

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 757**

51 Int. Cl.:

C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2006 PCT/EP2006/069314**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07068625**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2006 E 06830364 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 1960490**

54 Título: **Adhesivos acrílicos multifásicos**

30 Prioridad:

15.12.2005 EP 05112193

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

17.07.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**BARKER GOODALL, PAULINE y
KOTZEV, DIMITER LUBOMIROV**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 624 757 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).

ADHESIVOS ACRÍLICOS MULTIFÁSICOS**DESCRIPCIÓN****5 Resumen**

La presente invención se refiere a adhesivos acrílicos curados, que comprenden al menos dos tipos diferentes de redes poliméricas y al menos dos tipos de inclusiones. Los adhesivos curados muestran tenacidad a la fractura mejorada.

10

Antecedentes de la invención

Los adhesivos acrílicos se curan mediante la polimerización por radicales libres de compuestos insaturados, en su mayoría ésteres de ácido metacrílico. Los adhesivos acrílicos tienen la ventaja de rápido curado a temperatura ambiente, rápida acumulación de resistencia, buena adhesión a una amplia variedad de sustratos. Sin embargo, los monómeros de éster de ácido metacrílico producen a menudo polímeros frágiles. Con el fin de lograr uniones adhesivas estructurales, tiene que endurecerse el adhesivo acrílico. Esto se logra habitualmente mediante la adición de modificadores de impacto a la formulación adhesiva. Los ejemplos son policloropreno (US 3.333.025), estireno-butadieno-estireno (US 4.182.644), partículas de polímero de núcleo-carcasa (US 4.942.201), polietileno clorosulfonado (US 4.106.971), oligómeros de poliuretano con funcionalidad metacrílica (US 3,873,640), cauchos de butadieno funcionalizados con componentes metacrílicos (US 4.769.419).

15

Existe la necesidad de adhesivos acrílicos con tenacidad mejorada, particularmente a temperatura subambiental.

25 Descripción detallada de la invención**A. Morfología de la composición curada**

Un primer objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva a base de (met)acrilato curado, que comprende al menos dos fases co-continuas de redes de interpenetración y al menos dos tipos de inclusiones poliméricas, en la que una de las fases co-continuas comprende una combinación de un polímero de ácido metacrílico o un derivado del mismo y un poliuretano derivatizado con metacrilato y la otra fase co-continua comprende un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado y en la que al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza particulada seleccionada de partículas de núcleo-carcasa y al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza de tipo dominio. Las composiciones de adhesivo acrílico curado según la presente invención con la morfología señalada muestran tenacidad a la fractura mejorada, especialmente a temperaturas subambientales y particularmente tan bajas como de - 40°C.

30

40 Fases co-continuas e IPN

Tal como se usa en el presente documento, la expresión co-continua significa que la distinción entre las fases dispersa y continua de combinaciones de polímero se vuelve difícil, ya que cada fase se vuelve continua en el espacio. Dependiendo de los materiales elegidos, puede haber también regiones en las que la primera fase parece estar dispersa dentro de la segunda, y viceversa. Para una descripción de una variedad de morfologías co-continuas y para métodos de la evaluación, análisis y caracterización de las mismas, véase Sperling y las referencias allí citadas (L. H. Sperling, capítulo 1 "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", Interpenetrating Polymer Networks, editado por D. Klemperer, L. H. Sperling, y L. A. Utracki, Advances in Chemistry Series n.º 239, 3-38, 1994). Cada polímero está en la forma de una estructura continua, en el que las estructuras de cada polímero están interconectadas entre sí para formar una macroestructura co-continua. Cada estructura permanece independiente de la otra aunque están interconectadas. Los materiales que tienen fases co-continuas pueden prepararse mediante varios métodos diferentes. Por tanto, por ejemplo, el material polimérico de primera fase puede combinarse mecánicamente con el material polimérico de segunda fase para lograr un sistema co-continuo. También pueden formarse fases co-continuas disolviéndolas en primer lugar de las extracciones de fluido supercrítico, y después dejándolas separarse en fase tras la exposición a calor y/o cizallamiento mecánico.

45

50

Varios métodos y sus combinaciones pueden identificar estructuras de fase co-continua. Uno de los métodos es análisis térmico, en particular espectroscopía térmica mecánica dinámica y calorimetría de barrido diferencial. Los desplazamientos y/o ensanchamiento de las transiciones térmicas de los polímeros individuales son una indicación del grado de miscibilidad y/o dispersidad de las fases. Cuando la separación de fases es a nivel de nanoescala (menos de 100 nm) las fases co-continuas se comportan como una interfase que tiene una temperatura de transición vítrea entre la de los dos componentes. Otro método fiable para la identificación de estructura de fase co-continua es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las secciones del adhesivo curado preparadas usando un microtomo. La tinción de la muestra con tetróxido de osmio ayuda visualmente a distinguir entre las fases.

60

Las fases co-continuas según la presente invención también se obtienen a través de la creación de redes de polímero de interpenetración (IPN).

65

Tal como se usa en el presente documento, la expresión red de interpenetración significa un polímero o copolímero que comprende dos o más redes que están al menos parcialmente entrelazadas a escala molecular.

5 Algunas de las IPN más importantes incluyen IPN simultáneas, IPN secuenciales, IPN de gradiente, IPN de látex, IPN termoplásticas, y semi-IPN. Estos y otros tipos de IPN, sus propiedades físicas (por ejemplo, diagramas de fase), y métodos para su preparación y caracterización se describen, por ejemplo, en L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, editado por D. Klemperer, L. H. Sperling, y L. A. Utracki, *Advances in Chemistry Series n.º 239*, 3-38, 1994.

10 Pueden prepararse IPN simultáneas mezclando juntos los respectivos monómeros o prepolímeros, más los reticulantes y activadores, de dos o más redes de polímeros. Entonces los respectivos monómeros o prepolímeros se hacen reaccionar simultáneamente, pero de manera no interferente. Así, por ejemplo, puede hacerse que proceda una reacción a través de la cinética de polimerización en cadena, y puede hacerse que proceda la otra reacción a través de la cinética de polimerización por etapas.

15 Pueden prepararse IPN secuenciales formando en primer lugar una red de polímero inicial. Entonces, los monómeros, reticulantes, y activadores de una o más redes adicionales se hinchan en la red de polímero inicial, en la que se hacen reaccionar *in situ* para producir redes de polímero adicionales.

20 Se sintetizan las IPN de gradiente de tal modo que la composición global o densidad de reticulación de la IPN varía macroscópicamente en el material de una ubicación a otra. Tales sistemas pueden hacerse, por ejemplo, formando una primera red de polímero predominantemente sobre una superficie de una película y una segunda red de polímero predominantemente sobre otra superficie de la película, con un gradiente en la composición en todo el interior de la película.

25 Se preparan las IPN de látex en forma de látex (por ejemplo, con una estructura de núcleo y carcasa). En algunas variaciones, pueden mezclarse dos o más látex y formarse para dar una película, que reticula los polímeros.

30 Las IPN termoplásticas son híbridos entre combinaciones de polímero e IPN que implican reticulaciones físicas en vez de reticulaciones químicas. Como resultado, puede hacerse que estos materiales fluyan a temperaturas elevadas de manera similar a la de los elastómeros termoplásticos, pero se reticulan y comportan como IPN a las temperaturas de uso normal.

35 Las semi-IPN son composiciones de dos o más polímeros en las que uno o más de los polímeros se reticulan y uno o más de los polímeros son lineales o ramificados.

Puede lograrse co-continuidad en sistemas multicomponente así como en sistemas binarios.

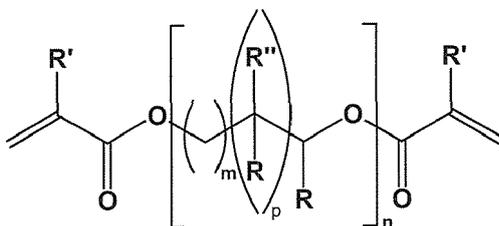
40 Polímeros y monómeros

45 Al menos una de las fases co-continuas, preferiblemente dos fases co-continuas de la presente invención, así como las inclusiones, son polímeros de ácido metacrílico o de derivados del mismo. En una realización preferida de la invención, los derivados son los a) ésteres de ácido metacrílico con mono, di y polioles, b) ésteres de ácido metacrílico con poliésteres funcionalizados con hidroxilo, c) ésteres de ácido metacrílico con poliésteres funcionalizados con hidroxilo, d) ésteres de ácido metacrílico con compuestos cicloalifáticos y aromáticos funcionalizados con hidroxilo. Estos derivados pueden contener grupos funcionales polimerizables adicionales. Los derivados adecuados también pueden ser oligómeros o polímeros con grupos acrílicos, que pueden polimerizarse mediante polimerización por radicales.

50 Los ejemplos de monómeros adecuados que dan como resultado dichos polímeros son metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

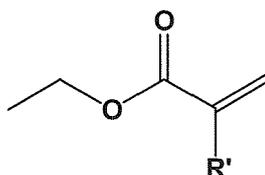
55 Los ejemplos adicionales incluyen monómeros que contienen metacrilato que están mono o polifuncionalizados y que además de los grupos hidroxilo contienen sustituyentes amida, ciano, cloro y silano. Se encontró que determinadas combinaciones de monómero metacrílico eran particularmente ventajosas según la invención en cuanto a proporcionar composiciones polimerizables que tienen menos olor. Tales combinaciones de monómero comprenden preferiblemente a) el 10-90% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de metacrilato de tetrahidrofurfurilo; b) el 5-80% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de isooctilo; y c) el 0-70% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de isodecilo.

Una clase de monómeros/oligómeros polimerizables útiles para la presente invención se corresponden a la siguiente fórmula general:

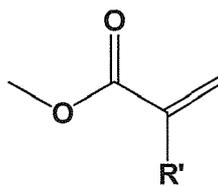


5

en la que R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, -CH₂OH, y



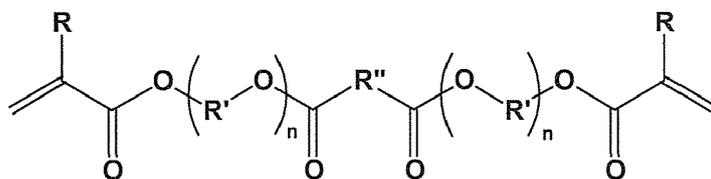
10 R' se selecciona del grupo que consiste en cloro, metilo y etilo; R'' se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo y



15 m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, desde 1 hasta 8 o mayor y preferiblemente desde 1 hasta 4 inclusive; n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, desde 1 hasta 20 o más; y p es 0 ó 1. Los monómeros que entran dentro de la fórmula general anterior incluyen, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilatos de etilenglicol, diacrilatos de polietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilatos de diglicerol, dimetacrilato de dietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de trimetil propano y otros diacrilatos y dimetacrilatos de poliéter. Esta clase de materiales se describe en esencia en los documentos US 5.106.928 y US 3.043.820.

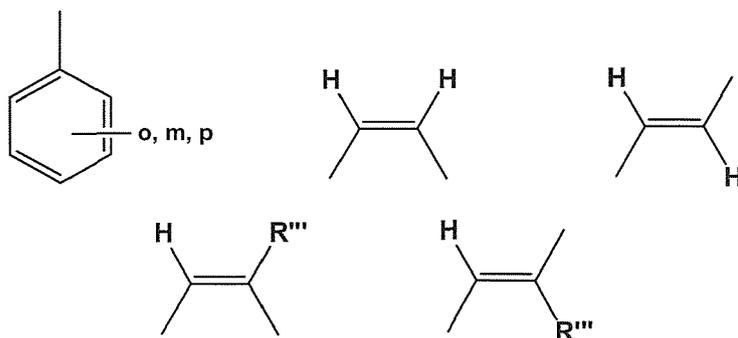
Otra clase de monómeros polimerizables útil para construir dichos polímeros se corresponde a la siguiente fórmula general:

25



en la que R representa hidrógeno, cloro, metilo, o etilo; R' representa alquileo con 2-6 átomos de carbono; y R'' representa (CH₂)_m en donde m es un número entero de desde 0 hasta 8, o

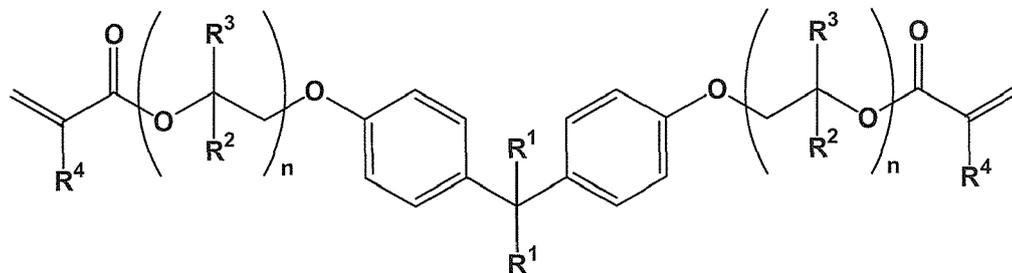
30



n representa un número entero de desde 1 hasta 4 y R^m es metilo. Los monómeros típicos de esta clase incluyen, por ejemplo, dimetilacrilato de bis(etilenglicol)adipato, dimetilacrilato de bis(etilenglicol)maleato, dimetilacrilato de bis(etilenglicol)ftalato, dimetilacrilato de bis(tetraetilenglicol)ftalato, dimetilacrilato de bis(tetraetilenglicol)sebacato, dimetilacrilatos de bis(tetraetilenglicol)maleato y los diacrilatos y cloroacrilatos correspondientes a dichos dimetilacrilatos y similares. Esta clase de monómeros polimerizables se describen en esencia en los documentos US 5.106.928 y US 3.457.212.

Otra clase útil de compuestos polimerizables de la presente invención incluye monómeros que son productos de reacción de isocianato-hidroxiacrilato o de isocianato-aminoacrilato. Los compuestos útiles típicos de esta clase incluyen el producto de reacción de mono o poliisocianato, por ejemplo, diisocianato de tolueno, con un éster de acrilato que contiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en la porción distinta de acrilato del mismo, por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo. La clase anterior de monómeros se describen en esencia en el documento US 5.106.928.

Otra clase de monómeros/oligómeros/polímeros útil en el presente documento son los ésteres de mono y poliácido y ésteres de metacrilato de compuestos de tipo bisfenol muchos de los cuales están ampliamente disponibles. Estos compuestos pueden describirse por la siguiente fórmula:



en la que R¹ es metilo, etilo, carboxialquilo o hidrógeno; R² es hidrógeno, metilo o etilo; R³ es hidrógeno, metilo o hidrógeno; R⁴ es hidrógeno, cloro, metilo o etilo, y n es un número entero que tiene un valor de 0 a 8. Los monómeros representativos de la clase descrita anteriormente incluyen: ésteres de diacrilato y dimetacrilato de 4,4'-bis-hidroxietoxi-bisfenol A, ésteres de dimetacrilato y diacrilato de bisfenol A, etc. Estos monómeros se describen esencialmente en el documento US 5.106.928.

Los (met)acrilatos adecuados para la presente invención son compuestos conocidos y algunos están disponibles comercialmente, por ejemplo de la compañía SARTOMER bajo nombres de producto tales como SR[®]203, SR[®]295, SR[®]350, SR[®]351, SR[®]367, SR[®]399, SR[®]444, SR[®]454 o SR[®]9041.

Ejemplos adecuados de di(met)acrilatos son los di(met)acrilatos de dioles cicloalifáticos o aromáticos tales como 1,4-dihidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano, bis(4-hidroxi-ciclohexil)metano, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol A etoxilado o propoxilado, bisfenol F etoxilado o propoxilado o bisfenol S etoxilado o propoxilado. Se conocen los di(met)acrilatos de este tipo y algunos están comercialmente disponibles.

Los ejemplos de productos comercialmente disponibles de monómeros polifuncionales son la serie KAYARAD[®] con R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA- 2H, DPHA-2C, DPHA-21, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, R-011, R-300, R-205, de Nippon Kayaku Co., Ltd.; la serie Aronix[®] con M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 de Toagosei Chemical Industry Co, Ltd.. Los ejemplos adicionales incluyen Light acrylate[®] BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A de Kyoisha Chemical Industry Co., Ltd.; New Frontier[®] BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 de Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.; ASF-400 de Nippon Steel Chemical Co.; Ripoxi[®] SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 de Showa Highpolimer Co., Ltd.; NK Ester A-BPE-4 de Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.; SA-1002 de Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; la serie Viscoat[®] Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat- 3700 de Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.

Otros (met)acrilatos adecuados son aquellos en los que el componente curable con radicales libres contiene un tri(met)acrilato o a penta(met)acrilato. Los ejemplos de tri(met)acrilatos aromáticos adecuados son los productos de reacción de triglicidil éteres de fenoles trihídricos y novolacas de fenol o cresol que contienen tres grupos hidroxilo, con ácido (met)acrílico.

Otra clase de monómeros de (met)acrilato son ésteres de un (met)acrilato funcionalizado con hidroxilo con ácidos fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos. Ejemplos de tales compuestos son fosfato de 2-metacrililoioxietilo, bis-(2-

metacriloioloxietil)fosfonato, fosfato de 2-acriloioloxietilo, bis-(2-acriloioloxietil)fosfonato).

En la composición curada, la fase co-continua comprende una combinación de un polímero de ácido metacrílico o un derivado del mismo y un poliuretano derivatizado con metacrilato. Se describieron polímeros de ácido metacrílico y monómeros útiles anteriormente. Polímeros de ácido metacrílico de metilo son los más preferidos. Normalmente, los poliuretanos derivatizados son productos de reacción de polioles de poliéter o poliéster con isocianatos difuncionales en los que los productos intermedios contienen grupos isocianato libres. Posteriormente, se hacen reaccionar (met)acrilatos hidroxifuncionales con la funcionalidad isocianato del producto anterior, lo que produce oligómero o polímero funcional de (met)acrilato.

En la composición curada, la otra fase co-continua comprende un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado. Tal como se usa en el presente documento, caucho significa un polímero o copolímero elastomérico con una temperatura de transición vítrea por debajo de -15°C . Polímeros de caucho preferidos según la presente invención son homopolímeros o copolímeros de butadieno o derivados de los mismos.

Inclusiones poliméricas

Las inclusiones poliméricas pueden ser de naturaleza particulada (partículas preformadas) y de naturaleza de tipo dominio. Las últimas son a menudo el resultado de la separación de fases en la matriz durante el curado. Las inclusiones poliméricas pueden estar compuestas por sí mismas de múltiples fases.

En una realización preferida de la presente invención, al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza particulada con un diámetro promedio de 20-400 nm.

Las inclusiones poliméricas de naturaleza particulada son partículas de núcleo-carcasa. Estas son partículas poliméricas preformadas que consisten en un núcleo elastomérico blando y una carcasa termoplástica dura. Se obtienen habitualmente mediante copolimerización de injerto. Un ejemplo típico para una partícula de núcleo-carcasa de ABS comprende un núcleo de caucho de poli(butadieno-co-estireno) y una carcasa de poli(estireno-co-acrilonitrilo). Un ejemplo típico para una partícula de núcleo-carcasa de MBS comprende un núcleo de estireno-butadieno y una carcasa de polímero o copolímero (met)acrílico. Un ejemplo típico para una partícula de núcleo-carcasa acrílica comprende un núcleo de polímero o copolímero de metacrilato de butilo y una carcasa de poli(metacrilato de metilo). Un ejemplo típico para una partícula de núcleo-carcasa de silicona comprende un núcleo de polisiloxano y una carcasa poli(met)acrílica. Están comercialmente disponibles muchas calidades de partículas de núcleo-carcasa y se usan como modificadores de impacto para plásticos. Cuando se incorporan en las composiciones de adhesivo no curadas de la presente invención, la carcasa preferiblemente se disuelve o se hincha en los monómeros de (met)acrilato del adhesivo, que tras el curado del adhesivo garantiza una buena conexión entre la matriz del adhesivo y el núcleo de caucho de la partícula. En una realización preferida de la composición curada, las partículas de núcleo-carcasa comprenden poli(metacrilato de metilo-co-butadieno-co-estireno), poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno), poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno o poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-polimetacrilato de metilo, poli(siloxano-co-metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) o cualquier mezcla de los mismos.

En la composición curada, al menos un tipo de inclusión polimérica es de naturaleza de tipo dominio. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "dominio" se usa para una región de material que es uniforme en su composición química y estado físico. Estas regiones pueden diferir considerablemente en tamaño (por ejemplo, microdominio de fase y nanodominio de fase).

Preferiblemente, las inclusiones poliméricas de la naturaleza de tipo dominio son el resultado de la separación de fases durante el curado del adhesivo. En este caso, los polímeros que forman las IPN también podrían formar las inclusiones poliméricas con fases separadas. También pueden formarse dominios como resultado de cambios en la solubilidad durante el curado del adhesivo. Polímeros, cauchos y oligómeros que eran solubles en el adhesivo antes del curado podrían volverse insolubles durante el curado y separarse en fases en dominios en el adhesivo curado. En una realización preferida, las inclusiones poliméricas del tipo dominio tienen un diámetro promedio que oscila entre 100 nm y 10 micrómetros.

En una realización adicional preferida, las inclusiones poliméricas de naturaleza de tipo dominio comprenden polímeros seleccionados de caucho, preferiblemente caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, homo o copolímero de poli(met)acrilato, homo o copolímero de poliuretano, homo o copolímero de polisiloxano, homo o copolímero de poliolefina o una mezcla de los mismos.

Lo más preferiblemente, las inclusiones poliméricas son una combinación de partículas de núcleo-carcasa y polímeros con fases separados.

Se logra un endurecimiento significativo e inusual a partir de las inclusiones poliméricas que son una mezcla de los tipos anteriores con una variedad de dimensiones físicas, oscilando desde, por ejemplo, partículas esféricas de 20 - 200 nanómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que

miden un promedio de 500 nm, en combinación con dominios de cauchos con fases separadas esféricas que tienen tamaños en el intervalo de 100 nm 1-micrómetro, y dominios esféricos de polimetacrilato de metilo que tienen un tamaño de 1 a 3 micrómetros.

5 La composición de adhesivo curada de la presente invención, que tiene la morfología tal como se describe en el presente documento, se caracteriza por tenacidad mejorada, por ejemplo, medida como tenacidad a la fractura a -40°C y resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C. Se encontró sorprendentemente que las composiciones de la presente invención produciría adhesivos aún más fuertes a menores temperaturas, por ejemplo tan bajas como de -40°C, en comparación con el rendimiento correspondiente a temperatura ambiental. Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una composición curada según las reivindicaciones 1 a 7 para mejorar la tenacidad a la fractura, en particular la tenacidad a la fractura a temperaturas por debajo del punto de congelación y especialmente a -40°C.

15 B. Composición adhesiva no curada

La composición polimerizable no curada de la presente invención comprende preferiblemente (A) el 1-25% en peso de la composición total de un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, (B) el 25-75% en peso de la composición total de un monómero o combinación de monómero que comprende ácido metacrílico o un derivado del mismo (C) el 1-50% en peso de la composición total de un poliuretano o un poliuretano met(acrilado), y (D) al menos un tipo de partícula de núcleo-carcasa. Tras el curado, estas composiciones presentan tenacidad a la fractura mejorada. Las expresiones usadas para los componentes en (A), (B), (C) y (D) se definieron anteriormente, en la sección A, en donde se estudió la morfología de la composición curada.

25 En una realización preferida, la composición polimerizable no curada comprende las partículas de núcleo-carcasa en una cantidad del 0,1 al 30% en peso de la composición total. En una realización adicional preferida, la composición polimerizable no curada también comprende al menos una amina terciaria. Preferiblemente, la amina terciaria está presente en una cantidad del 0,5-7% en peso de la composición total. Aminas terciarias adecuadas son aminas terciarias aromáticas. Aminas terciarias preferidas son dihidroxietil p-toluidina, diisopropil p-toluidina, dimetil p-toluidina, N,N-dimetilanilina, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol.

30 Realizaciones preferidas de las composiciones polimerizables no curadas comprenden (A) el 5-20% en peso de la composición total de un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, (B) el 30-70% en peso de la composición total de un monómero o combinación de monómero que comprende ácido metacrílico o un derivado del mismo (C) el 10-40% en peso de la composición total de un poliuretano o un poliuretano met(acrilado), (D) el 1-20% en peso de al menos un tipo de partícula de núcleo-carcasa. Realizaciones especialmente preferidas comprenden (A) el 10-15% en peso de la composición total de un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, (B) el 40-60% en peso de la composición total de un monómero o combinación de monómero que comprende ácido metacrílico o un derivado del mismo (C) el 25-35% en peso de la composición total de un poliuretano o un poliuretano met(acrilado), (D) el 2-10% en peso de al menos un tipo de partícula de núcleo-carcasa.

40 Monómeros y oligómeros preferidos son los citados en la sección "Polímeros y monómeros". A efectos de divulgación completa, se remite de nuevo a esta sección.

45 Derivados de componente (B) preferidos son, tal como se señaló anteriormente, a) ésteres de ácido metacrílico con mono, di y polioles, b) ésteres de ácido metacrílico con poliéteres funcionalizados con hidroxilo, c) ésteres de ácido metacrílico con poliésteres funcionalizados con hidroxilo, d) ésteres de ácido metacrílico con compuestos cicloalifáticos y aromáticos funcionalizados con hidroxilo. Estos derivados pueden contener grupos funcionales polimerizables adicionales.

50 Tal como se señaló anteriormente, se encontró que determinadas combinaciones de monómero metacrílico eran particularmente ventajosas como componente (B) a la hora de proporcionar composiciones polimerizables que tienen menos olor. Tales

55 Tal como se señaló anteriormente, se encontró que determinadas combinaciones de monómero metacrílico eran particularmente ventajosas como componente (B) a la hora de proporcionar composiciones polimerizables que tienen menos olor. Tales combinaciones de monómero comprenden preferiblemente a) el 10-90% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de metacrilato de tetrahidrofurfurilo; b) el 5-80% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de isooctilo; y c) el 0-70% en peso basándose en el peso total de la combinación de monómero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de isodecilo.

65 Además de estos monómeros, la composición polimerizable no curada de la presente invención puede comprender oligómeros, polímeros, copolímeros y cauchos adicionales, preferiblemente con grupos insaturados capaces de

polimerización o reticulación, o grupos funcionales adicionales capaces de homo o copolimerización. Para la definición de caucho, se remite de nuevo a la sección "polímeros y monómeros". Estos oligómeros, polímeros, copolímeros, cauchos pueden ser o formar parte de una fase co-continua y/o formar inclusiones en la matriz adhesiva curada. Las inclusiones poliméricas también pueden basarse en los monómeros reactivos descritos anteriormente. Habitualmente, estas inclusiones están en forma de dominios con fases separadas dentro de las fases co-continuas.

Las partículas de núcleo-carcasa se describieron anteriormente en la sección "Inclusión polimérica" y se remite de nuevo a esta sección a efectos de la divulgación.

Los adhesivos pueden contener aditivos que confieren las propiedades deseadas tales como diversos tipos de cera, cargas inorgánicas, microesferas huecas, nanoarcillas hidrófobas o hidrófilas, retardantes de la llama, pigmentos, colorantes, sílice pirogénica, agentes de acoplamiento, tales como silanos, y promotores de la adhesión tales como ácidos orgánicos o inorgánicos.

Los adhesivos de la presente invención tienen alta adhesión a diversos materiales, incluyendo metales y plásticos de ingeniería. Proporcionan juntas de calidad de ingeniería uniendo de manera adhesiva sustratos similares o no. En particular, mejoran la tenacidad a la fractura.

20 Iniciadores de la polimerización

La composición adhesiva no curada de la presente invención está polimerizada por radicales libres. Los radicales se generan habitualmente mediante un proceso de reducción-oxidación, mediante el cual el reductor se combina en una parte del adhesivo y el oxidante en la otra. La generación de radicales libres y posterior curado se producen cuando las dos partes del adhesivo se mezclan. Los ejemplos de sistemas rédox son peróxidos con aminas aromáticas terciarias; polietileno clorosulfonado con amina terciaria; haluro de sulfonilo con ácido orgánico o inorgánico y sal de metal de transición; iones metálicos con sacarina y/o 1-acetil-2-fenilhidrazina. Los radicales libres también pueden generarse mediante oxidación de trialquilboranos. Los adhesivos de la presente invención pueden contener iniciadores de la polimerización en forma de complejos de trialquilborano y agentes descomplejantes tales como los descritos en el documento WO 05/044867 A1.

C. Método de unión

Un objeto adicional de la presente invención es un método para unir de manera adhesiva dos sustratos, en el que una composición que comprende (A) el 1-25% en peso de la composición total de un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado o un precursor del mismo, (B) el 25-75% en peso de la composición total de un monómero o combinación de monómero que comprende ácido metacrílico o un derivado del mismo (C) el 1-50% en peso de la composición total de un poliuretano o un poliuretano met(acrilado) (D) al menos un tipo de partícula de núcleo-carcasa se aplica a las superficies y se polimeriza/cura mediante polimerización por radicales libres.

Monómeros (B) preferidos son los que se enumeraron en la sección A ("Polímeros y monómeros"). Realizaciones preferidas de las composiciones no curadas son las enumeradas en la sección B "Composición adhesiva no curada". Se remite de nuevo a estas secciones a efectos de divulgación.

Un método preferido usa una composición, que comprende adicionalmente al menos un tipo de amina terciaria. Aminas terciarias adecuadas son aminas terciarias aromáticas. Aminas terciarias preferidas son dihidroxietyl p-toluidina, diisopropil p-toluidina, dimetil p-toluidina, N,N-dimetilanilina, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol.

En una realización preferida, se inicia la polimerización por radicales libres añadiendo una composición que comprende trialquilborano o complejos de trialquilborano amina.

Trialquilboranos preferidos son trimetilborano, trietilborano, tripropilborano, triisopropilborano, tributilborano y triisobutilborano. Complejos preferidos son complejos de los trialquilboranos anteriores con aminas y poliaminas alifáticas y aromáticas. Los complejos más preferidos están basados en compuestos de amina que contienen silicio, tal como se describe en el documento WO 05/044867 A1.

En otra realización preferida, se inicia la polimerización por radicales libres añadiendo una composición que comprende peróxido de dibenzoilo a la composición no curada. Particularmente preferido es un método, que tras el curado produce composiciones según las reivindicaciones 1-7.

D. Unidades de dispensación

Los adhesivos de la presente invención son de dos partes y pueden empaquetarse de diversas maneras, incluyendo cartuchos de dos barriles. Convenientemente, una parte contiene el agente reductor, mientras que la otra parte contiene el agente oxidante. Tras mezclar de las dos partes, se generan radicales y se cura el adhesivo. Cada parte del adhesivo puede aplicarse sobre las superficies que van a unirse de tal manera que tras el ensamblaje de la junta,

las dos partes entran en contacto entre sí. Esto incluye aplicar una parte de la formulación de adhesivo sobre una superficie y la segunda parte sobre la otra superficie. Alternativamente, pueden aplicarse como dos perlas una junto a la otra o una encima de la otra (perla sobre peral). Preferiblemente, sin embargo, las dos partes se mezclan juntas en una mezcladora adecuada y luego se dispensan sobre una o ambas superficies a juntar.

5 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un cartucho de dos partes que comprende una unidad de dispensación que comprende una primera composición que comprende (A) el 1-25% en peso de la composición total de un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado o un precursor del mismo, (B) el 25-75% en peso de la composición total de un monómero o combinación de monómero que comprende ácido metacrílico o un derivado del mismo (C) el 1-50% en peso de la composición total de un poliuretano o un poliuretano met(acrilado) y (D) al menos un tipo de partícula de núcleo-carcasa, y una segunda unidad de dispensación que comprende una segunda composición que comprende al menos un compuesto que puede inducir la polimerización de dicha primera composición.

15 Monómeros preferidos son los que se enumeraron en la sección A ("Polímeros y monómeros"). La expresión "caucho" se define también en la sección A. Realizaciones preferidas de las composiciones no curadas son las enumeradas en la sección B "Composición adhesiva no curada". Se remite de nuevo a estas secciones a efectos de divulgación. En una realización preferida de la invención, la primera composición del cartucho de dos partes también comprende al menos un tipo de amina terciaria. En una realización adicional preferida, una unidad mezcladora estática unida al cartucho de dos partes. Las dos composiciones pueden mezclarse en relaciones de volumen que varían ampliamente. Relaciones de volumen usadas en los ejemplos de la invención fueron 1:1, 2:1 y 10:1, que serían adecuadas para cartuchos comercialmente disponibles y equipos de dispensación. Relaciones de volumen preferidas varían entre (9-11): 1, más preferiblemente (9,5-10,5): 1 y lo más preferiblemente (9,8-10,2): 1.

25 Procedimientos experimentales

Moldeo de ejemplares

30 Se combinó una formulación adhesiva con pasta roja endurecedora Agomet® (un producto comercial de Huntsman Advanced Materials, que contenía el 22-25% en peso de peróxido de dibenzoilo) en una relación de 10:1 en peso, se mezcló concienzudamente y se moldeó en moldes de aluminio de 80 mm x 80 mm x 4 mm para las pruebas Izod y 80 mm x 80 mm x 8 mm para la determinación de la tenacidad a la fractura y las pruebas de TEM. Se cubrió la superficie del molde en contacto con el adhesivo usando la película de teflón con un refuerzo adhesivo para evitar adhesión. Se dejó que el material se curase a temperatura ambiente. Se realizó el desmoldeo tras 24 horas. Se mecanizaron los ejemplares para dar las dimensiones requeridas para las pruebas específicas.

Espectroscopía térmica mecánica dinámica

40 Se analizaron ejemplares de tamaño 4 mm x 4 mm x 10 mm en modo compresivo a lo largo de un intervalo de temperatura de -100°C a +150°C, usando una frecuencia dinámica de 10 Hz, carga dinámica de 25 N y velocidad de rampa térmica de 2°C/min. Se registraron el módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y $\tan \delta$ a cada intervalo de 3°C. Se tomaron las temperaturas correspondientes al máximo de los picos $\tan \delta$ como temperaturas de transición vítrea (T_g).

45 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

50 Se preparó un ejemplar de dimensiones 3 mm x 3 mm x 8 mm y un micrótopo de pirámide en un extremo. Se cortó la parte superior de la pirámide con un cuchillo de diamante produciendo un área de 0,1 mm x 0,1 mm. Entonces se tiñó el ejemplar con tetróxido de osmio durante 10 días. Una vez teñida, se preparó a partir de la superficie preparada, usando un microtopo, una sección ultra fina de 80 nm a 120 nm, se flotaron en agua y se transfirieron a una rejilla de cobre para análisis de TEM. Se llevó a cabo el análisis a 120 kV usando un aumento que oscilaba entre 1500 y 50000, dependiendo de las características de la muestra.

55 Procedimiento de mecánica de fractura elástica lineal para determinar K_{1c} y G_{1c}

60 Se preparó un ejemplar de dimensiones $a \times a \times l = 7,5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$. Se mecanizó una muesca hasta una profundidad de 5 mm en el punto medio de 32,5. Justo antes de las pruebas, se introdujo una muesca punzante en el área mecanizada usando una nueva cuchilla de afeitar. Se limita la profundidad total de la muesca dentro de 6,75-8,25 mm. Se sometió a prueba el ejemplar de muesca en una configuración de combinación de tres puntos. Se usaron un margen de prueba de 60 mm y velocidad de cruceta de 10 mm/min. Se llevó a cabo la prueba en compresión y se procedió hasta que se produjo la fractura o hasta que se formó una bisagra si el material era muy tenaz. Se llevaron a cabo la prueba y los cálculos en estricta observancia del Patrón de mecánica de fractura elástica lineal para la determinación de K_{1c} y G_{1c} para plásticos, marzo de 1990, Sociedad europea de integridad estructural. Se llevó a cabo la prueba a menos 40°C. El resultado promedio de 5 ejemplares de prueba está notificándose.

Resistencia al impacto Izod con muesca

5 Se llevó a cabo la resistencia al impacto Izod con muesca a temperatura ambiente (23°C) siguiendo la ISO 180-1982(E), usando un ejemplar de tipo 4 con muesca de tipo A. El resultado promedio de 5 ejemplares de prueba está notificándose.

Determinación de resistencia del adhesivo

10 El tamaño del ejemplar de plástico era de 85 mm x 25 mm x 3 mm. Se desgrasaron los sustratos plásticos limpiando con isopropanol. El tamaño del ejemplar de aluminio era de 114 mm x 25 mm x 1,6 mm. Se desgrasaron los sustratos de aluminio con tricloroetileno, se limpiaron con chorro de arena y se aclararon con acetona. Se dispuso la composición de adhesivo en una superficie del par de sustratos. Se acoplaron las dos superficies y se sujetaron entre sí con una abrazadera de tubo de tipo compresor. El área de solapamiento era de 25,0 mm x 12,5 mm para los ejemplares de aluminio y de 25,0 mm x 5,0 mm para los ejemplares de plástico. Se dejó que permanecieran pequeñas cantidades de una tira fina de adhesivo expulsado del área solapada. Se dejaron curar las juntas unidas durante 24 h a 23°C. Entonces se retiraron las abrazaderas y se sometieron a prueba las juntas unidas para determinar resistencia a la tracción y al cizallamiento (TSS) según la ISO 4587 a una velocidad de cruceta de 15 mm/min para las juntas de aluminio y 10 mm/min para las juntas de plástico. Se grabaron los valores de TSS en megapascales (MPa). Se notifica el valor promedio de 5 juntas sometidas a prueba. Se miden los cizallamientos del solapado de aluminio a -40°C de la misma manera que antes (es decir, superposición de 25 x 12,5 mm, curado de 24 h a 23°C, y tirados a una velocidad de cruceta de 15 mm/min) excepto la junta de cizalladura de solapado que se mantiene en la plantilla durante 10 min para permitir alcanzar -40°C antes de que se tire la junta. La plantilla está rodeada por una cubierta envolvente aislada que está a -40°C usando nitrógeno líquido.

25 Materiales

Se usaron los siguientes materiales en la preparación de las formulaciones de ejemplo:

30 MMA: metacrilato de metilo, obtenido de Aldrich

MA: ácido metacrílico, obtenido de Aldrich

35 MAPU: poliuretano metacrilado, basándose en el producto de reacción de poli(tetrahidrofurano), con peso molecular 1000, y 2,4-diisocianato de tolieno (TDI) cuyo producto tiene el extremo terminado con metacrilato de hidroxietilo. Se llevó a cabo la síntesis de MAPU según las enseñanzas del documento US 3.873.640. El producto se diluye con un 10% en peso de metacrilato de metilo.

40 CBN: caucho de butadieno-nitrilo parcialmente carboxilado, obtenido como Nipol® 1072CG de Zeon Chemicals, EE.UU.

EGMP: fosfato de metacrilato de etilenglicol, obtenido de Aldrich

DHEPT: N,N-Bis-(2-hidroxietil)p-toluidina, obtenido de Roehm GmbH, Alemania

45 TDMAMP: 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol, obtenido de Aldrich

C140: Metablen C140, modificador de impacto de partícula núcleo-carcasa de MBS fabricado por AtoFina

50 C350: Metablen C350, modificador de impacto de partícula núcleo-carcasa de MBS fabricado por AtoFina

E901: Metablen E901, modificador de impacto de partícula núcleo-carcasa de MBS fabricado por AtoFina

55 Pasta roja endurecedora Agomet®: producto comercial de Huntsman Advanced Materials que contiene el 22-25% peróxido de dibenzoilo.

Estabilizadores: ácido cloranílico, obtenido de Aldrich e Irganox® 1330, obtenido de Ciba Specialty Chemicals, Suiza.

60 Preparación adhesiva polimerizable no curada (procedimiento general)

65 Se disolvió CBN en MMA usando un dispersor de alta velocidad. A esta disolución se le añadió MAPU y se agitó la mezcla hasta que se obtuvo una disolución homogénea. Se añadieron partículas de núcleo-carcasa de MBS y se dispersaron hasta que resultó un producto homogéneo. Posteriormente, se añadieron TDMAMP, DHEPT y estabilizadores y se homogeneizó la mezcla. Finalmente, se añadieron MA y EGMP y se homogeneizó la mezcla. La temperatura durante el mezclado no debe exceder de 60°C.

Para preparar muestras para pruebas o juntas unidas por adhesivo, se mezclaron el adhesivo polimerizable y la pasta roja endurecedora Agomet® en una relación 10:1 en peso.

Ejemplos

5 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

10 MMA - 263,22 g

MA - 15,00g

15 EGMP - 10,50 g

DHEPT - 8,25 g

20 TDMAMP - 3,00 g

Estabilizadores: 0,03g

25 El adhesivo curado mostró una única Tg a 120°C. G_{1c} a -40°C era 99 J/m². El Izod con muesca a temperatura ambiente era 1,3 kJ/m². La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 7 MPa a 23°C y 4 MPa a -40°C. TEM reveló una estructura homogénea indiferenciada.

Ejemplo comparativo 2

30 Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

MMA-203,22 g

35 MA - 15,00 g

EGMP - 10,50 g

DHEPT-8,25 g

40 TDMAMP - 3,00 g

C140 - 60,00g

45 Estabilizadores - 0,03g

50 El adhesivo curado mostró una única Tg a 115°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 183 J/m². Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de 1,5 kJ/m². La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 22 MPa a 23°C y 10 MPa a -40°C. TEM reveló una matriz homogénea indiferenciada en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, todas las partículas dispersadas individualmente.

Ejemplo comparativo 3

55 Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

MMA-203,22 g

60 MA - 15,00 g

EGMP - 10,50 g

DHEPT - 8,25 g

65 TDMAMP - 3,00 g

ES 2 624 757 T3

E901 - 60,00g

Estabilizadores - 0,03g

- 5 El adhesivo curado mostró dos T_g a -70°C y $+112^\circ\text{C}$. Se midió que G_{1c} a -40°C era 974 J/m^2 . Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de $3,8 \text{ kJ/m}^2$. La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 22 MPa a 23°C y 23 MPa a -40°C . TEM reveló una matriz homogénea indiferenciada en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm .

10 Ejemplo comparativo 4

Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

15 MMA-179,41 g

MAPU - 83,81 g

20 MA-15,00 g

EGMP-10,50 g

25 DHEPT - 8,25 g

TDMAMP - 3,00 g

Estabilizadores - 0,03 g

- 30 El adhesivo curado mostró una única T_g a 90°C . Se midió que G_{1c} a -40°C era 517 J/m^2 . Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de $1,5 \text{ kJ/m}^2$. La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 25 MPa a 23°C y 17 MPa a -40°C . TEM reveló una matriz de fase co-continua.

35 Ejemplo comparativo 5

Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

40 MMA-179,37 g

MAPU - 55,20 g

CBN - 34,50 g

45 MA - 15,00 g

EGMP - 10,5 g

50 DHEPT - 2,40 g

TDMAMP - 3,00 g

Estabilizadores - 0,03 g

- 55 El adhesivo curado mostró una única T_g a 101°C . Se midió que G_{1c} a -40°C era 1987 J/m^2 . Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de $2,9 \text{ kJ/m}^2$. TEM reveló una matriz de fase co-continua en la cual se dispersaban los dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaños en el intervalo de 100 nm a 1 micrómetro .

60 Ejemplo comparativo 6

Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

65 MMA - 104,79 g

ES 2 624 757 T3

MAPU - 83,43 g

MA - 15,00 g

5 EGMP - 10,50 g

DHEPT - 8,25 g

10 TDMAMP - 3,00 g

C350 - 75,00 g

Estabilizadores - 0,03 g

15 El adhesivo curado mostró dos T_g a -36°C y $+67^\circ\text{C}$. Se midió que G_{1c} a -40°C era 2360 J/m^2 . Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de $39,6 \text{ KJ/m}^2$. La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 14 MPa a 23°C y 37 MPa a -40°C . TEM reveló una matriz de fase co-continua en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm . La matriz también contenía dominios esféricos de polimetacrilato de metilo con un tamaño de 1 a 3 micrómetros .

20

Ejemplo 1

25 Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

MMA - 161,51 g

30 MAPU - 55,30 g

CBN - 26,07 g

MA - 15,00 g

35 EGMP - 10,50 g

DHEPT - 2,49 g

40 TDMAMP - 3,00 g

C350 - 26,10 g

Estabilizadores - 0,03 g

45 El adhesivo curado mostró una única T_g a 100°C . Se midió que G_{1c} a -40°C era 2770 J/m^2 . Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de $8,2 \text{ kJ/m}^2$. La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 32 MPa a 23°C y 40 MPa a -40°C . TEM reveló una matriz de fase co-continua en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm , también dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaños en el intervalo de 2 a 3 micrómetros , también dominios esféricos de polimetacrilato de metilo con un tamaño de 1 a 3 micrómetros .

50

Ejemplo 2

55 Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

MMA - 136,14 g

60 MAPU - 89,73 g

CBN - 34,56 g

MA - 15,00 g

65

EGMP - 10,50 g

DHEPT - 2,49 g

TDMAMP - 3,00 g

5

C350 - 8,55 g

Estabilizadores - 0,03 g

- 10 El adhesivo curado mostró una única Tg a 90°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 5435 J/m². Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de 18,6 kJ/m². La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 25 MPa a 23°C y 39 MPa a -40°C. TEM reveló una matriz de fase co-continua en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm, también dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaños en el intervalo de 100 nm a 1 micrómetro, también dominios esféricos de polimetacrilato de metilo con un tamaño de 1 a 3 micrómetros.
- 15

Tabla 1

- 20 Los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se han resumido por motivos de claridad en la tabla 1.

Tabla 1

| Adhe-sivo | Tg (°C) | G _{1c} a (-40°C) (J/m ²) | Izod a 23°C (kJ/m ²) | TSSA 23°C (MPa) | TSSA -40°C (MPa) | Matriz co-continua | Detalles de la matriz | N.º de inclusiones | Detalles de la inclusiones |
|-------------|--------------|---|----------------------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--|
| Ej. comp. 1 | 120°C | 99 | 1,3 | 7 | 4 | No | - | 0 | |
| Ej. comp. 2 | 115°C | 183 | 1,5 | 22 | 10 | No | - | 1 | Partículas esféricas monodispersadas de 80 nm de diámetro. Dispersadas individualmente. |
| Ej. comp. 3 | -70°C; 112°C | 974 | 3,8 | 23 | 23 | No | - | 1 | Partículas esféricas monodispersadas de 80 nm de diámetro. Dispersadas individualmente o como aglomerados de 500 nm. |
| Ej. comp. 4 | 90°C | 517 | 1,5 | 25 | 17 | Sí | - | 0 | |
| Ej. comp. 5 | 1015°C | 1987 | 2,9 | | | Sí | - | 1 | Dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaños de 100 nm a 1 micrómetro. |
| Ej. 1 | -36°C 67°C | 2360 | 39,6 | 14 | 37 | Sí | - | 2 | Partículas esféricas monodispersadas de 80 nm de diámetro. Dispersadas individualmente o como aglomerados de 500 nm. Inclusiones de PMMA de tamaño de 1 a 2 micrómetros. |
| Ej. 2 | 100°C | 2770 | 8,2 | 32 | 40 | Sí | PMMA + PU + CBN | 3 | Partículas esféricas monodispersadas de 80 nm de diámetro. Dispersadas |

| | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|----|----|----|-----------------|---|---|
| | | | | | | | | | individualmente o como aglomerados de 500 nm. Dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaño de 2 nm a 3 micrómetros. Inclusiones de PMMA de tamaño de 1 a 2 micrómetros. |
| Ej. 3 | 90°C | 5435 | 18,6 | 25 | 39 | Sí | PMMA + PU + CBN | 3 | Partículas esféricas monodispersadas de 80 nm de diámetro. Dispersadas individualmente o como aglomerados de 500 nm. Dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaño de 2 nm a 3 micrómetros. Inclusiones de PMMA de tamaño de 1 a 2 micrómetros. |

Ejemplo 3

5 Se preparó el adhesivo tal como se describió anteriormente mezclando los siguientes componentes en las cantidades especificadas:

MMA-136,71 g

10 MAPU - 83,43g

CBN - 34,53g

MA-15,00 g

15 EGMP - 10,50 g

DHEPT - 8,25 g

20 TDMAMP - 3,00 g

C350 - 8,55 g

Estabilizadores - 0,03 g

25 El adhesivo curado mostró una única Tg a 85°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 4239 J/m². Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de 21,0 kJ/m². La resistencia a la tracción y al cizallamiento para juntas unidas de aluminio era de 25 MPa a 23°C y 37 MPa a -40°C. TEM reveló una matriz de fase co-continua en la cual se dispersaban partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, dispersadas individualmente o dispersadas como aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm, también dominios de cauchos con fases separadas esféricas de tamaños en el intervalo de 100 nm a 1 micrómetro, también dominios esféricos de polimetacrilato de metilo con un tamaño de 1 a 3 micrómetros. Se usó el adhesivo para preparar juntas unidas de adhesivo siguiendo el procedimiento descrito. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

| Sustrato | Resistencia a la tracción y al cizallamiento (MPa) | Tipo de fallo |
|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| Aluminio/Aluminio | 25,3 | Fallo cohesivo dentro del adhesivo |
| Policarbonato/Policarbonato | 12,7 | Mixto (fallo del sustrato y fallo del |

ES 2 624 757 T3

| | | |
|---|------|---|
| | | adhesivo) |
| PVC/PVC | 11,8 | Fallo del sustrato |
| ABS/ABS | 12,2 | Mixto (fallo del sustrato y fallo del adhesivo) |
| ABS = Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno PVC = poli(cloruro de vinilo) | | |

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva a base de (met)acrilato curado, que comprende al menos dos fases co-continuas de redes de interpenetración y al menos dos tipos de inclusiones poliméricas, en la que una de las fases co-continuas comprende una combinación de un polímero de ácido metacrílico o un derivado del mismo y poliuretano derivatizado con metacrilato y la otra fase co-continua comprende un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado y en la que al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza particulada seleccionada de partículas de núcleo-carcasa y al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza de tipo dominio.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que las inclusiones poliméricas de naturaleza particulada tienen un diámetro promedio de 20 - 400 nm.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que las partículas de núcleo-carcasa comprenden poli(metacrilato de metilo-co-butadieno-co-estireno), poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno), poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno o poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-polimetacrilato de metilo, poli(siloxano-co-metacrilato de metilo), poli(metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) o cualquier mezcla de los mismos.
4. Composición según la reivindicación 1, en la que las inclusiones poliméricas de naturaleza de tipo dominio comprenden polímeros seleccionados de caucho, preferiblemente caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, homo o copolímero de -poli(met)acrilato, homo o copolímero de poliuretano, homo o copolímero de polisiloxano, homo o copolímero de poliolefina o una mezcla de los mismos.
5. Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 y 4, en la que las inclusiones poliméricas del tipo dominio tienen un diámetro promedio que oscila entre 100 nm y 10 micrómetros.
6. Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 y 4 a 5, en la que las inclusiones poliméricas de naturaleza de tipo dominio son el resultado de la separación de fases durante el curado del adhesivo.
7. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que las inclusiones poliméricas son una combinación de partículas de núcleo-carcasa y polímeros separados por fases.
8. Uso de composiciones según las reivindicaciones 1 a 7 para mejorar la tenacidad a la fractura.
9. Uso según la reivindicación 11 para mejorar la tenacidad a la fractura a temperaturas por debajo del punto de congelación.

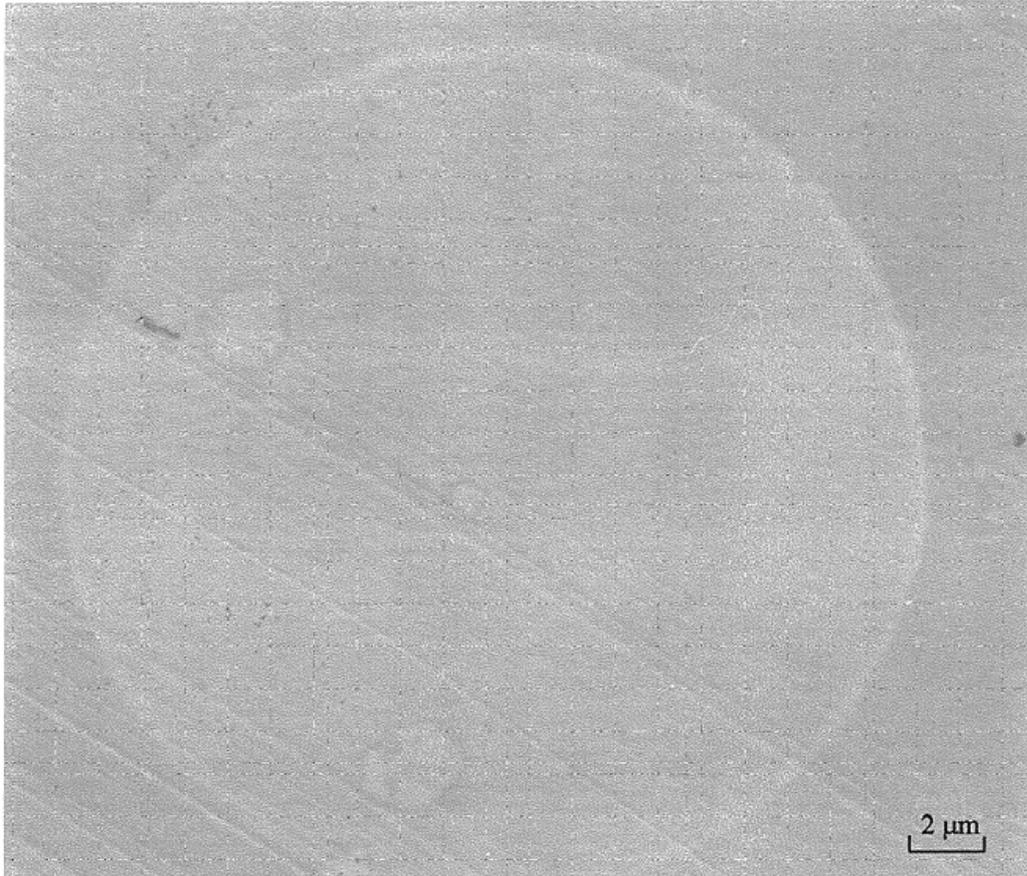


Figura 1 Fotografía de TEM del ejemplo comparativo 1, la marca circular es la degradación provocada por el haz de electrones (aumento x4600)

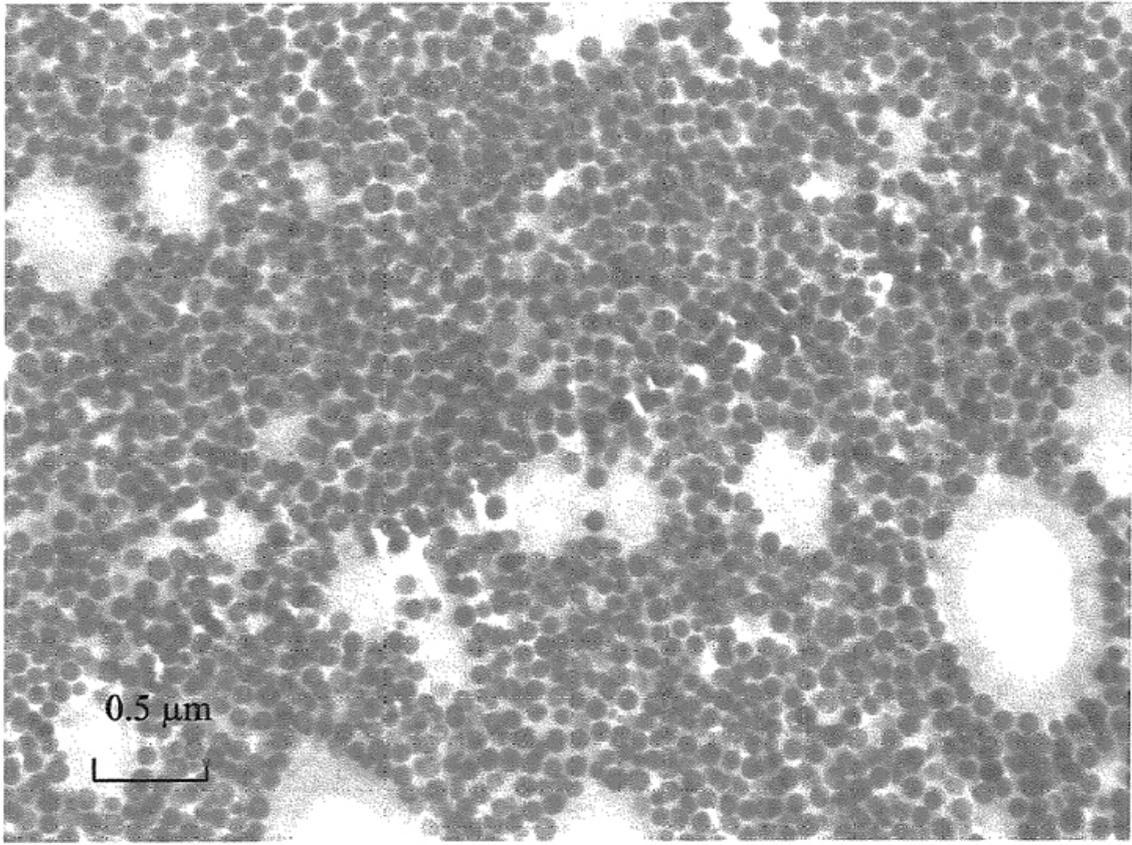


Figura 2 Fotografía de TEM del ejemplo comparativo 4 (aumento x11000)

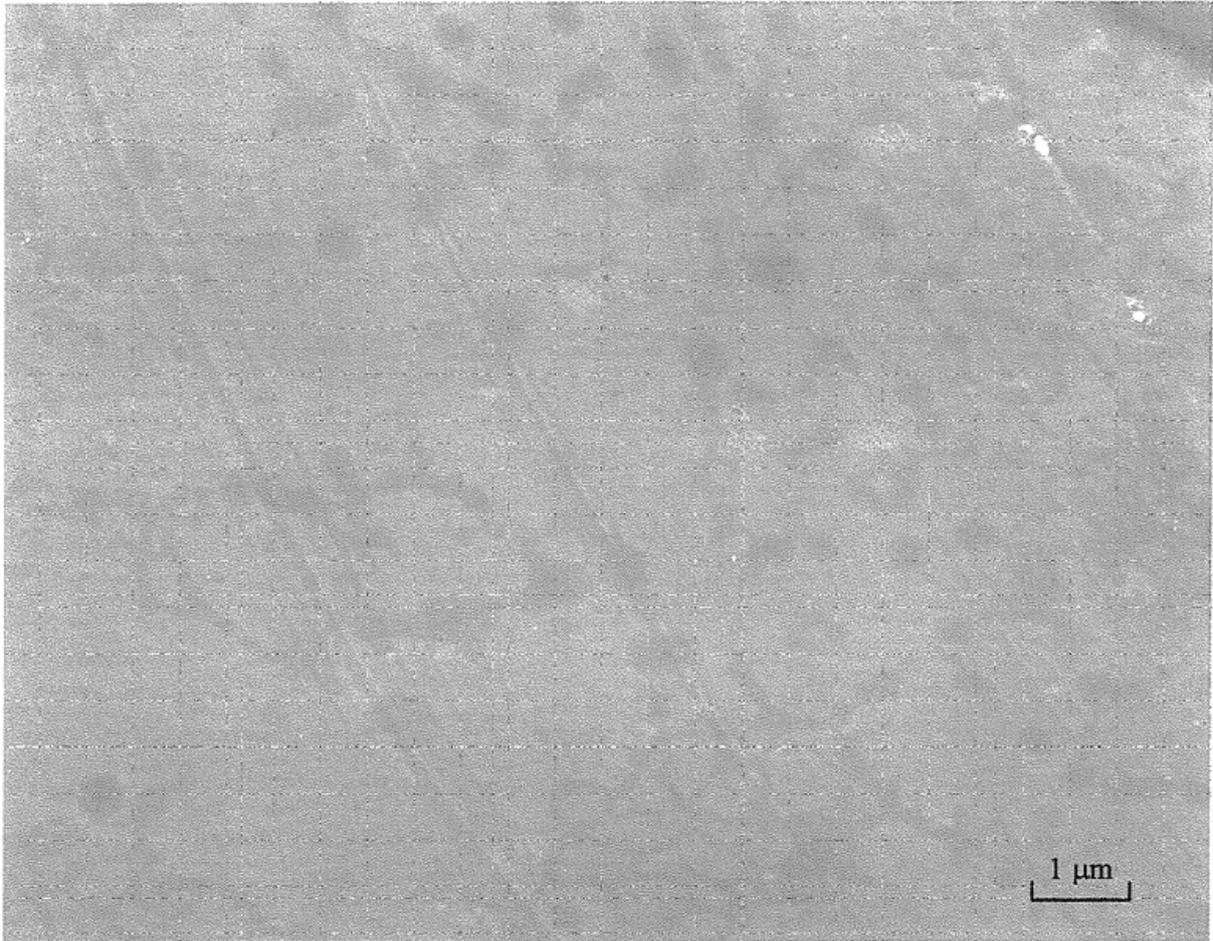


Figura 3 Fotografía de TEM del ejemplo comparativo 4 (aumento x11000)

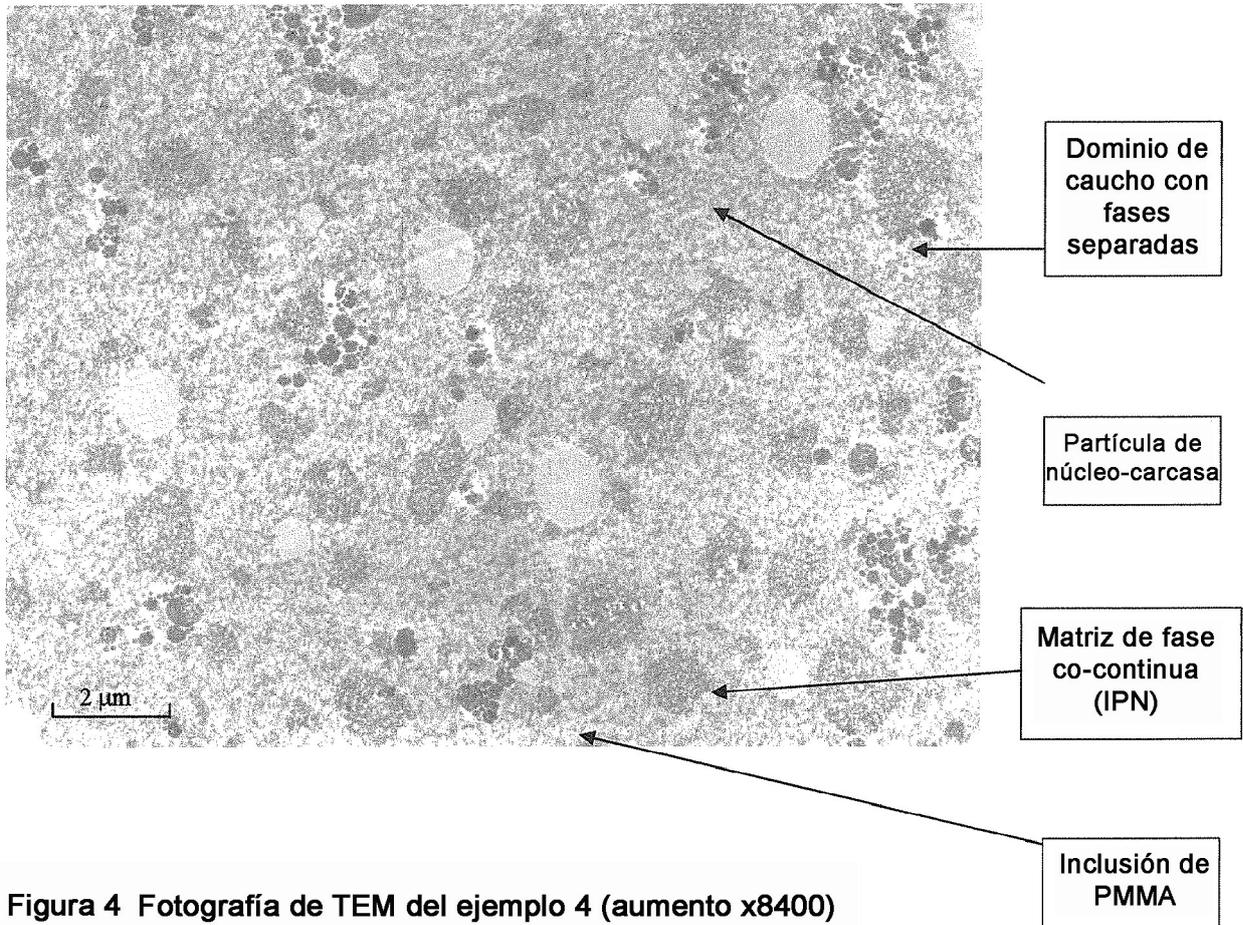


Figura 4 Fotografía de TEM del ejemplo 4 (aumento x8400)