

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 942**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2007 PCT/EP2007/064532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2008 WO08080913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2007 E 07866317 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2102298**

54 Título: **Composición para adhesivo estructural**

30 Prioridad:

27.12.2006 FR 0611442

26.07.2007 FR 0705491

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

73 Titular/es:

**JACRET (100.0%)
17 ROUTE NATIONALE
95500 LE THILLAY, FR**

72 Inventor/es:

**CURET, ARNAUD y
DAVID, RÉGIS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 942 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para adhesivo estructural

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

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

15 Los adhesivos estructurales son también usados en numerosos campos industriales, incluso si presentan ciertas desventajas. De hecho, la unión creada durante la polimerización del adhesivo (curado) suele ser rígida cuando es necesaria una buena resistencia mecánica. Así, si la elasticidad del adhesivo es insuficiente, una ruptura puede apreciarse cuando las dos piezas unidas entre sí tienen por objeto soportar fuerzas que las alejan entre sí. Existen adhesivos que presentan una buena elasticidad, pero a menudo tienen una baja resistencia mecánica.

20 Así pues es necesario identificar adhesivos estructurales que presenten tanto una buena resistencia mecánica (en particular, una resistencia al cizallamiento) como una elasticidad satisfactoria. Asimismo, es importante que estas cualidades sean observadas en diferentes tipos de materiales, en particular en el metal y en los materiales compuestos.

25 La presente invención se propone resolver los problemas indicados anteriormente proporcionando una composición adhesiva que presenta una elongación de ruptura superior o igual a 70 %, preferentemente 90 %, más preferentemente 100 %, así como una resistencia al cizallamiento por tracción superior a 15 MPa en aluminio.

30 Los adhesivos estructurales se componen de dos elementos, a saber, un elemento catalizador que sirve para aplicar la polimerización del otro elemento que contiene monómeros.

La invención se refiere de este modo a una composición según las reivindicaciones 1 a 13 que puede usarse en un adhesivo estructural, que comprende:

- 35 (a) al menos un monómero de éster metacrilato
 (b) un copolímero en bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, siendo dicho compuesto un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno (EIE)
 (c) al menos un copolímero en bloque elastomérico seleccionado entre un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (EBE), un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (EIBE), un copolímero en
 40 bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (EEBE) o un copolímero en bloque de estireno-etileno/propileno-estireno (EEPE) que contiene estireno y butadieno o etileno
 (d) al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno y policloropreno.

45 La composición según la invención se usará por lo tanto con un catalizador de polimerización.

El documento US 4.451.615 describe composiciones resistentes al calor que pueden usarse como adhesivo estructural, comprendiendo un monómero de éster acrilato y un polímero en bloque que comprende isopreno. Este polímero puede ser un homopolímero de isopreno, un copolímero de isopreno y de acrilonitrilo o EIE.

50 El documento US 2005/0014901 describe una composición que contiene un monómero de metacrilato o acrilato de alquilo, una resina de poliéster insaturado o de éster vinílico y un polímero o elastómero completamente o parcialmente termoplástico.

55 El documento JP 05-163444 describe un adhesivo que contiene un metacrilato de alquilo y un copolímero en bloque que contiene monómeros vinílicos aromáticos e isopreno o isopreno/butadieno.

El documento JP 2002-226509 describe un adhesivo que contiene un monómero de acrilato y un copolímero en bloque que contiene estireno que puede seleccionarse principalmente entre EBE, EIE, EEBE, EEPE.

60 El documento EP 1466953 describe composiciones adhesivas que contienen EIE y EBE, así como una resina pegajosa. Este adhesivo no contiene ni monómero de éster metacrilato ni elastómero.

65 El documento WO 2007/075909 describe composiciones que comprenden un monómero de éster metacrilato y un copolímero en bloque seleccionado entre un copolímero de EBE lineal, un copolímero de EBE radial y un

plastificante, un copolímero de EIE lineal o radial, un copolímero de EIBE lineal o radial, así como sus mezclas. No se contempla la presencia de un elastómero.

En un modo de realización preferente, el monómero de éster (a) es un monómero de metacrilato. Se selecciona preferentemente un monómero de metacrilato en el que la parte alcohólica presente una cadena lineal corta (es decir, que tenga uno o dos átomos de carbono). De este modo, los monómeros preferentes según la invención son metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

En otro modo de realización, la parte alcohólica presenta al menos un anillo, que puede estar sustituido o no. Así, en este modo de realización, los monómeros pueden seleccionarse principalmente entre metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de glicidiléter, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo.

Las mezclas de estos ésteres también se pueden usar. El porcentaje en peso de metacrilato en la composición se comprende preferentemente entre 20 y 80 %, más preferentemente entre 30 a 65 %, incluso más preferentemente entre 42 a 58 %, aproximadamente en torno al 50 %.

En un modo de realización particular, la composición también contiene al menos un monómero de éster acrílico (e) en el que la parte alcohólica presenta una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (de cadena larga). Así, se usa preferentemente metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, ésteres basados en polietilenglicol o mezclas de estos ésteres. Resulta preferente que la composición contenga como máximo 10 %, más preferentemente como máximo 8 %, o incluso como máximo 5 % en peso en total de estos monómeros acrílicos de cadena larga. En un modo de realización particular, la composición comprende una mezcla de dos monómeros de éster acrílico de cadena larga. Preferentemente, cuando la composición sólo contenga un monómero de éster acrílico (e), resulta preferente que esté presente en una cantidad inferior o igual a 8 % en peso, mientras que es aceptable que haya una cantidad comprendida entre 8 y 10 % cuando la composición contenga una mezcla de estos ésteres (e). En este caso, resulta preferente que cada uno esté presente como máximo a 5 %.

La composición también puede contener otros monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo o estireno.

La composición según la invención comprende también una mezcla de diferentes copolímeros en bloque. De este modo, comprende un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno (EIE) (b) y al menos un copolímero en bloque que contiene estireno y butadieno o etileno (c). Cuando contiene butadieno, este copolímero en bloque puede ser un copolímero de estireno-butadieno-estireno (EBE) o un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (EIBE), tal como Kraton MD6455 (empresa Kraton Polymers) descrito por Dr. Donn DuBois *et al.*, en el congreso *Adhesives & Sealants Council Meeting*, Louisville, KY, 9-12 de octubre de 2005.

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

En el modo de realización preferente de la invención, el copolímero en bloque (c) contiene butadieno.

Preferentemente, el estireno está presente en una proporción comprendida entre 15 y 50 %, más preferentemente entre 22 y 40 %, incluso más preferentemente entre aproximadamente 28-33 % en peso del copolímero de EBE.

Está presente en una proporción comprendida entre 12 y 24 %, más preferentemente de aproximadamente 18-19 % en peso en los copolímeros de EIE o EIBE.

Preferentemente, la composición contiene una mezcla de un EIE y de un EIBE en una proporción que oscila de 4:1 (en peso de la composición) a 1,5:1. La proporción preferente de EIE en relación con EIBE es de aproximadamente 3:1 o 3,3:1. No obstante, también se puede usar una mezcla de EIE y de EBE en las mismas proporciones relativas que la mezcla de EIE/EIBE. También se puede usar una mezcla de EIE, EIBE y EBE. También se puede añadir otro copolímero en bloque a una de estas mezclas.

Los copolímeros en bloque de EIE, EBE o EIBE que pueden usarse según la invención son bien conocidos por los expertos en la materia. Se producen principalmente por la empresa Kraton Polymers (Houston, Texas, EE.UU.). Así, se puede usar el EIE Kraton D1160 descrito en el documento US 20050238603 o el Kraton D1161, el EBE Kraton D1102 descrito en el documento US 5.106.917 y el EIBE Kraton MD6455 o Kraton MD 6460.

Los expertos en la materia sabrán seleccionar los copolímeros en bloque de EIE, EIBE, EBE que pueden usarse en la composición según la invención, entre los ya existentes, especialmente en función de su facilidad de disolución en los monómeros usados o su resistencia mecánica a la tracción.

Preferentemente, la composición según la invención comprende entre 10 y 30 % en peso, preferentemente entre 15 y 25 %, más preferentemente entre 18 y 25 %, de la mezcla entre dicho copolímero en bloque de EIE y dicho copolímero en bloque que contiene butadieno o etileno.

La composición según la invención también contiene al menos un elastómero seleccionado de manera que sea compatible en solución con los copolímeros en bloque usados. En caso necesario, está funcionalizado (presenta un doble enlace en sus extremos, en particular, de las funciones de metacrilato para mejorar las uniones con los monómeros). En algunos casos, se selecciona un elastómero líquido. Se usa preferentemente al menos un elastómero funcionalizado, solo o mezclado con al menos un elastómero no funcionalizado. Se selecciona entre el grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno y policloropreno.

Su parámetro de solubilidad de Hildebrand es compatible con los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros en bloques usados. En particular, su valor no difiere más de un 10 % de la media de los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros en bloque usados (por ejemplo, $8,3 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2}$ para EIBE MD6455). El parámetro de solubilidad de Hildebrand es bien conocido y se calcula mediante la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva del compuesto. El parámetro de solubilidad de Hildebrand está directamente relacionado con las fuerzas de dispersión (fuerzas de Van der Waals) que se ejercen entre las moléculas de una sustancia química. En particular, el parámetro de solubilidad de Hildebrand (expresado en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) del elastómero se comprende entre 8 y 9 (entre 16 y 19 cuando se expresan los parámetros de solubilidad en $\text{MPa}^{1/2}$).

Se usan de este modo elastómeros de tipo polibutadieno (que se seleccionan preferentemente entre líquidos y funcionalizados), poliisopreno. También se puede usar policloropreno (neopreno AD10, DuPont, EE.UU.).

Se puede así usar un polibutadieno funcionalizado tal como Hycar VTB 2000x168 (terminaciones vinílicas), solo o mezclado con un polibutadieno no funcionalizado tal como Hycar CTB 2000X162 (terminaciones carboxilas) (Emerald Performance Materials (EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, EE.UU.).

Este elemento (d) está presente favorablemente en una cantidad comprendida entre 4 y 20 % en peso en la composición según la invención, preferentemente entre 6 y 15 %, más preferentemente entre 8 y 12 %.

Las proporciones relativas de la mezcla de copolímeros en bloque y del elastómero se comprenden entre 4:1 y 1:1 en peso en la composición, preferentemente de aproximadamente 2:1.

La composición según la invención puede contener también un monómero ácido tal como un monómero ácido polimerizable por radicales libres conocido en la técnica del tipo ácido carboxílico insaturado, ácido maleico, ácido crotonico, ácido isoftálico, ácido fumárico. Se prefiere el ácido metacrílico o ácido acrílico.

La composición según la invención también puede contener, en sus modos de realización preferentes, al menos un compuesto adicional seleccionado entre un acelerador de la polimerización, un agente de reología, un promotor de adhesión.

El acelerador de polimerización sirve para favorecer la polimerización y el endurecimiento del adhesivo cuando se añade el catalizador. Se trata de una amina terciaria, preferentemente aromática, tal como dimetil para-toluidina y/o 2,2'-(p-tolilimino)dietanol.

El agente de reología sirve para garantizar una buena viscosidad de la composición según la invención, con el fin de que pueda aplicarse fácilmente sobre las superficies a pegar. Se pueden usar poliamidas tales como Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd., Japón).

El promotor de la adhesión es principalmente un éster de fosfato metacrilado, tal como el éster fosfato 2-hidroxietil de metacrilato (Genorad 40 de Rahn AG, Zúrich, Suiza).

Otros elementos tales como cargas minerales (TiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , fosfato de cinc), agentes resistentes a los rayos ultravioletas (tales como 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy), cera, también se pueden añadir a la composición según la invención. Inhibidores de polimerización con radicales libres, tales como BHT o benzoquinonas como naftoquinona, hidroquinona o etilhidroquinona también se pueden añadir para aumentar la vida útil de la composición.

Se sabe que los adhesivos estructurales se forman a partir de dos elementos que son una composición según la invención y un agente catalizador que permite la polimerización y agarre del adhesivo. Estos dos elementos se almacenan en dos compartimientos diferentes y se mezclan en la aplicación del adhesivo.

Este agente catalizador es un iniciador de la polimerización con radicales libres, particularmente basado en peróxido, y es bien conocido en la técnica. Se puede seleccionar principalmente peróxido de benzoilo, terc-butilperoxibenzoato, hidroperóxido de cumeno. Se prefiere que el agente catalizador contenga entre 5 y 40 % en

peso de peróxido, en particular aproximadamente 20 % en peso de peróxido. Se usa particularmente una pasta que contiene aproximadamente 20 % de peróxido de benzoilo.

5 El agente catalizador se usa en una relación de 1:1 a 1:30, preferentemente de 1:5 a 1:30, incluso más preferentemente de aproximadamente 1:10 con respecto al segundo elemento que es la composición según la invención.

10 La invención se basa por lo tanto en el hecho de que el uso combinado de un copolímero en bloque elastomérico de tipo estireno-isopreno-estireno, de un copolímero en bloque elastomérico que contiene butadieno o etileno y al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno y policloropreno permite obtener una composición para un adhesivo estructural que presenta una elongación de ruptura superior o igual a 70 %, preferentemente 90 %, más preferentemente 100 %, y una resistencia al cizallamiento por tracción superior o igual a 15, incluso 17 MPa (en aluminio).

15 Este resultado es totalmente inesperado, ya que este adhesivo presenta por lo tanto muchas propiedades superiores a las descritas en la técnica. Además, este adhesivo también presenta una excelente resistencia mecánica cuando se usa en un material compuesto. De hecho, es común que la resistencia mecánica observada en el metal no siempre se repita en el material compuesto.

20 El uso de una composición según la invención permite así pues efectuar el pegado de metales, plásticos, materiales compuestos sobre el material compuesto y por lo tanto encuentra su aplicación en particular en el campo de la construcción de silos, barcos o remolques de camiones. También se puede usar en el campo de la construcción de automóviles o el sector ferroviario.

25 Por lo tanto, la composición permite la adhesión de un material a otro material, siendo especialmente uno u otro material un metal, un plástico, madera o un material compuesto. Por tanto, se puede usar la composición en una u otra de las siguientes aplicaciones: adhesión metal/metal, metal/material compuesto, metal/plástico, metal/madera, madera/plástico, madera/material compuesto, madera/madera, plástico/material compuesto, plástico/plástico o material compuesto/material compuesto.

30 La composición según la invención es por lo tanto particularmente ventajosa cuando conviene pegar un material en un material compuesto.

35 Los adhesivos estructurales de metacrilato flexibles con un alto rendimiento mecánico obtenidos con la composición según la invención son elásticos, resistentes a choques y a las vibraciones. Permiten realizar ensamblajes por pegado entre materiales con una misma naturaleza química o diferentes, por ejemplo, hormigón, madera, cerámicas, vidrios, ferritas, aluminio, aluminio anodizado, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, metales pintados, acero, cobre, cinc, abs, pvc, poliéster, acrílicos, poliestireno, poliéster de capa gelificada o epóxidos, materiales compuestos, materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio, materiales laminados, en nido de abeja, o cualquier material pintado o lacado.

También pueden rellenar juegos entre los sustratos de grosores, rugosidades, regularidades superficiales diferentes y variables con una mejor distribución de las tensiones.

45 La flexibilidad de esta composición hace posible extender los esfuerzos de dilatación diferenciales entre los sustratos a través de largas longitudes de varios metros, reduciendo y anulando los defectos geométricos (ángulo, rugosidad, regularidad superficial).

Las aplicaciones y sectores de actividad referidos comprenden particularmente:

50 Pegado de refuerzos, railes, armazones, vigas, tensores, paneles, tabiques, elementos de fijación, soportes, elementos de carrocería, escuadras de refuerzo, insertos, elementos cilíndricos y cónicos, bisagras, marcos, etc. El pegado con la junta de estratificación de tabiques, pegado con el relleno necesitan una firmeza mecánica elevada.

55 Principalmente el pegado de cualquier elemento de estructura o mecánico pegado en la construcción naval, de automóviles, ferroviaria (e infraestructuras), aeronáutica, aeroespacial, de equipos electrónicos, electromecánicos, electrodomésticos, estructuras militares, anunciadores, paneles de señalización (y publicitarios), mobiliario urbano, carpintería de exteriores (ventanas, ventanales, puertas ventanas, puertas de entrada y de garajes), aerogeneradores, contenedores, obras de ingeniería y de infraestructura (especialmente puentes colgantes, plataformas petrolíferas en alta mar, terminales), construcción y fijación de fachadas de inmuebles y de paneles solares.

Ejemplos

65 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar el alcance.

Ejemplo 1: materias primas usadas y metodología

Se usan los siguientes elementos:

- 5 monómero de éster metacrilato (a): metacrilato de metilo (MAM)
monómero de éster acrilato (e): metacrilato de laurilo (LauMa), acrilato de 2-etilhexilo (AE2H)
copolímero de EIE (b): Kraton D1160 (Kraton Polymers)
copolímero de EBE (c): Kraton D1102 (Kraton Polymers) o
copolímero de EIBE (c): Kraton MD6455 (Kraton Polymers)
10 elastómero líquido funcionalizado (d): Hycar® VTB 2000x168 (EPM, EE.UU.)
elastómero líquido no funcionalizado (d): Hycar® CTB 2000X162 (EPM, EE.UU.)
monómero ácido: ácido metacrílico (AMA)
promotor de la adhesión: metacrilato fosfato Genorad 40 (Rahn AG) acelerador de polimerización: dimetil-para-
toluidina (DMPT)
15 agente de reología: Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)
catalizador: peróxido de benzoilo al 20 %.

Los ensayos se efectúan según los siguientes protocolos:

- 20 Se usa la norma ISO 527 para efectuar los ensayos que permiten medir la resistencia a la tracción R_T , la elongación de ruptura ER, el módulo de elasticidad (Módulo de Young, MY).

Se observa la elongación según un método bien conocido por los expertos en la materia descrito, en particular, por la norma ISO 527, la velocidad de estiramiento del adhesivo es constante y de 50 mm/min.

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

- 30 La resistencia al pelado T (R_P) se evalúa según la norma ISO 14173. Se usan probetas de aluminio de 100 x 25 x 1,5 mm o de acero galvanizado de 100 x 25 x 0,8 mm que se pegan con un recubrimiento de 75 x 25 mm y una junta encolada con un grosor de aproximadamente 500 µm.

Resultados

Muestra	1	2	3	4	5	6
MAM	54	54	54	54	54	54
Kraton D1102	21	21	--	--	--	--
Kraton D1160	--	--	21	21	--	--
Kraton MD6455	--	--	--	--	21	21
VTB 2000x168	10	10	10	10	10	10
AE2H	5	-	5	--	5	--
LauMA	--	5	--	5	--	5
AMA	5	5	5	5	5	5
Genorad 40	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	1	1	1	1
Total (peso)	100	100	100	100	100	100

- 35 Las muestras ensayadas contienen el copolímero en bloque (b) o un copolímero en bloque (c) según la invención con un elastómero (d).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	1	2	3	4	5	6
R_C (MPa) aluminio	22	19,1	21,1	18,1	20,3	21,8
R_P (N/mm) aluminio	12,4	13,8	20,5	12,0	16,4	11,3
R_P (N/mm) acero galvanizado	8,9	12,9	17,2	17,0	10,8	16,7
R_T (MPa)	12,4	14,0	9,4	10,2	11,5	11,3
ER (%)	43,2	53,2	50,2	50,8	88,0	66,1
MY (MPa)	268	295,7	173,8	185,4	181,2	193,6

- 40 Estos resultados demuestran que la presencia de sólo dos elementos seleccionados entre (b), (c) y (d) permite obtener una buena resistencia al cizallamiento por tracción en aluminio, pero una elongación de ruptura insuficiente ya que es inferior al 100 %.

- 45 Se ensayaron así otros compuestos:

Muestra	7	8	9	10
MAM	54	50,2	50,2	54
Kraton D1102	5	--	--	5
Kraton D1160	16	16	16	--
Kraton MD6455	--	5	5	16
VTB 2000x168	10	10	10	10
AE2H	2,5	8,8	5	2,5
LauMA	2,5	--	3,8	2,5
AMA	5	5	5	5
Genorad 40	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	1	1
Total (peso)	100	100	100	100

Estas muestras contienen una mezcla de compuestos (b), (c) y (d), la muestra 10 es una muestra nueva en la que el compuesto (b) está ausente.

5 Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	7	8	9	10
R _C (MPa) aluminio	18,1	20,5	21,2	24,3
R _P (N/mm) aluminio	15,8	17,3	18,0	9,6
R _P (N/mm) acero galvanizado	25,1	17,5	16,2	15,7
R _T (MPa)	10,4	9,6	10,2	10,0
ER (%)	112,6	251,0	205,7	26,1
MY (MPa)	182,2	95,7	143,5	166,3

10 Se desprende claramente que la presencia conjunta de los elementos (b), (c), (d) permite mantener una excelente resistencia al cizallamiento por tracción y obtener un efecto inesperado en la elongación de ruptura (elasticidad), que llega a ser superior al 100 %.

También se observa que se mantienen los resultados observados para la resistencia al pelado o a la tracción.

Se ensayan nuevas muestras:

15

Muestra	7	11	13	8	12	14
MAM	54	64	55,7	50,2	60,2	55,7
Kraton D1102	5	5	7	--	--	--
Kraton D1160	16	16	23	16	16	23
Kraton MD6455	--	--	--	5	5	7
VTB 2000x168	10	--	--	10	--	--
AE2H	2,5	2,5	2,2	8,8	8,8	4,3
LauMA	2,5	2,5	2,1	--	--	--
AMA	5	5	5	5	5	5
Genorad 40	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	1	1	1	1
Total (peso)	100	100	100	100	100	100

20 Estas muestras permiten confirmar la importancia de la presencia del compuesto (d). Cabe señalar que estando presente el compuesto (d) en un 10 % en peso en la composición para las muestras 7 y 8, este porcentaje se ha distribuido en su totalidad sobre metacrilato de metilo (muestras 11 y 12), o parcialmente en el monómero y los compuestos (b) y (c) manteniendo al máximo las proporciones iniciales (muestras 13 y 14).

Se obtienen los siguientes resultados:

Muestra	7	11	12	8	13	14
R _C (MPa) aluminio	18,1	18,3	16,8	20,5	24,3	16,8
R _P (N/mm) aluminio	15,8	7,9	4,9	17,3	12,9	5,4
R _P (N/mm) acero galvanizado	25,1	11,3	6,9	17,5	14,9	8,7
R _T (MPa)	10,4	7,7	5,8	9,6	6,4	4,1
ER (%)	112,6	7,0	31,5	251,0	12,0	49,0
MY (MPa)	182,2	213,7	63,0	95,7	154,2	25,4

Estos resultados demuestran la importancia de la presencia del compuesto (d) para obtener una elongación de ruptura superior al 100 %.

Asimismo se ensayan otras fórmulas:

5

Muestra	A	B	C	D	E
MAM	52,2	54,2	56,2	52,2	50,2
Kraton D1160	16	16	16	16	16
Kraton MD6455	5	5	5	5	5
Hycar VTB 2000x168	8	6	4	0	5
Hycar CTB 2000x162	0	0	0	8	5
AE2H	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
AMA	5	5	5	5	5
Genorad 40	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	1	1	1
Total (peso)	100	100	100	100	100

Se obtienen los siguientes resultados:

Muestra	A	B	C	D	E
R _C (MPa) aluminio	21,2	22,6	24,0	15,6	17,3
R _P (N/mm) aluminio	18,0	17,0	23,6	13,5	23,6
R _P (N/mm) acero galvanizado	17,7	15,8	15,0	8,5	10,0
R _T (MPa)	12,8	10,9	12,1	7,3	7,9
ER (%)	138,7	92,9	71,1	35,3	108,0
MY (MPa)	221,9	212,4	224,1	156,6	136,6

10 Adhesión al material compuesto:

El ensayo de pegado se llevó a cabo por la adhesión de acero galvanizado al poliéster de capa gelificada.

La calidad de la adhesión quedó demostrada según la siguiente convención:

15

+++ : excelente
++ : buena
+ : media
- : mala

20

Muestra	Adhesión de acero galvanizado/poliéster de capa gelificada
1	++
2	++
3	++/+++
4	++/+++
5	++/+++
6	+/++
7	+++
8	+/++
9	+++
10	+
11	+/++
12	+
13	-
14	-

Se observa que la adhesión al material compuesto es muy satisfactoria para las composiciones según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición que puede usarse en un adhesivo estructural, que comprende:

- 5 (a) al menos un monómero de éster metacrilato
 (b) un copolímero en bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, siendo dicho compuesto un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno (EIE)
 (c) al menos un copolímero en bloque elastomérico seleccionado entre un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (EBE), un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (EIBE), un copolímero en
10 bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (EEBE) o un copolímero en bloque de estireno-etileno/propileno-estireno (EEPE)
 (d) al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno y policloropreno.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho copolímero en bloque elastomérico (c) se selecciona entre un copolímero de estireno-butadieno-estireno (EBE) y un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (EIBE).
- 20 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que dicho elastómero (d) es un polibutadieno funcionalizado.
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que dicho polibutadieno funcionalizado presenta terminaciones vinílicas.
- 25 5. Composición según la reivindicación 3 o 4, caracterizada por que dicho polibutadieno funcionalizado es líquido.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que dicho elastómero (d) es una mezcla de un polibutadieno funcionalizado y de un polibutadieno no funcionalizado.
- 30 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que comprende entre 4 y 20 % en peso de dicho elastómero (d).
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que comprende entre 15 y 25 % en peso de la mezcla entre dicho copolímero en bloque elastomérico (b) y dicho copolímero en bloque elastomérico (c).
- 35 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que comprende además al menos un monómero de éster acrilato en el que la parte alcohólica presenta al menos una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (e).
- 40 10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que dicho monómero de éster acrilato (e) es un monómero de metacrilato o acrilato.
11. Composición según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada por que contiene una mezcla de dos monómeros de acrilato (e).
- 45 12. Composición según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que comprende menos de 10 % en peso de monómero de acrilato (e).
- 50 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que contiene además al menos un compuesto adicional seleccionado entre un acelerador de la polimerización, un agente de reología, un promotor de adhesión, un monómero ácido.
14. Uso combinado (a) de al menos un monómero de éster metacrilato, (b) un copolímero en bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, siendo dicho compuesto un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno (EIE), (c) al menos un copolímero en bloque elastomérico seleccionado entre un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (EBE), un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (EIBE), un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (EEBE) o un copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (EEPE) y (d) al menos un elastómero seleccionado entre el grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno y policloropreno para la preparación de una composición que puede usarse como un adhesivo estructural que presenta un elongación de
55 ruptura superior o igual a 70 % (ISO 527) y una resistencia al cizallamiento por tracción superior o igual a 15 MPa en aluminio (ISO 4587).
- 60 15. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13 para permitir la adhesión de un material a otro material.