproximadamente cerca del 50%.

30 En una forma de realización específica, la resina también comprende al menos un monómero de éster de acrilato en donde la parte de alcohol exhibe una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (cadena larga). Así, preferiblemente se hace uso de lauril metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, ésteres basados en polietilenglicol o mezclas de estos ésteres. Es preferible que la resina comprenda como máximo 10%, más preferentemente como máximo 8%, incluso a lo más 5% en peso en total de estos monómeros acrílicos de cadena larga. En una forma de realización específica, la resina comprende una mezcla de dos monómeros de éster acrílico de cadena larga. Preferiblemente, cuando la resina comprende sólo un monómero de éster acrílico sencillo, es preferible que esté presente en una cantidad igual o inferior a 8% en peso, aunque es aceptable que haya una cantidad comprendida entre 8 y 10% cuando la resina comprende una mezcla de estos ésteres. En este caso, es preferible que cada uno esté presente en un 5% como máximo.

35 La resina también puede comprender otros monómeros tales, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo o estireno.

La resina también puede comprender un copolímero de bloque elastomérico que comprende estireno (en particular un copolímero de bloque elastomérico que comprende estireno e isopreno o un copolímero de bloque elastomérico que comprende estireno y butadieno o etileno) o una mezcla de copolímeros de bloque diferentes.

40 Por lo tanto, puede incluir un copolímero de bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS), un copolímero de estireno/butadieno/estireno (SBS), un copolímero de estireno/isopreno/butadieno/estireno (SIBS) o un copolímero de un estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS). También pueden incluir mezclas de estos compuestos y en particular mezclas de SIS/SBS, SIS/SIBS y SIS/SBS/SIBS.

45 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende entre 5 y 30% en peso, preferentemente entre 12 y 25% en peso y más preferentemente entre 15 y 25% en peso del copolímero(s) de bloque elastomérico(s).

La resina también puede comprender un elastómero. Si fuera necesario, es funcionalizado (que exhibe un doble enlace en sus extremos, en particular grupos funcionales de metacrilato, para mejorar las uniones con los monómeros). En algunos casos, se elige un elastómero líquido. Preferiblemente se hace uso de al menos un elastómero funcionalizado, solo o como una mezcla con al menos un elastómero no funcionalizado.

50 Cuando la resina comprende uno o más copolímeros de bloque elastomérico (véase posteriormente), el elastómero es elegido de modo que sea compatible en solución con los copolímeros de bloque utilizados. En particular, es elegido para que su parámetro de solubilidad de Hildebrand sea compatible con los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros de bloque utilizados. En particular, es elegido de modo que su valor no difiere por más de 10% de la media de los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros de bloque utilizados. El parámetro de solubilidad de Hildebrand es bien conocido y es calculado por la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva del compuesto. El parámetro de solubilidad de Hildebrand está directamente relacionado con las fuerzas de dispersión

(fuerzas de Van der Waals) que se ejercen entre las moléculas de una sustancia química. Por lo tanto, preferiblemente se hace uso así de elastómeros de tipo homopolímero de polibutadieno (que es entonces elegido preferiblemente líquido y funcionalizado), homopolímero de poliisopreno u homopolímero policloropreno. También puede hacerse uso de elastómeros de copolímero de butadieno/acrilonitrilo que en particular son funcionalizados. Los grupos funcionales son transportados por las cadenas de terminales y los grupos funcionales que pueden utilizarse son carboxilo (COOH), amina (NH o NH₂), metacrilato de vinilo o grupos epoxi. Puede así hacerse uso de un polibutadieno funcionalizado, tal como Hypro™ VTB 2000 x 168 (terminaciones de vinilo), solo o como una mezcla con un policloropreno o un polibutadieno no funcionalizado, tal como Hypro™ CTB 2000 x 162 (terminaciones carboxilo) (Emerald Performance Materials (EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, USA). También puede hacerse uso de Hypro™ VTBNX o CTBNX (copolímeros de butadieno/acrilonitrilo) que tienen respectivamente grupos funcionales carboxilo y vinilo, y más particularmente de Hypro™ VTBNX 1300 x 43 o 1300 x 33.

Este elastómero está favorablemente presente en una cantidad comprendida entre 4 y 30% en peso en la composición según la invención, preferiblemente entre 6 y 15% en peso y más preferentemente entre 8 y 12%. Una cantidad menor de elastómero se utiliza cuando la composición comprende uno o más copolímeros de bloque.

Si la resina comprende uno o más copolímeros de bloque, las proporciones relativas de la mezcla de los copolímeros de bloque y están comprendidas de elastómero, "core-shell" en inglés entre 4:1 y 0.5:1 en peso en la composición, preferiblemente aproximadamente 2:1. Sin embargo, también es posible tener proporciones relativas del orden de aproximadamente 0.5:1.

La composición de acuerdo con la invención también puede comprender partículas poliméricas elastoméricas, conocidas como partículas de núcleo-corazaas, bien conocidas por una persona con experiencia en la técnica (descrit en particular en US 3 985 703, US 4 304 709, US 6 433 091, EP 1 256 615 o US 6 869 497) y se forman de una coraza termoplástica "dura", preferiblemente basada en polimetacrilato de metilo (PMMA), y de un núcleo elastomérico, generalmente basado en butadieno, a menudo copolimerizado con estireno, o basado en acrílico.

En particular puede hacerse mención, en la implementación de la invención, de polímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), metacrilato/butadieno/estireno (MBS), metacrilato/acrilonitrilo/butadieno/estireno (MABS) o de metacrilato/acrilonitrilo y las mezclas de estos.

En particular se da preferencia a las partículas de modificación de impacto, especialmente MBS de modificación de impacto (modificadores de impacto MBS). En una forma de realización preferida, estos MBS exhiben un entrelazamiento del polímero que forma el núcleo. Además, estos MBS, además de su resistencia al impacto, también preferentemente exhiben una resistencia para el agrietamiento provocado por los impactos.

Por lo tanto, se hace uso en particular de las partículas de tipo Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920 o C859 o tipo Durastrength D300 o D340 de Arkema (París, Francia), MBS C301 y C303H son preferidos. También puede hacerse uso de los MBS desarrollados por Rohm y Haas (Filadelfia, PA, Estados Unidos), en particular Paraloid™ BTA 753.

Estas partículas pueden utilizarse solas o como una mezcla. Así, en una forma de realización específica de la invención, se hace uso de una mezcla de partículas MBS (en particular C303H, C301) y de partículas que exhiben una coraza PMMA y un núcleo de acrilonitrilo (particularmente en partículas D340).

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

La resina también puede comprender un monómero ácido, tal como un monómero ácido que puede ser polimerizado por los radicales libres conocidos en la técnica del tipo de ácido carboxílico insaturado, ácido maléico, ácido crotonico, ácido isoftálico, ácido fumárico y preferentemente ácido metacrílico.

También es posible añadir acrilato de isobornilo (IBXA), metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxi-propilo (HPMA), acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo (POA), acrilato de tetrahidrofurfurílico (THFA) o isobutoxi-metilacrilamida (IBMA). Pueden agregarse mezclas de estos compuestos, en particular, una mezcla de HEMA y HPMA.

Preferiblemente, la resina comprende ácido metacrílico, ácido acrílico y/o HEMA. Se agrega entre 2 y 10% de cada uno de estos compuestos, preferentemente entre 3% y 7%.

La resina de acuerdo con la invención también puede comprender al menos un compuesto adicional, tal como un agente reológico, un acelerador de polimerización o un promotor de adhesión.

El agente reológico sirve para garantizar una buena viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, a fin de que pueda aplicarse fácilmente a las superficies que van a unirse adhesivamente. Puede hacerse uso de poliamidas, tal como Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japón), o elementos pulverulentos basados en sílice o equivalentes (sílice ahumada sin tratar o sílice pirogénica).

El acelerador de polimerización sirve para promover la polimerización y la curación del adhesivo cuando se agrega el

ES 2 541 359 T3

catalizador. Se trata de una amina terciaria, preferiblemente aromática, tal como dimetil-para-toluidina, y/o 2,2'-(p-tolilimino)dietanol. También puede hacerse uso de violeta cristal Leuco (LCV).

El promotor de adhesión es en particular un éster de fosfato metacrilado, tal como éster de fosfato 2-hidroxietil metacrilato (Genorad 40 de Rahn AG, Zurich, Suiza).

- 5 Otros elementos, tales como sustancias de relleno minerales (TiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 o fosfato de zinc), agentes que resisten la radiación ultra-violeta (tal como 2-hidroxifeniltriazina o Tinuvin 400 de Ciba-Geigy) o cera, también pueden agregarse a la resina. Pequeñas cantidades de inhibidores de la polimerización de radical libre, tal como BHT, o benzoquinonas, tal como naftoquinona, hidroquinona o etilhidroquinona, también pueden añadirse para incrementar la vida útil de la resina.
- 10 La resina también puede comprender silanos. La elección está hecha de silanos que exhiben la resina también puede contener silanos. Se eligen silanos que presentan grupos funcionales vinilo, metacrilato/acrilato o amino (silanos vinilados, acrilados o aminados).

Resinas que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención así como sus aplicaciones se describen con detalle en las solicitudes WO 2008/080913 y WO 2008/125521.

- 15 La composición de acuerdo con la invención se utiliza con una resina acrílica a fin de promover la adhesión de los sustratos unos con otros y es particularmente ventajosa cuando es adecuada para unir adhesivamente material compuesto a un material de compuesto mixto.

- Así es posible realizar uniones adhesivas de metales, plásticos o materiales mixtos a materiales de compuestos mixtos. Las aplicaciones son así, en particular en el campo de la construcción de silos, turbinas eólicas, barcos o camiones con remolque. Los sistemas descritos en la invención pueden utilizarse también en el campo de la industria de vehículos de motor o en el campo de ferrocarril.
- 20

- De este modo, el sistema resina/composición de acuerdo con la invención hace posible la adhesión de un material a otro material, uno u otro material siendo en particular un metal, plástico, madera o un material de compuesto mixto. La composición por lo tanto puede utilizarse en una u otra de las siguientes aplicaciones: adhesión metal/metal, metal/compuesto mixto, metal/plástico, metal/madera, madera/plástico, madera/compuesto mixto, madera/madera, plástico/compuesto mixto, plástico/plástico o compuesto mixto/compuesto mixto.
- 25

Los sistemas de acuerdo con la invención se utilizan en particular para promover la adhesión de partes a compuestos mixtos obtenidos en moldes cerrados, en particular RTM (transferencia de resina moldeada).

- A fin de mejorar los desempeños adhesivos, estos compuestos mixtos pueden ser tratados antes de la adhesión. Este tratamiento consiste en una etapa de lijado y/o una fase de limpieza para eliminar los elementos susceptibles de oponerse a la polimerización y que están presentes en la superficie de los compuestos mixtos, tales como los RTM (en particular agentes de liberación de molde). La limpieza puede llevarse a cabo con alcohol isopropílico.
- 30

Ejemplo

- 35 La resistencia al esfuerzo cortante por tensión (SS) se mide de acuerdo a un protocolo derivado de la norma ISO 4587. Brevemente, se utilizan especímenes de prueba de compuesto mixto con dimensiones de 100 x 25 x 1.6 mm (l x w x t). Dos especímenes de prueba se unen de manera adhesiva uno con otro, el área de superposición es de 25 x 12 mm (300 mm^2), con un grosor del sello adhesivo de aproximadamente 200 a 400 μm . A continuación se mide la fuerza necesaria para romper la adhesión tirando de las dos muestras de ensayo. Se busca el desgarro en la superficie de contacto de una de las dos muestras de ensayo.

- 40 El alargamiento por rotura se observa de acuerdo con un método descrito en particular por la norma ISO 527, la tasa de separación del adhesivo es constante y de 50 mm/min.

Se preparan dos composiciones que comprenden los iniciadores de polimerización de radicales libres.

Composición I

Epon 828 (resina epoxídica líquida)	22%
Agente plastificante (diisobutil ftalato)	12%
Titanio Millenium Chemicals	23%
Despumador (Byk 088)	1%
Sílice (Cab-O-Sil M5), agente espesante	2%
50% de peróxido de benzoilo como pasta	40%

Composición II

ES 2 541 359 T3

Epon 828 (resina epoxídica líquida)	20%
Silano epoxidado (Coatosil 1770)	5%
Titanio	20%
Despumador (Byk 088)	1%
Sílice (inerte y Cab-O-Sil M5)	14%
50% de peróxido de benzoilo como pasta	40%

El peróxido de benzoilo como pasta utilizado comprende aproximadamente 50% de peróxido de benzoilo, aproximadamente 25% de agente plastificante y aproximadamente 25% de sustancias de relleno, estabilizadores y agentes reológicos.

Las dos composiciones comprenden así aproximadamente 20% de peróxido.

- 5 La composición I comprende aproximadamente 22% de agente plastificante, con lo cual la composición II comprende sólo el 10% de agente plastificante (procedente de la fuente de peróxido).

El agente plastificante ha sido sustituido, en la composición II, por sustancias de relleno inertes (sílice) así como también por silano epoxidado.

Estos agentes de iniciación de polimerización se utilizan con la resina:

Metacrilato de metilo	AtoFinaElf	42.3%
Copolímero SIS	D1160, Kraton Polymers	16%
Copolímero SIBS	MD6455, Kraton Polymers	5%
Elastómero	VTB, Hans Chemie	7.5%
Monómero de éster de acrilato	2EHA, AtoFinaElf	4%
Monómero de éster de acrilato	HEMA, Cray Valley	4%
Promotor de adhesión	Genorad 40, Rahn	2%
Monómero ácido	MAA, AtoFinaElf	4%
Acelerador de polimerización	DMPT, PTE, Pergan	1%
Partículas elastoméricas	C303H, Arkema	10.7%
Agente reológico	Disparlon 6500, Kusumoto Chemicals	2.5%
Otras sustancias de relleno		1.1%

- 10 La resina y el agente de iniciación de polimerización (composición I o composición II) se mezclan en la relación 10:1 (en volumen), es decir, 10 partes de resina por una parte del agente basado en peróxido.

Se miden el esfuerzo cortante SS y el alargamiento por rotura de la resina.

Los especímenes de prueba RTM son preparados por lijado con grano 80 y limpieza con alcohol isopropílico.

	Composición I + resina	Composición II + resina
SS	100% de rotura del adhesivo de la superficie de unión adhesiva en 1.1 MPa	100% de rotura del sustrato de la superficie de unión adhesiva en 3.4 MPa
Alargamiento por rotura	137.3%	130.3%

- 15 Así, se observa un mejor esfuerzo cortante cuando la composición catalítica comprende un silano epoxidado, mientras se mantienen las propiedades de alargamiento del adhesivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente catalizador de polimerización, que se puede usar en un adhesivo estructural y que está destinado a su adición a una resina que contiene agentes monómeros con el fin de iniciar su polimerización, que comprende un agente iniciador de polimerización de radicales libres así como un silano epoxidado, caracterizado por que dicho silano epoxidado está comprendido entre un 1 % y un 30 % en peso.
2. Agente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho silano epoxidado está comprendido entre un 5 % y un 20 % en peso.
3. Agente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que no comprende agente plastificante, o por que comprende como máximo un 20 % en peso de agente plastificante.
- 10 4. Agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el agente iniciador de polimerización de radicales libres es un peróxido.
5. Agente catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que dicho peróxido es el peróxido de benzoilo.
- 15 6. Agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene entre un 5 % y un 40 % en peso de agente iniciador de polimerización.
7. Agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que contiene entre un 10 % y un 20 % en peso de agente iniciador de polimerización.
8. Agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que además contiene una resina epoxi.
- 20 9. Agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que además contiene cargas minerales.
10. Uso de un agente catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para iniciar la polimerización de una resina (met)acrílica.
- 25 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que dicho agente catalizador se usa en una relación de 1 : 1 a 1 : 30 en volumen con respecto a dicha resina.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que dicho agente catalizador se usa en una relación de 1 : 10 en volumen, es decir, una parte de composición por 10 partes de resina.
- 30 13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que dicha resina contiene además al menos otro elemento elegido entre un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno o etileno, un elastómero, un monómero de éster acrilato en el que la parte de alcohol presenta al menos una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono, un acelerador de la polimerización, un agente de reología, un promotor de la adhesión, un monómero ácido, partículas formadas por una coquilla termoplástica y un núcleo elastomérico (partículas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo y mezclas de los mismos).
- 35 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, para promover la adhesión de piezas en compuestos.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que dichos compuestos se eligen entre el grupo que consiste en RTM (*Moldeado por Transferencia de Resina*), SMC (*Compuestos Moldeados en Láminas*) y los formados por pultrusión.