

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 570**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2011 PCT/EP2011/066033**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12035112**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2011 E 11760754 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2616520**

54 Título: **Sistemas adhesivos catiónicamente curables/de cianoacrilato de dos partes**

30 Prioridad:

15.09.2010 US 383165 P

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

13.04.2018

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**HERSEE, RACHAEL, M.;
BURNS, BARRY, N.;
BARNES, RORY, B.;
TULLY, RAY, P. y
GUTHRIE, JOHN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 570 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

Sistemas adhesivos catiónicamente curables/de cianoacrilato de dos partes

5 Antecedentes

Campo

Se proporcionan sistemas adhesivos catiónicamente curables/de cianoacrilato de dos partes.

10

Breve análisis de la tecnología relacionada

Las composiciones curables tales como los adhesivos de cianoacrilato se reconocen bien por su capacidad excelente para unirse rápidamente a una amplia gama de sustratos, generalmente en unos minutos y dependiendo del sustrato particular, a menudo unos segundos.

15

La polimerización de los cianoacrilatos se inicia por los nucleófilos encontrados en condiciones atmosféricas normales en la mayor parte de las superficies. La iniciación por la química de superficie significa que están disponibles suficientes especies iniciadoras cuando dos superficies están en contacto cercano con una pequeña capa de cianoacrilato entre las dos superficies. En estas condiciones, se obtiene un enlace fuerte en un corto periodo de tiempo. Por tanto, en esencia, el cianoacrilato a menudo funciona como un adhesivo instantáneo.

20

El rendimiento del adhesivo de cianoacrilato, en particular, la durabilidad, con frecuencia se vuelve dudoso cuando se expone a condiciones de temperatura elevadas y/o a condiciones de humedad relativa elevadas. Con el fin de combatir estas deficiencias dependientes de la aplicación, se ha identificado una multitud de aditivos para su inclusión en formulaciones de adhesivos de cianoacrilato. Las mejoras continuarán considerándose beneficiosas.

25

Las composiciones catiónicamente curables son generalmente bien conocidas, un ejemplo principal de estas son las composiciones epoxi que se usan extensamente. Las composiciones epoxi una vez curadas se conocen por formar enlaces robustos entre sustratos hechos a partir de diferentes tipos de materiales. Sin embargo, las composiciones epoxi, sea de una parte o de dos partes, no tienen ni cerca ni en ningún lugar el mismo tiempo de fijación mostrado por los cianoacrilatos, y pueden tender a mostrar bajas propiedades de rendimiento sobre sustratos construidos a partir de ciertos materiales, en particular, sustratos plásticos, tales como policarbonato ("PC"), copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), polimetilmetacrilato ("PMMA") y cloruro de polivinilo ("PVC"), por citar algunos.

30

35

Se conoce también el uso de oxetanos (la contrapartida de cuatro elementos epoxi u oxiranos) en sistemas de curado catiónico fotoinducidos. Véase J.V. Crivello *et al.*, "Photoinduced Cationic Ring-Opening Frontal Polymerizations of Oxetanes and Oxiranes", J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 42, 1630-46 (2004); Publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2005/0092428.

40

El documento GB 2 228 943 divulga composiciones de adhesivos de cianoacrilato de una parte adecuadas para unir superficies porosas o no activas que contienen un catalizador de transferencia de fase.

45

El documento US 2003/0226472 divulga el uso de sales de boro cuaternario como inhibidores de la polimerización en composiciones de adhesivos para unir sustratos de baja energía superficial tales como las olefinas.

50

Sería deseable proporcionar un sistema adhesivo que tuviera tanto las características de un adhesivo instantáneo, tal como en términos de tiempos de fijación rápidos, como la capacidad de unirse a una amplia gama de sustratos tales como metales y plásticos observados con cianoacrilatos, junto con la resistencia robusta de la unión observada con las composiciones epoxi.

50

Sumario

55

Se proporciona en un aspecto una composición curable de dos partes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14 que comprende:

- (a) una primera parte que comprende un componente de cianoacrilato y un catalizador catiónico; y
- (b) una segunda parte que comprende un componente catiónicamente curable, tal como un componente epoxi, un componente de episulfuro, un componente de oxetano y combinaciones de los mismos,

60

en la que, cuando se mezclan entre sí, el catalizador catiónico inicia el curado del componente catiónicamente curable. Además, el componente catiónicamente curable puede iniciar el curado del cianoacrilato.

65

Las composiciones, que son curables a temperatura ambiente, proporcionan buen rendimiento a través de sustratos
construidos a partir de una amplia variedad de materiales y proporcionan rendimiento mejorado de durabilidad con
respecto a las composiciones de cianoacrilato convencionales y un tiempo de fijación mejorado y una unión de
plásticos mejorada con respecto a las composiciones catiónicamente curables convencionales.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 representa un diagrama de barras de resistencia al cizallamiento de varios productos disponibles
comercialmente y sistemas de adhesivos del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes.

La FIG. 2 representa un gráfico de durabilidad a 150 °C a lo largo del tiempo de varios productos disponibles
comercialmente y sistemas adhesivos del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes.

La FIG. 3 representa un gráfico de envejecimiento por humedad a lo largo del tiempo de varios productos epoxi
de dos partes disponibles comercialmente y sistemas adhesivos del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes.

La FIG. 4 representa un gráfico de resistencia a la hidratación a lo largo del tiempo de varios productos epoxi de
dos partes disponibles comercialmente y sistemas adhesivos del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes.

La FIG. 5 representa un diagrama de barras de la resistencia al cizallamiento de los conjuntos de acero unidos
entre sí con las Muestras N.º 9-12 después de la exposición a 150 °C a lo largo del tiempo.

La FIG. 6 representa un diagrama de barras de la resistencia al cizallamiento de los conjuntos de aluminio unidos
entre sí con las Muestras N.º 9-12 después de la exposición a 150 °C a lo largo del tiempo.

La FIG. 7 representa un diagrama de barras de la resistencia al cizallamiento de los conjuntos de acero unidos
entre sí con las Muestras N.º 9-12 después de la exposición a 180 °C a lo largo del tiempo.

La FIG. 8 representa un diagrama de barras de la resistencia al cizallamiento de los conjuntos de aluminio unidos
entre sí con las Muestras N.º 9-12 después de la exposición a 180 °C a lo largo del tiempo.

Descripción detallada

Parte A

El componente de cianoacrilato incluye monómeros de cianoacrilato, tales como aquellos representados por
 $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se selecciona entre los grupos alquilo C_{1-15} , alcoxilalquilo C_{2-15} , cicloalquilo C_{3-15} ,
alqueno C_{2-15} , aralquilo C_{7-15} , arilo C_{6-15} , alilo C_{3-15} y haloalquilo C_{3-15} . De forma deseable, el monómero de
cianoacrilato se selecciona entre cianoacrilato de metilo, etil-2-cianoacrilato, cianoacrilatos de propilo, cianoacrilatos
de butilo (tal como n-butil-2-cianoacrilato), cianoacrilatos de octilo, cianoacrilato de aliilo, cianoacrilato de β -
metoxietilo y combinaciones de los mismos. Uno deseable es el etil-2-cianoacrilato ("ECA").

El componente de cianoacrilato se debería incluir en la Parte A de la composición en una cantidad dentro del
intervalo desde el 50 % hasta el 99,98 % en peso, tal como desde el 65 % hasta el 85 % en peso siendo deseable,
siendo particularmente deseable desde el 75 % hasta el 97 % en peso de la composición total.

Como el catalizador catiónico que debe ser incluido en la Parte A de la composición del sistema adhesivo de dos
partes, debería utilizarse un catalizador aniónico no nucleofílico de cationes duros. Ejemplos de tales catalizadores
incluyen sales de litio y metales del Grupo II de la Tabla Periódica y ácidos no nucleofílicos. Tales ácidos no
nucleofílicos tienen un pH inferior a 1,0 cuando se mide como una solución en agua del 10 % en peso y la porción
aniónica de tales ácidos participa rápidamente en las reacciones de desplazamiento con haluros orgánicos.
Ejemplos de sales de metales del Grupo II incluyen calcio y magnesio. Ejemplos de ácidos no nucleofílicos incluyen
ácido perclórico, fluorobórico, fluoroarsénico, fluoroantimónico y fluorofosfórico. Por consiguiente, ejemplos de sales
aniónicas no nucleofílicas de cationes duros incluyen tetrafluoroborato de litio, di-tetrafluoroborato de calcio, di-
tetrafluoroborato de magnesio, hexafluorofosfato de litio, di-hexafluorofosfato de calcio, di-hexafluorofosfato de
magnesio, hexafluoroantimoniato de litio y hexafluoroarsenato de litio.

El catalizador catiónico puede incluir también sales de triflato de lantánido, sales de aril yodonio, sales de aril
sulfonio, triflato de lantano, triflato de iterbio, trimetoxiboroxina, acetil acetato de trimetoxiboroxina-aluminio,
complejos de trihaluro de boro-amina, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de tri-aril
sulfonio, sales de di-aril yodonio y sales de diazonio.

Otro catalizador catiónico adecuado para el uso en el presente documento en la Parte A de la composición del
sistema adhesivo son los agentes de curado de trialcóxiboroxina, tales como los descritos en las patentes de
Estados Unidos números 4.336.367 y 6.617.400. Obviamente, se pueden usar igualmente las combinaciones de dos
o más de cualquiera de estos catalizadores catiónicos.

También son adecuados para el uso como algunos o todos los catalizadores catiónicos el trifluoruro de boro, eterato
trifluoruro de boro, trióxido de azufre (y los productos de la hidrólisis del mismo) y ácido metano-sulfónico, los cuales
a veces se usan para estabilizar monómeros de cianoacrilato contra la polimerización aniónica (véase a
continuación), un problema conocido en la estabilización de la vida útil.

Normalmente, la cantidad de catalizador catiónico estará comprendida en el intervalo del 0,001 por ciento en peso hasta el 10,00 por ciento en peso de la composición, de manera deseable del 0,01 por ciento en peso hasta el 5,00 por ciento en peso de la composición, tal como del 0,50 al 2,50 por ciento en peso de la composición.

5 Los aditivos se pueden incluir en la Parte A de la composición del sistema adhesivo para conferir propiedades físicas, tales como velocidad de fijación mejorada, estabilidad de la vida útil mejorada, flexibilidad, tixotropía, viscosidad aumentada, color y tenacidad mejorados. Dichos aditivos, por tanto, se pueden seleccionar entre aceleradores, estabilizadores de radicales libres, estabilizadores aniónicos, agentes gelificantes, espesantes [tales como PMMA], agentes que confieren tixotropía (tales como la sílice pirógena), colorantes, agentes endurecedores, 10 plastificantes y combinaciones de los mismos.

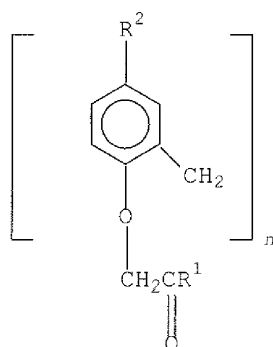
Estos aditivos se tratan con más detalle a continuación. Sin embargo, en este caso, se tratan los aceleradores y estabilizante.

15 También se pueden usar uno o más aceleradores en el sistema adhesivo, particularmente, en la Parte A de la composición, para acelerar el curado del componente de cianoacrilato. Tales aceleradores se pueden seleccionar entre calixarenos y oxacalixarenos, silacoronas, éteres de corona, ciclodextrinas, poli(etilenglicol) di(met)acrilatos, compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos.

20 Entre los calixarenos y oxacalixarenos, muchos se conocen y se indican en la bibliografía de patente. Véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos números 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966 y 4.855.461.

Por ejemplo, en lo que se refiere a los calixarenos, en este caso son útiles aquellos dentro de la siguiente estructura:

25

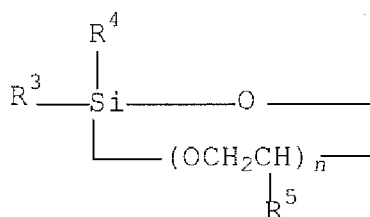


donde R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

30 Un calixareno particularmente deseable es tetrabutil tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi] calix-4-areno.

Se conocen una multitud de éteres de corona. Por ejemplo, ejemplos que se pueden usar en este caso sea individualmente o en combinación incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5, dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, 35 dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxígeno-20-corona-7. Véase la patente de Estados Unidos n.º 4.837.260 (Sato).

40 Entre las silacoronas, nuevamente se conocen muchas y se indican en la bibliografía. Por ejemplo, una silacorona típica se puede representar dentro de la siguiente estructura:

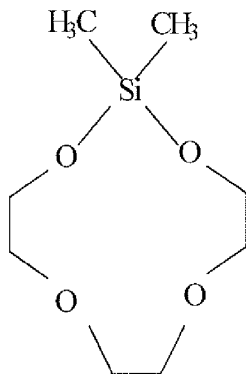


45 donde R³ y R⁴ son grupos organo los cuales no provocan ellos mismos la polimerización del monómero de cianoacrilato, R⁵ es H o CH₃ y n es un número entero entre 1 y 4. Ejemplos de grupos R³ y R⁴ adecuados son los grupos R, grupos alcoxi, tal como metoxi y grupos ariloxi, tal como fenoxi. Los grupos R³ y R⁴ pueden contener

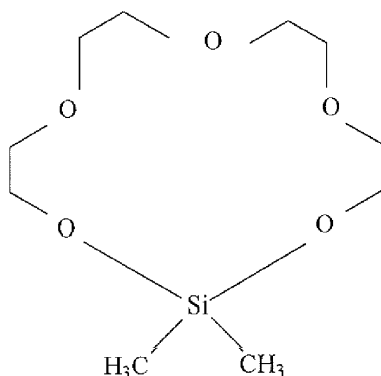
halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo el trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como grupos R⁴ y R⁵ son grupos básicos, tales como los grupos amino, amino y alquilamino sustituidos.

Ejemplos específicos de compuestos de silacorona útiles en las composiciones inventivas incluyen:

5

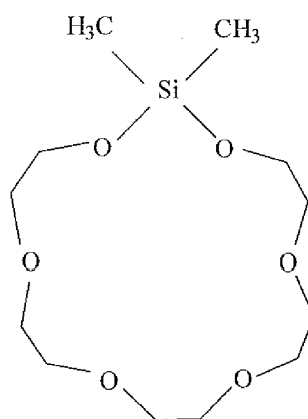


dimetilsila-11-corona-4;



10

dimetilsila-14-corona-5;



15

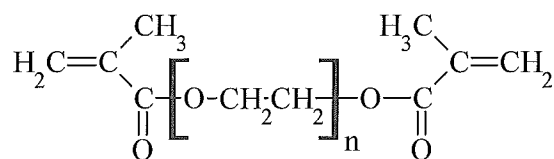
y dimetilsila-17-corona-6. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.906.317 (Liu).

Muchas ciclodextrinas se pueden usar en relación con la presente invención. Por ejemplo, aquellas descritas y reivindicadas en la patente de Estados Unidos n.º 5.312.864 (Wenz), como derivados de grupos hidroxilo de una α, β o γ-ciclodextrina, que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato serían elecciones apropiadas para el uso en este caso como un componente acelerador.

20

Además, los poli(etilenglicol) di(met)acrilatos adecuados para el uso en este caso incluyen aquellos dentro de la siguiente estructura:

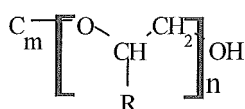
25



donde n es mayor que 3, tal como dentro del intervalo de 3 a 12, n siendo 9 como se desea particularmente.

5 Ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA, (donde n es 4) PEG 400 DMA (donde n es 9), PEG 600 DMA (donde n es 14) y PEG 800 DMA (donde n es 19), donde el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular promedio de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresados como gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente deseable es PEG 400 DMA.

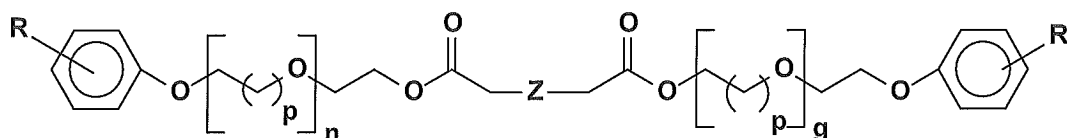
10 Y entre los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que se pueden emplear), los apropiados se pueden elegir entre aquellos dentro de la siguiente estructura:



15 donde C_m puede ser una cadena alquilo o alqueno lineal o ramificada, m es un número entero entre 1 y 30, tal como entre 5 y 20, n es un número entero entre 2 y 30, tal como entre 5 y 15, y R puede ser H o alquilo, tal como alquilo C_{1-6} .

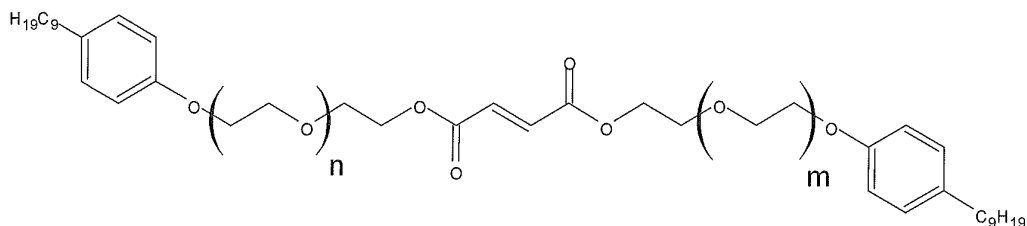
20 Ejemplos disponibles comercialmente de dichos materiales incluyen aquellos ofrecidos con el nombre comercial DEHYDOL de Cognis Deutschland GmbH & Co. KGaA, Dusseldorf, Alemania, tal como DEHYDOL 100.

Además, los aceleradores comprendidos dentro de la siguiente estructura:



25 donde R es hidrógeno, alquilo C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , tioéteres de alquilo, haloalquilo, ácido carboxílico y sus ésteres, ácidos sulfínico, sulfónico y sulfuroso y sus ésteres, ácidos fosfínico, fosfónico y fosforoso y sus ésteres, Z es un enlace poliéter, n es 1-12 y p es 1-3 según se ha definido anteriormente y R' es igual que R, y g es igual que n.

30 Una sustancia química dentro de esta clase como un componente acelerador es



donde n y m combinados son mayores que o iguales a 12.

35 El acelerador se debería incluir en la composición en una cantidad dentro del intervalo desde el 0,01 % hasta el 10 % en peso, con el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso siendo deseable, siendo particularmente deseable el 0,4 % en peso de la composición total.

40 Los estabilizadores útiles en la Parte A de la composición del sistema adhesivo incluyen estabilizadores de radicales libres, estabilizadores aniónicos y paquetes estabilizadores que incluyen combinaciones de los mismos. La identidad y cantidad de dichos estabilizadores se conocen bien por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N.º 5.530.037 y 6.607.632. Los estabilizadores de radicales libres usados normalmente incluyen hidroquinona, mientras que los estabilizadores aniónicos usados normalmente incluyen trifluoruro de boro, eterato trifluoruro de boro, trióxido de azufre (y productos de la hidrólisis de los mismos) y ácido metano-sulfónico.

45 Estos estabilizadores aniónicos pueden también servir como catalizador catiónico o una porción del mismo, tal como se ha indicado anteriormente.

Parte B

Monómeros catiónicamente curables para el uso en la Parte B de la composición del sistema adhesivo incluyen monómeros epoxi, monómeros de episulfuro, monómeros de oxetano y combinaciones de los mismos.

Los monómeros epoxi para el uso en la Parte B de la composición del sistema adhesivo incluyen una multitud de monómeros epoxi, con algunos de los monómeros epoxi siendo aromáticos, mientras que otros son alifáticos e incluso otros son cicloalifáticos. Ejemplos de dichos monómeros epoxi incluyen éteres diglicidílicos del bisfenol F (y versiones hidrogenadas de los mismos), éteres diglicidílicos del bisfenol A (y versiones hidrogenadas de los mismos), éteres diglicidílicos del bisfenol S (y versiones hidrogenadas de los mismos), éteres diglicidílicos del bisfenol E (y versiones hidrogenadas de los mismos), éteres diglicidílicos de bifenilo (y versiones hidrogenadas de los mismos), 4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido, éter diglicidílico de butanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, diepóxido de limoneno, éter diglicidílico de hexanodiol, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter diglicidílico de anilina, éter diglicidílico de propilenglicol, éter triglicidílico de ácido cianúrico, éter diglicidílico de ácido orto-ftálico, éster diglicidílico de ácido dímero linoleico, diepóxido de dicitropentadieno, éteres glicidílicos de tetraclorobisfenol A, éter glicidílico de 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)etano, éter tetra glicídico de tetrakis(4-hidroxifenil)etano, resinas novolac de epoxi fenol, resinas novolac de epoxi cresol, tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano.

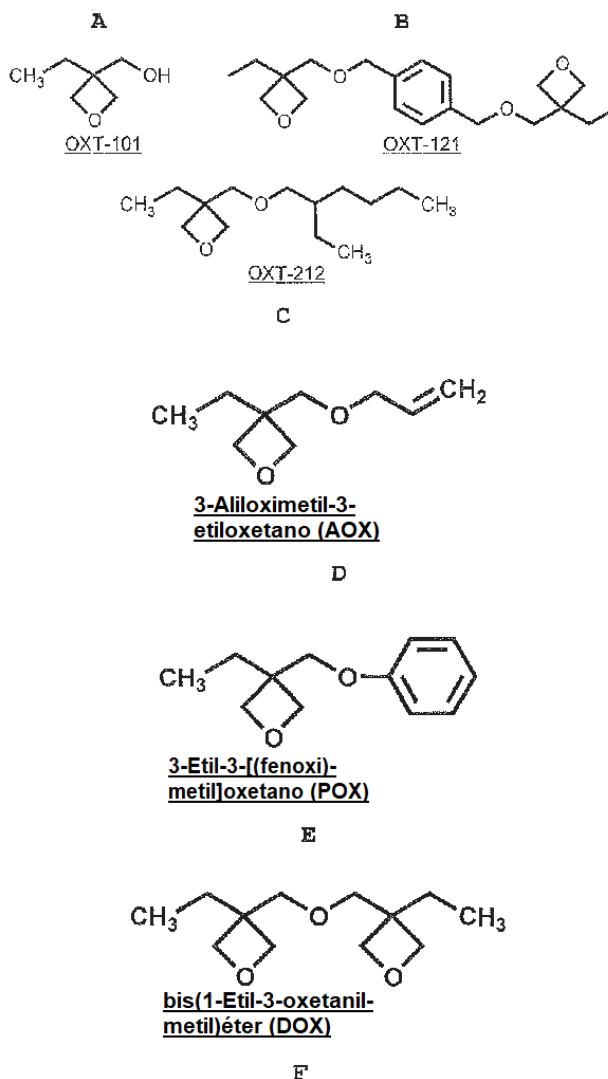
Entre las resinas epoxi disponibles comercialmente adecuadas para el uso se encuentran los derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como aquellos disponibles con los nombres comerciales EPON 828, EPON 1001, EPON 1009, y EPON 1031, de Shell Chemical Co.; DER 331, DER 332, DER 334, y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, Nueva York; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón; polibutadienos epoxidados, tales como aquellos vendidos con la marca comercial PolyBD de Sartomer, EPOLEAD PB 3600 de Daicel, JP-100 y JP-200 de Nippon Soda, cauchos de isopreno líquido epoxidado tales como KL-610, KL-613 y KL-630T de Kuraray; y poliisoprenos epoxidados tales como EPOXYPRENE 25 y EPOXYPRENE 50 de Sanyo Corporation. Otras resinas epoxi adecuadas incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y derivados de poliglicidilo de novolacs de fenol-formaldehído, estos últimos están disponibles comercialmente con los nombres comerciales EN 431, DEN 438 y DEN 439 de Dow Chemical Company. Los análogos de cresol también están disponibles comercialmente ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba Specialty Chemicals. SU-8 es un novolac epoxi de tipo bisfenol A disponible en Resolution. Obviamente, las resinas epoxi cicloalifáticas, tales como aquellas disponibles con el nombre comercial CYRACURE, y bisfenol hidrogenado y resinas epoxi de tipo bifenilo, según se indica, tales como aquellas disponibles con el nombre comercial EPALLOY, son adecuadas para el uso en este caso.

Las resinas epoxi cicloalifáticas contienen al menos un grupo cicloalifático y al menos un grupo oxirano, frecuentemente dos grupos oxirano. Las resinas epoxi cicloalifáticas incluyen 2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro-(3,4-epoxi)ciclohexano-m-dioxano, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, vinil ciclohexanodióxido, bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, exo-exo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, endo-exo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil)propano, 2,6-bis(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil-p-dioxano), 2,6-bis(2,3-epoxipropoxi)norborno, el éter diglicidílico del dímero de ácido linoleico, dióxido de limoneno, óxido de a-pineno, óxido de 3-vinilciclohexeno, dióxido de 3-vinilciclohexeno, poli(1,3-butadieno-acrilonitrilo) epoxidado, aceite de soja epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de lino epoxidado, 2,2-bis(3,4-epoxiciclohexil)propano, dióxido de dicitropentadieno, dióxido de triciclopentadieno, dióxido de tetraciclopentadieno, 1,2-epoxi-6-(2,3-epoxipropoxi)hexahidro-4,7-metanoindano, p-(2,3-epoxi)ciclopentilfenil-2,3-epoxipropiléter, 1-(2,3-epoxipropoxi)fenil-5,6-epoxihexahidro-4,7-metanoinciano, o-(2,3-epoxi)ciclopentilfenil-2,3-epoxipropil éter), 1,2-bis[5-(1,2-epoxi)-4,7-hexahidrometanoindanoxil]etano, éter glicidílico de ciclopentilfenilo, éter diglicidílico de ciclohexanodiol y hexahidroftalato de diglicidilo. Se pueden utilizar las resinas epoxi funcionales de siloxano tales como 1,3-bis(3,4-epoxiciclohexil-2-etil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano y otros siloxanos funcionales lineales/cíclicos tales como aquellos divulgados en la Patente de Estados Unidos n.º 7.777.064. En realizaciones particulares, las resinas epoxi cicloalifáticas son 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y 3,4-epox-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato. Otros ejemplos de epoxis cicloalifáticos adecuados para el uso en este caso incluyen aquellos divulgados y descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6.429.281 (Dershem).

Y por supuesto combinaciones de las resinas epoxi también son deseables para el uso en este caso.

El monómero de episulfuro puede ser simplemente una versión del anillo de tres elementos que contiene azufre completa o parcial del monómero epoxi de base.

Los monómeros de oxetano se pueden elegir de



Los oxetanos marcados A-C están disponibles en Toa Gsei Co., Ltd., Japón.

- 5 El monómero de éter vinílico se puede seleccionar de una multitud de materiales, tales como aquellos disponibles comercialmente con el nombre comercial VEctomer de Vertellus Performance Materials Inc., Greensboro, NC. Ejemplos incluyen VEctomer éter vinílico 4010 [Bis-(4-viniloxibutil) isoftalato], VEctomer éter vinílico 4060 [Bis(4-viniloxibutil) adipato], y VEctomer éter vinílico 5015 [Tris(4-viniloxibutil)trimelitato].
- 10 El monómero epoxi, episulfuro, oxetano y/o éter vinílico puede ser uno que está funcionalizado con uno o más grupos alcoxi-silanos. Ejemplos de dichos materiales incluyen aquellos disponibles comercialmente de Gelest Inc., Morrisville, PA.

15 Como se ha tratado anteriormente, los aditivos se pueden incluir en cada o en ambas de Parte A o Parte B de la composición para influenciar en una variedad de propiedades de rendimiento.

20 Las cargas contempladas para uso opcional incluyen, por ejemplo, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio, diamante, grafito, óxido de berilio, magnesia, sílices, tales como sílice pirógena o sílice fundida, alúmina, polímeros de hidrocarburo perfluorados (es decir, TEFLON), polímeros termoplásticos, elastómeros termoplásticos, mica, polvo de vidrio. Preferentemente, el tamaño de partícula de estas cargas será de aproximadamente 20 micrómetros o menos.

25 En lo que se refiere a las sílices, la sílice puede tener un diámetro de partícula medio sobre el tamaño de la nanopartícula; es decir, tener un diámetro de partícula medio del orden de 10-9 metros. Las nanopartículas de sílice se pueden predispersar en resinas epoxi, y se pueden seleccionar de aquellas disponibles con el nombre comercial NANOPOX, de Nanoresins, Alemania. NANOPOX es un nombre comercial para una familia de productos de resinas

epoxi reforzadas con nanopartículas de sílice que presentan una combinación notable de las propiedades del material, La fase de sílice consiste en nanoesferas de SiO₂ sintéticas modificadas en la superficie con un diámetro inferior a 50 nm y una distribución de tamaño de partícula extremadamente estrecha. Las nanoesferas de SiO₂ son dispersiones sin aglomerados en la matriz de la resina epoxi que resultan en una viscosidad baja para resinas que contienen hasta el 50 % en peso de sílice.

Un ejemplo disponible comercialmente de los productos NANOPOX particularmente deseables para el uso en este caso incluye NANOPOX A610 (una dispersión del 40 por ciento en peso en una matriz de resina epoxi cicloalifática). Se considera que los productos NANOPOX tienen un tamaño de partícula de 5 nm a 80 nm, aunque el fabricante indica menos de 50 nm.

El componente de sílice debería estar presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 60 por ciento en peso, tal como del 3 al 30 por ciento en peso, de manera deseable aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los flexibilizantes (también denominados plastificantes) contemplados para el uso incluyen polialcanos o polisiloxanos ramificados que pueden disminuir la T_g de la composición. Dichos flexibilizantes incluyen, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, politioles, polisulfuros y similares. Si se usan, los flexibilizantes normalmente están presentes en el intervalo de 0,5 por ciento en peso hasta 30 por ciento en peso de la composición.

Los flexibilizantes pueden ser también reactivos; es decir, se pueden funcionalizar de tal manera que reaccionen en el producto de la reacción curado. En tales casos, se pueden usar las resinas funcionalizadas con hidroxilo, ya que tienden a correaccionar con componentes catiónicamente curables, tales como resinas epoxi, y usadas de esta manera pueden modificar las propiedades mecánicas de los productos curados.

Por ejemplo, los dioles de poliéster alifáticos funcionalizados con hidroxilo proporcionan flexibilidad mejorada a la composición curada. Un ejemplo disponible comercialmente del diol es K-FLEX A307, que pertenece a King Industries. K-FLEX A307 ha sido indicado por el fabricante que es un diol de poliéster de baja viscosidad, 100 % sólido, lineal, saturado, alifático con grupos hidroxilo primarios. K-FLEX A307 se promociona por haber sido diseñado como modificador de la flexibilidad para sistemas acrílicos/isocianatos y acrílicos/melamina. Las aplicaciones comerciales se promocionan como OEM (por sus siglas en inglés Fabricante de Equipos Originales) automotriz, reacabados automotores, revestimientos aeroespaciales, de mantenimiento industrial y de plásticos.

Otros incluyen PolyTHF 650/1400/2000/2900 (vendidos con el nombre comercial TERATHANE), dioles y trioles de policaprolactona (Aldrich), dioles de polidimetilsiloxano-policaprolactona (tales como WAX 350 OH D de Wacker), K-PURE CDR-3441, CDR-3319 (King Industry), polibutadienos primarios o secundarios terminados con hidroxilo/polibutadienos hidrogenados (Cray Valley, tales como materiales PolyBd/Krasol) y aceites de ricino hidrogenados, tales como THIXCIN R, THIXCIN E (Elementis Specialties), y la serie POLYCIN (Vertellus Specialties Inc.).

Los agentes endurecedores contemplados para el uso particularmente en la Parte A de la composición incluyen polímeros elastoméricos seleccionados entre copolímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo, tales como cauchos acrílicos; uretanos de poliéster; acetatos de vinilo-etileno; cauchos fluorados; polímeros de acrilonitrilo-isopreno; polietilenos clorosulfonados; y homopolímeros de acetato de vinilo se encontraron particularmente útiles. Véase la patente de Estados Unidos n.º 4.440.910 (O'Connor)). Los polímeros elastoméricos se describen en la patente '910 sea como homopolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico; copolímeros de otro monómero polimerizable, tal como alquenos inferiores, con un éster alquílico o alcoxi de ácido acrílico; y copolímeros de ésteres alquílicos o alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados que se pueden copolimerizar con los ésteres alquílicos y alcoxi de ácido acrílico incluyen dienos, compuestos insaturados que contienen halógeno reactivo y otros monómeros acrílicos tales como acrilamidas.

Por ejemplo, un grupo de dichos polímeros elastoméricos son los copolímeros de acrilato de metilo y etileno, fabricados por DuPont, con el nombre de VAMAC, tales como VAMAC N123 y VAMAC B-124. VAMAC N123 y VAMAC B-124 se indican por DuPont por ser una mezcla madre de etileno/elastómero acrílico. El material de DuPont VAMAC G es un copolímero similar, pero no contiene cargas para proporcionar color o estabilizadores. El caucho de VAMAC VCS parece ser el caucho de base, a partir del cual se componen los elementos restantes de la línea del producto VAMAC. VAMAC VCS (conocido también como VAMAC MR) es un producto de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, que una vez formado está libre de auxiliares de procesamiento tales como los agentes de liberación octadecil amina, los ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico y antioxidantes, tales como difenil amina sustituida.

Recientemente, DuPont ha proporcionado al mercado con la denominación registrada VAMAC VMX 1012 y VCD 6200, que son cauchos hechos a partir de etileno y acrilato de metilo. Se considera que el caucho VAMAC VMX 1012 posee poco o nada de ácido carboxílico en la cadena principal polimérica. Como el caucho VAMAC VCS, los cauchos VAMAC VMX 1012 y VCD 6200 están sustancialmente libres de auxiliares de procesamiento tales como los

agentes de liberación octadecil amina, los ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico y antioxidantes, tales como difenil amina sustituida, indicada anteriormente. Todos estos polímeros elastoméricos de VAMAC son útiles en este caso.

- 5 Además, los copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo [véase la Patente de Estados Unidos n.º 4.102.945 (Gleave)] y los copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo [véase la Patente de Estados Unidos n.º 4.444.933 (Columbus)] se pueden incluir en la Parte A de la composición. Por supuesto.

10 Los copolímeros de polietileno y acetato de polivinilo, disponibles comercialmente con el nombre comercial LEVAMELT por LANXESS Limited, son útiles.

15 Una gama de agentes de LEVAMELT está disponible e incluye por ejemplo, LEVAMELT 400, LEVAMELT 600 y LEVAMELT 900. Los productos de LEVAMELT difieren en la cantidad de acetato de vinilo presente. Por ejemplo, LEVAMELT 400 comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende 40 % en peso de acetato de vinilo. Los productos de la marca LEVAMELT se suministran en forma granular. Los gránulos son prácticamente incoloros y espolvoreados con sílice y talco. Los productos de la marca LEVAMELT consisten en unidades de metileno que forman una cadena principal saturada con grupos acetato colgantes. La presencia de una cadena principal completamente saturada es una indicación de que LEVAMELT es un polímero particularmente estable. No contiene ningún enlace doble reactivo que provoque que los cauchos convencionales sean propensos a las reacciones de envejecimiento, ozono y luz UV. Se indica que la cadena principal saturada lo hace más robusto.

20 Curiosamente, dependiendo de la proporción de polietileno/polivinilacetato, las solubilidades de estos elastómeros de LEVAMELT cambian en diferentes monómeros y también la capacidad de endurecerse cambia como resultado de la solubilidad.

25 Los elastómeros de LEVAMELT están disponibles en forma granulada y son más fáciles de formular que otros agentes endurecedores elastoméricos.

30 Las resinas de revestimiento de superficies de la marca VINNOL disponibles comercialmente en Wacker Chemie AG, Munich, Alemania, representan una amplia gama de copolímeros y terpolímeros derivados de cloruro de vinilo que se promocionan para el uso en aplicaciones industriales diferentes. Los constituyentes principales de estos polímeros son diferentes composiciones de cloruro de vinilo y acetato de vinilo. Los terpolímeros del producto de la línea VINNOL contienen adicionalmente grupos carboxilo o hidroxilo. También se pueden usar estos copolímeros y terpolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo.

35 Las resinas de revestimiento de superficie VINNOL con grupos carboxilo son terpolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácidos dicarboxílicos, variando en términos de su composición molar y grado y proceso de polimerización. Estos terpolímeros se indican por mostrar una adhesión excelente, particularmente sobre sustratos metálicos.

40 Las resinas de revestimiento de superficie VINNOL con grupos hidroxilo son copolímeros y terpolímeros de cloruro de vinilo, hidroxiacrilato y dicarboxilato, variando en términos de su composición y grado de polimerización.

45 Las resinas de revestimiento de superficie VINNOL sin grupos funcionales son copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo de composición molar variable y grado de polimerización.

50 Las partículas de caucho, especialmente las partículas de caucho que tienen un tamaño de partícula promedio relativamente pequeño (por ejemplo, inferior a 500 nm o inferior a 200 nm), se pueden incluir también, particularmente en la Parte B de la composición. Las partículas de caucho pueden o no tener una cubierta común de las estructuras conocidas de tipo núcleo-cubierta (core-shell).

55 En el caso de partículas de caucho que tienen una estructura de tipo núcleo-cubierta, estas partículas tienen generalmente un núcleo constituido por un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, por ejemplo, inferior a -30 °C) rodeado por una cubierta constituida por un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a las temperaturas ambientales, por ejemplo, superior a 50 °C).

60 Por ejemplo, el núcleo puede estar constituido por un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o similares) mientras que la cubierta puede estar constituida por un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos insaturados y anhídridos (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas, que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente elevada. Otros polímeros de caucho pueden ser también adecuados para el uso para el núcleo, incluyendo polibutilacrilato o elastómero de polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, particularmente, polidimetilsiloxano reticulado).

La partícula de caucho puede estar constituida por más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material de caucho puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material de caucho diferente o el núcleo de caucho puede estar rodeado por dos cubiertas de composición diferente o la partícula de caucho puede tener la estructura de núcleo blando, cubierta dura, cubierta blanda, cubierta dura). En una realización de la invención, las partículas de caucho usadas están constituidas por un núcleo y al menos dos cubiertas concéntricas que tienen diferentes composiciones y/o propiedades químicas. Sea el núcleo o sea tanto el núcleo como la cubierta pueden ser reticulados (por ejemplo, iónicamente o covalentemente). La cubierta puede injertarse sobre el núcleo. El polímero que comprende la cubierta puede llevar uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi) que son capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención.

Normalmente, el núcleo comprenderá del 50 al 95 por ciento en peso de las partículas de caucho mientras que la cubierta comprenderá del 5 al 50 por ciento en peso de las partículas de caucho.

Preferentemente, las partículas de caucho son de tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio puede ser desde 0,03 a 2 micrómetros o desde 0,05 a 1 micrómetro. Las partículas de caucho pueden tener un diámetro promedio inferior a 500 nm, tal como inferior a 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho núcleo-cubierta pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo de 25 a 200 nm.

Los métodos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-cubierta son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 4.419.496, 4.778.851, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142 y 6.180.693.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cubierta se pueden preparar como una mezcla madre en la que las partículas de caucho se dispersan en una o más resinas epoxi tales como un éter diglicidílico de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho típicamente se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas.

Tales dispersiones o emulsiones se combinan con la resina epoxi deseada o mezcla de resinas epoxi y se elimina el agua y otras sustancias volátiles mediante destilación o similar. Un método de preparación de estas mezclas madres se describe en más detalle en la publicación de patente internacional N.º WO 2004/108825. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de caucho se puede poner en contacto con un medio orgánico que tenga solubilidad parcial en agua y después con otro medio orgánico que tenga solubilidad parcial en agua menor que el primer medio orgánico para separar el agua y para proporcionar una dispersión de las partículas de caucho en el segundo medio orgánico. Esta dispersión se puede mezclar después con la(s) resina(s) epoxi deseada(s) y se pueden eliminar las sustancias volátiles mediante destilación para proporcionar la mezcla madre.

Las dispersiones particularmente adecuadas de partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-cubierta en una matriz de resina epoxi están disponibles en Kaneka Corporation.

Por ejemplo, el núcleo puede estar formado predominantemente de materias primas de polibutadieno, poliacrilato, mezcla de polibutadieno/acrilonitrilo, polioles y/o polisiloxanos o otros monómeros cualesquiera que producen una temperatura de transición vítrea baja. Las cubiertas exteriores pueden estar formadas predominantemente de materias primas de polimetilmetacrilato, poliestireno o cloruro de polivinilo u otros monómeros cualesquiera que producen una temperatura de transición vítrea superior.

Los cauchos de núcleo-cubierta pueden tener un tamaño de partícula en el intervalo de 0,07 a 10 μm , tal como de 0,1 a 5 μm .

El caucho de núcleo-cubierta obtenido de esta manera se puede dispersar en una matriz de resina termoestable, tal como una matriz epoxi o una matriz fenólica. Ejemplos de matrices epoxi incluyen los éteres diglicidílicos de bisfenol A, F o S, o bifenol, epoxis novolac y epoxis cicloalifáticos. Ejemplos de resinas fenólicas incluyen fenóxidos basados en bisfenol-A. El material de la matriz es normalmente líquido a temperatura ambiente.

La dispersión del caucho de núcleo-cubierta puede estar presente en una cantidad en el intervalo del 5 al 50 % en peso, siendo deseable del 15 al 25 % en peso basándose en las consideraciones de viscosidad.

Cuando se usan, estos cauchos de núcleo-cubierta permiten que se produzca el endurecimiento en la composición y frecuentemente de una manera predecible -- en términos de neutralidad de la temperatura hacia el curado -- debido a la dispersión uniforme sustancial, lo que se observa normalmente en los cauchos de núcleo-cubierta al ofrecerse para la venta comercialmente.

Muchas estructuras de caucho de núcleo-cubierta disponibles en Kaneka, tales como aquellas disponibles con el nombre comercial KANEACE, se considera que tienen un núcleo formado a partir de un copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, donde el butadieno es el componente primario en las partículas separadas por fases, dispersadas en resinas epoxi. Otras mezclas madre disponibles comercialmente de partículas de caucho núcleo-cubierta dispersadas en resinas epoxi incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión del 30 por ciento en peso de partículas de núcleo-cubierta en una resina epoxi aromática basada en éter diglicidílico de bisfenol A; las partículas

de núcleo-cubierta tienen un diámetro promedio de aprox. 100 nm y contienen un núcleo elastomérico de silicona reticulado sobre el cual se ha injertado el copolímero de acrilato epoxi-funcional); el núcleo elastomérico de silicona representa el 65 por ciento en peso de la partícula núcleo-cubierta), disponible en Wacker Chemie GmbH.

- 5 En el caso de aquellas partículas de caucho que no tienen dicha cubierta, las partículas de caucho se pueden basar en el núcleo de dichas estructuras.

10 Preferentemente, las partículas de caucho son de tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio puede ser de 0,03 a 2 μ o de 0,05 a 1 μ . En determinadas realizaciones de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio inferior a 500 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula promedio es inferior a 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo desde 25 hasta 200 nm o desde 50 hasta 150 nm.

15 Las partículas de caucho generalmente están constituidas por un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, por ejemplo, inferior a -30 °C). Por ejemplo, las partículas de caucho pueden estar constituidas por un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos) y polisiloxanos. Las partículas de caucho pueden contener grupos funcionales tales como grupos carboxilato, grupos hidroxilo y pueden tener una estructura de copolímeros aleatorios o copolímeros de bloques lineales, ramificados y reticulados.

20 Por ejemplo, las partículas de caucho pueden estar formadas predominantemente a partir de materias primas de dienos tales como butadieno, (met)acrilatos, nitrilos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, y/u otros monómeros cualesquiera que cuando se polimerizan o copolimerizan producen un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea baja.

25 Las partículas de caucho se pueden usar en una forma seca o se pueden dispersar en una matriz, tal como se ha indicado anteriormente.

30 Normalmente, la composición puede contener desde el 5 hasta el 35 por ciento en peso (en una realización, desde el 15 hasta el 30 por ciento en peso) de partículas de caucho.

35 Las combinaciones de diferentes partículas de caucho se pueden usar de manera ventajosa en la presente invención. Las partículas de caucho pueden diferir, por ejemplo, en tamaño de partícula, las temperaturas de transición vítrea de sus materiales respectivos, ya sea, hasta qué extensión o mediante cuáles materiales están funcionalizados, y si y de qué manera están tratadas sus superficies.

40 Una porción de las partículas de caucho se puede proporcionar en la forma de una mezcla madre en la que las partículas se dispersan de manera estable en una matriz de resina epoxi y otra porción se puede suministrar a la composición de adhesivo en forma de polvo seco (es decir, sin ninguna resina epoxi ni otro material de la matriz). Por ejemplo, la composición de adhesivo se puede preparar usando tanto un primer tipo de partículas de caucho en forma de polvo seco teniendo un diámetro de partícula promedio desde 0,1 hasta 0,5 μ como un segundo tipo de partículas de caucho dispersadas de manera estable en una matriz de éter diglicídico de bisfenol A líquido a una concentración desde el 5 hasta el 50 por ciento en peso teniendo un diámetro de partícula promedio desde 25 hasta 200 nm. La proporción en peso del primer tipo:segundo tipo de partículas de caucho puede ser desde 1,5:1 hasta 0,3:1, por ejemplo.

45 La composición química de las partículas de caucho pueden ser esencialmente uniformes en cada partícula. Sin embargo, la superficie exterior de la partícula puede ser modificada mediante la reacción con un agente de acoplamiento, un agente de oxidación de manera que aumenta la capacidad de dispersar las partículas de caucho en la composición de adhesivo (por ejemplo, reducir la aglomeración de las partículas de caucho, reducir la tendencia de las partículas de caucho a asentarse fuera de la composición de adhesivo). La modificación de la superficie de las partículas de caucho puede también aumentar la adhesión de la matriz de la resina epoxi a las partículas de caucho cuando se cura el adhesivo. Las partículas de caucho pueden alternativamente ser irradiadas para cambiar la extensión de la reticulación del(los) polímero(s) que constituyen las partículas de caucho en diferentes regiones de la partícula. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden ser tratadas con radiación gamma de tal manera que el caucho se reticula más cerca de la superficie de la partícula que en el centro de la partícula.

50 Las partículas de caucho que son adecuadas para el uso en la presente invención están disponibles de fuentes comerciales. Por ejemplo, se pueden usar partículas de caucho suministradas por Eliokem, Inc., tales como NEP R0401 y NEP R401S (ambos basados en el copolímero de acrilonitrilo/butadieno); NEP R0501 (basado en el copolímero de acrilonitrilo/butadieno carboxilado); CAS No. 9010-81-5); NEP R0601A (basado en polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo; CAS No. 70131-67-8); y NEP R0701 y NEP 0701S (basados en el copolímero de butadieno/estireno/2-vinilpiridina); CAS No. 25053-48-9). También aquellos disponibles con el nombre comercial PARALOID, tales como PARALOID 2314, PARALOID 2300, y PARALOID 2600, de Dow Chemical Co., Philadelphia,

65

PA, y aquellos disponibles con el nombre comercial STAPHYLOID, tal como STAPHYLOID AC-3832, de Ganz Chemical Co., Ltd., Osaka, Japón.

Las partículas de caucho que se han tratado con gas reactivo u otro reactivo para modificar las superficies exteriores de las partículas creando, por ejemplo, grupos polares (por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico) sobre la superficie de las partículas, son también adecuadas para el uso en la presente invención. Los gases reactivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, ozono, Cl₂, F₂, O₂, SO₃ y gases oxidativos. Los métodos de las partículas de caucho que modifican la superficie usando dichos reactivos se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 5.382.635; 5.506.283; 5.693.714; y 5.969.053. Las partículas de caucho modificadas en la superficie adecuadas están también disponibles de fuentes comerciales, tales como los cauchos vendidos con el nombre comercial VISTAMER por Exousia Corporation.

En los lugares donde las partículas de caucho se proporcionan inicialmente en forma seca, puede ser ventajoso asegurar que dichas partículas están bien dispersadas en la composición de adhesivo antes de curar la composición de adhesivo. Es decir, los aglomerados de las partículas de caucho se rompen preferentemente para proporcionar partículas de caucho individuales aisladas, lo que se puede llevar a cabo mediante una mezcla profunda y completa de las partículas de caucho con otros componentes de la composición de adhesivo. Por ejemplo, las partículas de caucho secas se pueden mezclar con resina epoxi y molida o fundida compuesta durante un periodo de tiempo eficaz para dispersar esencial y completamente las partículas de caucho y romper cualquier aglomeración de las partículas de caucho.

Además, Nanoresins ofrece comercialmente productos con el nombre comercial ALBIDUR (resinas epoxi que contienen partículas de caucho de silicona de núcleo-cubierta; tales como EP 2240, EP2240A, EP 5340); ALBIFLEX (resinas de copolímero de bloques de siloxano-epoxi); y ALBIPOX (resinas epoxi que contienen aductos de caucho de nitrilo butadieno-epoxi).

Los espesantes o modificadores de la viscosidad también son útiles. Los materiales útiles en este aspecto incluyen resinas de polivinil butiral vendidas con el nombre comercial MOWITAL (Kuraray Ltd) tales como Mowital B30T, B60T, B20H, B30H, B45H, B60H, B30HH y B60HH.

Otros aditivos se pueden incluir también en la Parte A de la composición. Por ejemplo, ácido fosfórico se puede incluir en la Parte A de la composición. Cuando se incluyen a niveles en el intervalo de 50 ppm a 1.000 ppm, tal como 100 a 500 ppm, y se aplican al menos a un sustrato de aluminio para unirse en un conjunto unido, se puede observar una mejor resistencia y retención de la resistencia. Más específicamente, la humedad, el envejecimiento por calor y el ensayo de inmersión en disolvente muestran que la adición de ácido fosfórico a los sistemas adhesivos de dos partes de cianoacrilato/catiónicamente curables, puede conducir a mejoras dramáticas del adhesivo con propiedades excelentes sobre metales y plásticos, en particular, sobre la durabilidad del aluminio.

En la práctica, cada una de la Parte A y Parte B de las composiciones se alojan en recipientes de contención separados en un dispositivo antes de usar, en el que durante el uso las dos partes se expresan a partir de los recipientes, se mezclan y aplican sobre una superficie de sustrato. Los recipientes pueden ser cámaras de un cartucho de doble cámara, en los que las partes separadas se avanzan a través de las cámaras mediante émbolos a través de un orificio (que puede ser uno común o uno adyacente) y después a través de una boquilla de dispensación de mezcla. O bien, los recipientes pueden ser coaxiales o bolsas paralelas, que se pueden cortar rasgar y sus contenidos pueden ser mezclados y aplicados sobre una superficie del sustrato.

Se apreciará la invención más rápidamente mediante una revisión de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

La referencia a CA o cianoacrilato en los Ejemplos se refiere a etil-2-cianoacrilato, a menos que se indique de otro modo.

Con referencia a la Tabla 1, se exponen cuatro tipos diferentes de sistemas adhesivos, dos siendo sistemas de una parte y dos siendo sistemas de dos partes, estando provista una lista de los constituyentes generales de cada uno. En cuanto al sistema adhesivo del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes, se prepararon dos versiones: una en la que eterato trifluoruro de boro -- un estabilizador aniónico en LOCTITE 401 sirvió como catalizador catiónico y una segunda en la que tetrafluorborato de litio sirvió como catalizador catiónico. Estas versiones se denominarán I y II en la Tabla 2.

Tabla 1

CA *	1K Epoxi ^{++ *}	2K Epoxi ^{+++ *}		2K Híbrido de Epoxi-CA ^{**}	
		Parte A	Parte B	Parte A	Parte B
LOCTITE 401 ⁺	DER 331	DER 331	Mercaptano	LOCTITE 401	Epoxi cicloalifático
	CARDURA E10	--	--	Catalizador catiónico	--
	AEROSIL R202	--	--	--	--
	AJICURE PN 23	--	--	--	--

⁺ LOCTITE 401, 60-100 % ECA, 5-10 % de espesante, como se indica en una ficha de datos de seguridad ("MSDS" siglas en inglés de material safety data sheet) para el producto
⁺⁺ Basado en LOCTITE 3621, 10-30 % de polímero de fenilo con formaldehído, éter glicídico, 10-30 % de resina de epiclorhidrina-4,4'-isopropilideno difenol, 10-30 % de aducto de amina, 10-30 % de neodecanoato de 2,3-epoxipropilo, 5-10 % de sílice pirógena tratada, como se indica en una MSDS para el producto
⁺⁺⁺ PATTEX 5 Minute Pro Epoxy, una resina epoxi de epiclorhidrina-bisfenol-A que contiene epoxi de dos partes, como se indica en el paquete del producto
* ejemplos comparativos
** ejemplo de acuerdo con la invención

5 Con referencia a la Tabla 2, cada uno de los cuatro sistemas adhesivos expuestos en la Tabla 1 se aplicó al sustrato indicado que se acopló de una manera descentrada y superpuesta con el sistema adhesivo dispuesto entre los sustratos en la porción descentrada y superpuesta, y se dejó curar durante 24 horas a temperatura ambiente. Se observó y se registró la resistencia al cizallamiento de solapamiento.

Tabla 2

Sistema adhesivo	Resistencia al cizallamiento de solapamiento en Sustrato Indicado/24 Horas a TA [Nmm ²]					
	GBMS	A1	PVC	PMMA	ABS	PC
CA*	18,19	7,20	5,33	6,75	9,20	9,14
1K Epoxi*	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado
2K Epoxi*	20,06	9,72	1,62	0,70	1,37	2,76
2K CA-Epoxi Híbrido I ^{**}	14,69	16,10	6,73	8,76	10,06	5,9
2K CA-Epoxi Híbrido II ^{**}	22,5	9,4	9,5 SF*	11,8 SF*	12,2 SF*	11,2

*SF = fallo del sustrato

10 Tabla 2 ilustra propiedades físicas deseables (tal como en términos de resistencia al cizallamiento de solapamiento) a través de una variedad de sustratos para la realización del sistema adhesivo del híbrido de epoxi-cianoacrilato del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes, en comparación con los otros sistemas adhesivos identificados. El sistema adhesivo epoxi de una parte se basa en un agente curativo epoxi latente y como tal requiere la aplicación de calor para que tenga lugar el curado. Estos adhesivos epoxi de una parte no curan a temperatura ambiente. El cianoacrilato y los sistemas adhesivos epoxi de dos partes se conocen bien por realizar el curado a temperatura ambiente.

15 Los cianoacrilatos se conocen bien por su capacidad para unirse rápidamente a temperatura ambiente a una amplia gama de sustratos, tales como metales y plásticos. Los productos epoxi de dos partes también se unen a metales muy bien a temperatura ambiente, pero su capacidad para unirse a sustratos plásticos no se corresponde con la de los cianoacrilatos. Los adhesivos epoxi de dos partes por otro lado se conocen por su excelente durabilidad en sustratos de metal cuando se someten a condiciones medioambientales severas tales como temperatura elevada o temperatura elevada más humedad elevada. En dichas condiciones los cianoacrilatos no tienen un buen rendimiento, particularmente cuando se compara con productos epoxi de dos partes. Tal como se muestra en los Ejemplos, la realización del sistema adhesivo del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes se cura a temperatura ambiente en una gama de sustratos de metal o de plástico, aunque exhibe durabilidad extrema en condiciones medioambientales severas.

20 Con referencia a la Tabla 3, tres de los cuatro sistemas adhesivos expuestos en la Tabla 1 se aplicaron a los sustratos de metal indicados los cuales se acoplaron de una manera descentrada, superpuesta y se curaron a temperatura ambiente. (El cuarto --un epoxi de una parte-- se conoce por no curar a temperatura ambiente, y por lo tanto no se sometió a ensayo de durabilidad en este caso). Los conjuntos curados se expusieron a las condiciones indicadas. La resistencia al cizallamiento de solapamiento se observó y registró para cada uno de ellos.

35

Tabla 3

Ensayo de durabilidad			
Sistema adhesivo	Sustrato	Condiciones	
		1 Semana a 150 °C	1 Semana a 65 °C/95 % RH
CA*	GBMS	0	8,43
	A1	0	0
2K Epoxi*	GBMS	30,0	5,65
	A1	4,05	0,92
2K Híbrido de Epoxi-CA**	GBMS	17,46	21,21
	A1	9,31	2,6

La Tabla 3 ilustra las propiedades físicas deseables (tal como en términos de ensayo de durabilidad, particularmente a una elevación modesta de la temperatura y condiciones de humedad elevada) a través de dos sustratos de metal para la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes, en comparación con los otros sistemas adhesivos identificados, particularmente los cianoacrilatos se conocen por tener poca durabilidad térmica y humedad y se ha observado que los adhesivos epoxi de dos partes tienen poco rendimiento en condiciones de envejecimiento húmedo, aunque excelente rendimiento de envejecimiento por calor. La formulación del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes demuestra una durabilidad mejorada relativa al cianoacrilato, mientras que muestra también un enlace mejorado a través de una variedad de tipos de sustratos y un rendimiento mejorado de envejecimiento por humedad relativo al epoxi de dos partes.

Para demostrar adicionalmente la capacidad de enlace a sustratos múltiples la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato y con referencia a la Tabla 4, los distintos sistemas adhesivos enumerados se mezclaron y aplicaron a los sustratos indicados y se curaron a temperatura ambiente durante 24, 48, 72 o 168 horas. Tal como se observa, cuatro sistemas adhesivos epoxi de dos partes se evalúan y se comparan con un cianoacrilato y un sistema adhesivo del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes. Las mediciones de la resistencia al cizallamiento de solapamiento se observaron y registraron. La Tabla 4 ilustra los beneficios del sistema adhesivo del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes sobre un epoxi de dos partes en el que ofrece adhesión a una gama más amplia de sustratos, en particular aquellos de plástico. La Tabla 4 también demuestra que la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato tiene adhesión similar a un cianoacrilato sobre los distintos sustratos, pero como se muestra, la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes tiene durabilidad superior en comparación con un cianoacrilato.

Tabla 4

Sistema adhesivo		Programa de curado (horas) a TA	Resistencia al cizallamiento de solapamiento en sustrato indicado [Nmm ²]					
Tipo	Nombre		GBMS	AI	PVC	ABS	PC	PMMA
CA*	LOCTITE 454 ⁺	24	20,68	3,75	7,87	8,04	7,85	-
2K Epoxi*	ARALDITE FUSION Power Adhesive ⁺⁺	72	17,28	10,39	3,35	1,34	3,69	-
	ARALDITE 2011 ⁺⁺⁺	72	21,78	18,23	5,12	0,77	9,64	-
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy [^]	72	20,06	6,23	2,16	1,66	2,97	0,71
	HYSOL 3430*	168	24,52	18,09	4,85	3,33	4,32	-
	DP-100**	168	21,65	6,96	1,85	4,03	3,58	-
	DP-105***	168	22,03	9,18	2,97	1,46	0,62	-
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	72	20,40	9,03	8,41	6,60	6,17	4,93

Sistema adhesivo		Programa de curado (horas) a TA	Resistencia al cizallamiento de solapamiento en sustrato indicado [Nmm ²]					
Tipo	Nombre		GBMS	Al	PVC	ABS	PC	PMMA
+ Como se indica en una MSDS, ECA, 60-100 %, sílice pirógena tratada, 5-10 % ++ Como se indica en la ficha del paquete del producto, la resina epoxi de epiclohidrina-bisfenol A; resina epoxi de bisfenol F; mezcla de polimercaptanos; y alquilaminofenol, amino éteres. *** Como se indica en la MSDS del fabricante, ^ Como se indica en la ficha del paquete del producto, resina epoxi de epiclohidrina-bisfenol A * Como se indica en una MSDS del fabricante, resina epóxida-bisfenol A, 30-40 %, polímero de fenol con éter glicídico-formaldehído, 30-40 %, polímero de éter diglicídico-bisfenol A, 20-40 % en Parte A y 2,2'-[1,2-etanodiilbis (oxi)] bis(etanotiol), 10-20 %, N,N-dimetildipropiltriamina, 1-10 %, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanamina, 1-5 % en la Parte B ** Como se indica en la MSDS del fabricante, 3M, resina epoxi, 100 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 80-95 %, 2,4,6-trisdimetilamino(metil)fenol, 7-13 %, y bis[(dimetilamino)-N-metil]fenol, 0,1-0,5% en la Parte B *** Como se indica en la MSDS del fabricante, 3M, resina epoxi, 70-80 %, resina epoxi, 20-30 %, organosilano, 0,5-1,5 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 60-70 %, mezcla de poliamina-polimercaptano, 30-40 %, bis[(dimetilaminoetil)éter, 1-3 %, y 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 0,5-1,5 % en la Parte B								

5 Con referencia a la Tabla 5, se mezclaron los distintos sistemas adhesivos, según fuera apropiado, y se aplicó a sustratos de acero dulce granallado (GBMS por sus siglas en inglés) y se curó a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de temperatura elevada (en este caso, 150 °C) para los períodos de tiempo indicados para determinar la durabilidad térmica y la resistencia al calor. Las mediciones de envejecimiento por calor se observaron y se registraron a temperatura ambiente después del envejecimiento durante los periodos de tiempo indicados. Con respecto a LOCTITE 454, los datos presentados en este caso envejecimiento a 120 °C como datos a 150 °C no mostraron resistencia de la unión medible. Y con respecto a HYSOL 3430, los datos presentados en este caso son envejecimiento a 150 °C después de un curado a temperatura ambiente durante 7 días.

15 La Tabla 5 ilustra que la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes de la invención demuestra buenas propiedades de envejecimiento por calor cuando se envejece a 150 °C, mostrando un rendimiento similar al epoxi de dos partes disponible comercialmente.

Tabla 5

Sistema adhesivo		Tiempo/Semanas						
Tipo	Identidad	24 Horas iniciales	1	2	3	4	5	6
CA*	LOCTITE 454	20,68	-	-	4,15	-	-	-
2K Epoxi*	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	26,35	27,57	-	22,83	-
	ARALDITE 2011	21,78	-	-	-	-	-	21,17
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	30,00	-	28,03	-	-	23,20
	HYSOL 3430	22,27	28,72	-	34,9	-	-	32,62
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 3	20,83	17,46	-	13,78	-	19,64	21,66

20 Con referencia a la Tabla 6, se mezclaron los distintos sistemas adhesivos, según fuera apropiado, y se aplicó a sustratos de acero dulce granallado y se curó durante 24 horas a temperatura ambiente. Los conjuntos curados se sumergieron en agua mantenida a una temperatura de 60 °C durante los periodos de tiempo indicados. Se observaron y se registraron las mediciones de resistencia al cizallamiento de solapamiento (en Nmm²).

Tabla 6

Sistema adhesivo		Tiempo/Semanas						
Tipo	Identidad	24 Horas iniciales	1	2	3	4	5	6
CA*	LOCTITE 454	20,68	-	-	-	-	-	-
2K Epoxi*	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	26,35	27,57	-	22,83	-
	ARALDITE 2011	21,78	14,48	-	11,42	-	21,78	14,48
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	3,02	-	2,64	-	-	2,79

Sistema adhesivo		Tiempo/Semanas						
Tipo	Identidad	24 Horas iniciales	1	2	3	4	5	6
	HYSOL 3430	22,27		16,27	-	5,34	-	5,53
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	20,13	21,76	-	24,46	-	-	22,87

La Tabla 6 demuestra el beneficio de la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes en la que proporciona valores de resistencia al cizallamiento superiores relativos a los cianoacrilatos y ciertos adhesivos epoxi de dos partes, cuando los enlaces unidos se sumergen en agua y se envejecen a una temperatura de 60 °C.

Con referencia a la Tabla 7, los distintos sistemas adhesivos se aplicaron a sustratos de acero dulce granallado y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se evaluaron para la resistencia al cizallamiento de solapamiento a temperatura ambiente y se expusieron a, y se ensayaron a, condiciones de temperatura elevada (en este caso, 120 °C y 150 °C) para evaluar la resistencia en caliente.

Tabla 7

Sistema adhesivo		Propiedad física		
Tipo	Identidad	Resistencia al cizallamiento de solapamiento (Nmm ²) a TA	Resistencia en caliente (Nmm ²) a 120 °C	Resistencia en caliente (Nmm ²) a 150 °C
CA*	LOCTITE 454	20,68	12,1	0
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	22,01	8,5	5,4
	Muestra N.º 6	22,5	10,6	5,0
	Muestra N.º 7	18,6	10,5	5,1
2K Epoxi*	DP-100	21,65	0,5	0,8
	UNIBOND Repair 5 Min Epoxy*	15,92	1,77	0
	HYSOL 3430	22,27	1,9	1,8
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	1,39	0
	DEVCON 5 Minute Epoxy Gel**	22,5	1,9	1,2
	HYSOL E-00C1***	20,8	0,3	0,4
	ARALDITE 2015 ⁺	16,50	3,43	
	ARALDITE 2012 ⁺⁺	21,99	1,8	1,7
	HYSOL E-20HP ⁺⁺⁺	26,68	2,2	2,1
DP-110 [^]	21,85	1,9	1,8	

* Como se indica en la ficha del paquete del producto, resina epoxi de epiclorhidrina-bisfenol A

** Como se indica en la MSDS del fabricante, resina de éter diglicídilico-bisfenol A, 60-100 % en la Parte A y un material designado como "secreto registrado", 60-100 % en la Parte B

*** Como se indica en una MSDS, resina epoxi, 60-100 % en la Parte A y endurecedor de polimercaptano, 60-100 %, amina terciaria, 5-10 %, y amina alifática, 1-5 % en la Parte B

⁺ Como se indica en la MSDS del fabricante, 1,2-etanodiamina, N-(2-aminoetil)-dietilentriamina, 3-7 %, 1,2-etanodiamina, N,N'-bis(2-aminoetil)-trietilentetramina, 0,1-1 %, 1-piperazinaetanamina aminoetilpiperazina, 1-5 %, fenol, 4,4'-(1-metiletilideno)bis-, polímero con (clorometil)oxirano, aducto de amina terminado en dietilentriamina, 1-5 %, ácido pentanoico, caucho sintético 4,4"-azobis(4-ciano-, polímero con 1,3-butadieno, 1-piperazina etanamina y 2-propenenitrilo), 10-30 %, cuarzo, 0,1-1 %, oxirano, éter glicídilico de 2,2'[1,4-butanodiilbis(oximetileno)]bisbutanodiol, 3-7 %, fenol, polímero de éter diglicídilico de 4,4'-(1-metileno)bis-, polímero con (clorometil)oxirano bisfenol A, 30-60 %, ácido 2-propenoico, éster 2-[[[3-hidroxi-2,2-bis[[[(1-oxo-2-propenil)oxi]metil]propoxi]metil]-2-[[[(1-oxo-2-propenil)oxi]metil]-1,3-propanodilico], 1-5 % y fenol, resina epoxi de 4-(1,1-dimetiletil)-polímero con (clorometil)oxirano y 4,4'-(1-metilideno)bis[fenol] bisfenol A, 1-5 %

⁺⁺ Como se indica en la MSDS del fabricante, éter diglicídilico de butano diol, 3-7 %, resina de éter diglicídilico-bisfenol A, 60-100 %, y polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, 3-7 % en la Parte A y N'-(3 aminopropil)-N,N-dimetil-1,3-propano diamina, 1-5 %, acetato de n-butilo, 1-5 %, 1-(Dimetilaminoetil)-4-metilpiperazina, 1-5 %, polímero epoxi de mercaptano alifático, 60-100 %, y 1,2-bis(2-mercaptoetoxi)etano, 1-5 % en la Parte B

Sistema adhesivo		Propiedad física		
Tipo	Identidad	Resistencia al cizallamiento de solapamiento (Nmm ²) a TA	Resistencia en caliente (Nmm ²) a 120 °C	Resistencia en caliente (Nmm ²) a 150 °C
***Como se indica en una MSDS, resina de epíclorohidrina-4,4'-isopropilideno difenol, 60-100 % y ácido 2-propenoico, 2-metil-, metil éster, polímero, 10-30 % en Parte A ^ Como se indica en la MSDS del fabricante, resina epoxi, 60-100 %, polímero de metacrilato/butadieno/estireno, 10-30 %, terfenilo hidrogenado, 5-10 %, y polifenilos hidrogenados, <1,5 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 60-80%, resina de poliamida, 10-30 %, terfenilo hidrogenado, 5-10 %, resina epoxi, 1-5 %, polifenilos hidrogenados, 1-5 %, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol, 1-5 % y negro de carbón, 0,1-1 % en la Parte B				

5 La Tabla 7 indica que epoxis de dos partes demuestran un rendimiento de la resistencia en caliente leve. Más específicamente, a temperaturas de 120 °C y 150 °C, después del curado a temperatura ambiente durante 24 horas, los epoxis de dos partes no mostraron prácticamente ninguna resistencia en caliente. La realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes muestra excelentes valores de resistencia en caliente cuando se ensayó a 120 °C, mientras que también retenía buen rendimiento de la resistencia en caliente cuando se ensayó a 150 °C. LOCTITE 454 también presenta excelente rendimiento de la resistencia en caliente a 120 °C, pero no se observó ninguna resistencia en caliente medible a 150 °C.

10 En las siguientes tablas, se proporcionan ejemplos de la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónicamente/de cianoacrilato de dos partes, donde varían la naturaleza, identidad y/o cantidades de los constituyentes que forman la Parte A y la Parte B de las composiciones del sistema adhesivo.

15 La Tabla 8 a continuación muestra las Muestras N.º 1-7, en las que la identidad del componente elastomérico de la Parte A de la composición ha variado (por ejemplo, VAMAC MR, LEVAMELT 900 y VINNOL 40/60). La Parte B de la composición también ha variado, usando diferentes monómeros/diluyentes/flexibilizantes/partículas de núcleo-cubierta para mostrar diferente rendimiento en términos de adhesión a metales y plásticos, durabilidad térmica y resistencia a la humedad.

20

Tabla 8

Parte A								
Constituyentes	N.º de Muestra/Amt (% en peso)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Etil CA	86,45	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	73,0	89
VAMAC MR	10	-	-	-	-	-	-	-
LEVAMELT 900	-	10	10	10	10	10	-	10
VINNOL 40/60	-	-	-	-	-	-	20	-
BF3*(ppm)	25	25	25	25	25	25	40	55
MSA* (ppm)	500	20	20	20	20	20	20	40
LiTFB	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Parte B								
Constituyentes	N.º de Muestra/Amt (% en peso)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CYRACURE 6110	72	60	60	60	60	55	50	30
YL-7007 ⁺	-	-	-	-	-	-	-	30
K-FLEX A 307 ⁺⁺	10	20	10	10	10	10	10	20
VAMAC MR	10	-	-	-	-	-	-	-
POLYBD 600E*	-	20	20	20	20	15	30	20
BLENDX 360	-	-	10	-	-	10	-	-
DIANAL PB 204**	-	-	-	10	-	10	-	-
Difenil Metano	8	-	-	-	-	-	-	-

Parte B								
Constituyentes	N.º de Muestra/Amt (% en peso)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PARALOID 2314	-	-	-	-	10	-	10	-

* Añadido como una solución madre
 † Copolímero de acrilato de metilo y etileno y ácido acrílico
 †† Copolímero de etileno y acetato de vinilo en una proporción 90:10
 † Resina de episulfuro-bisfenol A hidrogenada de Japan Epoxy Resin
 †† Flexibilizante de poliéster diol disponible comercialmente en King Industrys, CT
 * Polibutadieno epoxidado disponible comercialmente en C1 y Valley, Beaumont, TX
 ** Resina acrílica termoplástica disponible comercialmente en I anial America,

Inc., Pasadena, TX

5 Con referencia a la Tabla 9, la Parte A y B de las composiciones se mezclaron entre sí en una proporción de mezcla 1:1 para formar las Muestras N.º 1-7. Las Muestras N.º 1-7 se evaluaron para determinar sus resistencias respectivas cuando se expusieron a los programas de curado indicados después de la aplicación sobre varios sustratos de metal y plástico, tal como acero dulce granallado, aluminio, policarbonato, ABS, PVC y PMMA. La Tabla 9 también muestra datos de adhesión comparativos para las Muestras N.º 1-7 en comparación con cianoacrilato y productos epoxi de dos partes.

10

Tabla 9

Sistema adhesivo		Programa de curado (horas)	Tipo de sustrato/Resistencia al cizallamiento y a la tracción					N/mm ²)
Tipo	Identidad		GBMS	Al	PC	ABS	PVC	
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 1	24	23,63	12,74	4,87	4,07	6,26	3,91
		72	26,91	14,96	4,39	6,21	6,35	5,39
	Muestra N.º 2	24	20,13	5,95	3,32	6,29	4,72	4,37
		72	26,58	6,72	5,11	8,87	SF*	4,93
	Muestra N.º 3	24	20,83	8,22	4,45	5,46	3,06	2,89
		72	22,63	12,45	6,10	SF*	SF*	4,23
	Muestra N.º 4	24	20,52	14,68	5,46	5,12	4,29	4,54
		72	20,42	13,41	3,56	8,08	SF*	4,88
	Muestra N.º 5	24	13,76	3,99	3,36	SF*	SF*	4,88
		72	18,75	6,18	5,0	6,46	SF*	4,64
Muestra N.º 6	24	16,89	11,27	4,97	5,26	3,06	4,39	
	72	19,78	10,35	3,65	5,58	3,16	3,57	
Muestra N.º 7	144	22,5	12,4	11,2	12,2	9,5	11,8	
Muestra N.º 8	72	16,19	4,26	3,03	-	2,12	-	
1K CA*	LOCTITE 454	144	22,33	5,25	6,89	8,04	5,44	6,13
2K Epoxi*	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	72	20,06	6,23	2,97	1,66	2,16	-
	ARALDITE FUSION	24	17,28	10,39	3,69	1,34	3,35	-
	DP-100	144	18,55	2,27	3,58	4,03	1,85	1,58
	DP-105	144	15,60	8,64	0,62	1,46	2,97	1,41
	HYSOL 3430	144	20,92	4,71	5,60	3,33	2,88	2,18
	UNIBOND Repair 5 Min Epoxy	144	21,86	5,21	4,38	2,09	1,74	2,09

*SF = fallo del sustrato

La Tabla 9 demuestra la adhesión superior en una gama de tipos de sustratos de metal y plástico de la realización de la composición del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes comparado con composiciones epoxi de dos partes. Véase también la FIG. 1.

15

Con referencia a la Tabla 10, la Parte A y Parte B de las composiciones de las Muestras N.º 2, 3, 4 y 6 se mezclaron entre sí y se aplicaron a sustratos de acero dulce granallado y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de temperatura elevada (en este caso, 150 °C) para los

períodos de tiempo indicados para determinar la durabilidad térmica y la resistencia al calor. Se observaron y se registraron las mediciones del envejecimiento por calor (resistencia al cizallamiento y a la tracción en diferentes intervalos de tiempo) y se compararon con los adhesivos cianoacrilato y 2K epoxi mostrados en la Tabla 10.

5 La Tabla 10 ilustra que la realización del híbrido de epoxi-cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable catiónico/de cianoacrilato de dos partes demuestra buenas propiedades de envejecimiento por calor cuando se envejece a 150 °C con un rendimiento similar a los productos epoxi de dos partes disponibles comercialmente. La Tabla 10 también demuestra la leve durabilidad térmica de los cianoacrilatos, incluso envejeciendo por calor LOCTITE 454 a 120 °C mejor que a 150 °C.

10

Tabla 10

Sistema adhesivo		Resistencia al cizallamiento y a la tracción (Nmm ²) después del envejecimiento a 150 °C				
		Tiempo/Semanas				
Tipo	Identidad	Inicial	1 semana	3 semanas	5 semanas	6 semanas
CA*	LOCTITE 454	20,68	7,33	4,15	-	-
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	20,13	13,71	12,42	11,81	12,57
	Muestra N.º 3	20,83	17,46	13,78	19,64	21,66
	Muestra N.º 4	20,52	15,16	13,38	11,9	16,06
	Muestra N.º 6	16,89	15,43	23,21	22,63	18,17
2K Epoxi*	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	26,35	27,57	22,83
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	30	28,03	26,87	23,2
	HYSOL 3430	22,27	28,72	34,9	33,13	32,62
	DP-100	21,65	23,54	22,86	24,53	25,44

Los datos presentados en la Tabla 10 se ilustran gráficamente en la FIG. 2.

15 Con referencia a la Tabla 11, la Parte A y Parte B de las composiciones de las Muestras N.º 2, 3 y 4 se mezclaron entre sí y se aplicaron a sustratos de acero dulce granallado y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de envejecimiento por calor y humedad (en este caso, 65 °C/95 % H.R.) para los periodos de tiempo indicados para determinar la resistencia al calor y a la humedad. Se observó y se registró el rendimiento del envejecimiento por calor y humedad, y se comparó con los productos epoxi de dos partes como se muestra en la Tabla 11.

20

Los datos presentados en la Tabla 11 y mostrados gráficamente en la FIG. 3 demuestran la resistencia a la humedad mejorada de las composiciones inventivas en comparación con los sistemas adhesivos epoxi de dos partes. No se presenta ningún dato para un sistema adhesivo de cianoacrilato debido a las bajas resistencias de unión conseguidas.

25

Tabla 11

Sistema adhesivo		Resistencia al cizallamiento y a la tracción		[Nmm ²] después del envejecimiento a 65 °C 195 % de HR		
Tipo	Identidad	Inicial	1 semana	3 semanas	5 semanas	6 semanas
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	20,13	20,35	21,49	22,48	22,49
	Muestra N.º 3	20,83	21,21	24,21	19,93	18,04
	Muestra N.º 4	20,52	19,48	23,04	24,4	18,4
2K Epoxi*	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	5,65	6,25	4,11	2,56
	HYSOL 3430	21,96	27,38	23,92	13,84	11,04

30 Con referencia a la Tabla 12, los sistemas adhesivos se aplicaron a GBMS y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se sumergieron en agua calentada a una temperatura de 60 °C durante los periodos de tiempo indicados para determinar la resistencia a la hidratación. Se registraron las mediciones de resistencia a la hidratación (en términos de resistencia al cizallamiento y a la tracción en diferentes intervalos de tiempo), y se compararon con los productos epoxi de dos partes tal como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12

Sistema adhesivo		Resistencia al cizallamiento y a la tracción [Nmm ²] después de la inmersión en agua a 60 °C				
Tipo	Identidad	Inicial	1 semana	3 semanas	5 semanas	6 semanas
2K Híbrido de Epoxi-CA**	Muestra N.º 2	20,13	21,76	24,46	23,67	22,87
2K Epoxi*	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	27,57	22,83	21,3
	PATTEX 5 Minute Pro Epoxy	20,06	3,02	2,64	2,02	2,79
	HYSOL 3430	22,27	16,27	5,34	5,53	6,63

Los datos en la Tabla 12 se muestran gráficamente en la FIG. 4. Estos datos ilustran el rendimiento de la resistencia a la hidratación beneficioso mostrado por la realización del sistema adhesivo del híbrido de epoxi/cianoacrilato de dos partes.

5

La Tabla 13 a continuación proporciona formulaciones para mostrar los efectos beneficiosos de incluir ácido fosfórico en la Parte A de la composición.

10

Tabla 13

Parte A				
Componente	N.º de muestra/Amt (% en peso)			
	9	10	11	12
Ácido fosfórico (ppm)	0	600	750	900
Etil CA	73,0	72,94	72,925	72,91
VINNOL 40/60	20,0	20,0	20,0	20,0
BF3(ppm)	3,3	3,3	3,3	3,3
MSA (ppm)	2,7	2,7	2,7	2,7
TFB de Litio	1,0	1,0	1,0	1,0
Parte B				
Componente	N.º de muestra/Amt (% en peso)			
	9	10	11	12
CYRACURE 6110	50	50	50	50
PARALOID 2314	10	10	10	10
K-FLEX A307	40	40	40	40

La Parte A y Parte B de las formulaciones de las Muestras N.º 9-12 de la Tabla 13 se mezclaron entre sí y se aplicaron a sustratos de acero o de aluminio para formar conjuntos unidos. Los conjuntos unidos se expusieron a condiciones de envejecimiento por calor, en este caso a una temperatura de 150 °C. Las Tablas 14 y 15 a continuación muestran los resultados observados, los cuales se representan también gráficamente con referencia a las FIG. 5 y 6.

15

Tabla 14

Tiempo	N.º de Muestra/Cizallamientos del solapamiento del acero a 150 °C (MPa)			
	9	10	11	12
Inicial	19,7 ± 2,2	17,4 ± 1,5	19,3 ± 1,1	17,5 ± 1,5
2 semanas	21,4 ± 5,7	27,0 ± 1,0	23,9 ± 0,3	27,6 ± 2,0
4 semanas	18,8 ± 1,3	18,4 ± 1,7	17,2 ± 0,5	19,3 ± 0,7
6 semanas	16,2 ± 3,0	19,8 ± 0,2	19,5 ± 0,8	19,7 ± 0,3

20

Tabla 15

Tiempo	N.º de Muestra/ Cizallamientos del solapamiento del aluminio a 150 °C (MPa)			
	9	10	11	12
Inicial	12,3 ± 3,1	10,6 ± 2,0	11,4 ± 1,2	12,0 ± 1,0
2 semanas	19,0 ± 0,9	17,0 ± 3,5	18,6 ± 2,7	18,8 ± 1,7
4 semanas	18,0 ± 1,7	14,9 ± 0,3	15,3 ± 2,6	18,2 ± 3,6
6 semanas	15,4 ± 2,9	14,3 ± 1,6	16,4 ± 2,4	17,7 ± 3,6

5 Los datos presentados en las Tablas 13, 14 y 15 indican la resistencia al calor mejorada a 150°C de las formulaciones que contienen ácido fosfórico en GBMS y particularmente en sustratos de aluminio. Además, los conjuntos unidos formados a partir de las Muestras N.º 9-12 se expusieron a condiciones de envejecimiento por calor de una temperatura de 180 °C. Las Tablas 16 y 17 a continuación muestran los resultados observados, los cuales se representan también gráficamente con referencia a las FIG. 7 y 8.

Tabla 16

Tiempo	N.º de Muestra/Cizallamientos del solapamiento del acero a 180°C (MPa)			
	9	10	11	12
Inicial	19,7 ± 2,2	17,4 ± 1,5	19,3 ± 1,1	17,5 ± 1,5
1 semana	11,9 ± 7,4	19,5 ± 2,0	21,1 ± 2,3	19,0 ± 1,5
3 semanas	7,0 ± 4,6	13,3 ± 0,4	14,0 ± 0,8	10,9 ± 3,2

10

Tabla 17

Tiempo	N.º de Muestra/ Cizallamientos del solapamiento del aluminio a 180°C (MPa)			
	9	10	11	12
Inicial	12,3 ± 3,1	10,6 ± 2,0	11,4 ± 1,2	12,0 ± 1,0
1 semana	9,2 ± 7,1	13,1 ± 0,6	14,9 ± 0,8	14,6 ± 2,8
3 semanas	11,4 ± 6,0	12,7 ± 0,7	13,9 ± 1,2	13,4 ± 1,8

15 Los datos presentados en las Tablas 16 y 17 muestran la resistencia al calor mejorada a 180 °C de las formulaciones que contienen ácido fosfórico versus la formulación control que no contienen ácido fosfórico. El rendimiento mejorado es más pronunciado en los sustratos de aluminio.

Una formulación que contiene 450 ppm de ácido fosfórico se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18

Parte A	
Componente	N.º de muestra/ Amt (% en peso)
	13
Ácido fosfórico (ppm)	450
Etil CA	73,0
VINNOL 40/60	20,0
BF3 (ppm)	3,3
MSA (ppm)	2,7
Parte A	
Componente	N.º de muestra/ Amt (% en peso)
TFB de Litio	1,0
Parte B	
Componente	N.º de muestra/ Amt (% en peso)
	13
CYRACURE 6110	50
PARALOID 2314	10
K FLEX A307	40

La Parte A y Parte B de las formulaciones de la Muestra N.º 13 se mezclaron entre sí y se aplicaron a sustratos de acero o aluminio para formar conjuntos unidos.

Los conjuntos unidos se expusieron a condiciones de envejecimiento por calor, en este caso una temperatura de 40 °C y 98 % de humedad relativa, y se registró su resistencia al cizallamiento y a la tracción después de varios periodos de tiempo de envejecimiento. La Tabla 19 a continuación muestra los resultados observados que ilustran el rendimiento mejorado en unas condiciones de envejecimiento húmedo a 40 °C/98 % de HR de la Muestra N.º 13 en comparación con la Muestra N.º 9.

Tabla 19

N.º de muestra	Resistencia al cizallamiento y a la tracción después del envejecimiento a 40 °C/98 % de HR			
	Sustrato	Tiempo		
		Inicial	3 Semanas	6 Semanas
9	GBMS	19,7 ± 2,2	5,0 ± 2,8	7,4 ± 3,3
	A1	12,3 ± 3,1	1,1 ± 0,6	4,7 ± 0,7
13	GBMS	19,18 ± 1,74	20,54 ± 1,62	16,34 ± 2,05
	A1	11,02 ± 1,81	15,84 ± 2,47	16,37 ± 1,73

Los resultados presentados en la Tabla 19 demuestran claramente el rendimiento del envejecimiento húmedo mejorado de la Muestra N.º 13 que contiene 450 ppm de ácido fosfórico versus la Muestra N.º 9 que no contiene ácido fosfórico añadido.

Los conjuntos unidos formados por las Muestras N.º 9 y 13 se expusieron después a condiciones de envejecimiento por calor de una temperatura de 65 °C y 98 % de humedad relativa. La Tabla 20 a continuación muestra los resultados observados.

Tabla 20

N.º de muestra	Resistencia al cizallamiento y a la tracción después del envejecimiento a 65°C/98 % de HR			
	Sustrato	Tiempo		
		Inicial	3 Semanas	6 Semanas
9	GBMS	19,7 ± 2,2	10,3 ± 4,9	6,1 ± 1,7
	A1	12,3 ± 3,1	5,6 ± 2,2	5,2 ± 1,2
13	GBMS	19,18 ± 1,74	19,88 ± 1,09	15,42 ± 1,58
	A1	11,02 ± 1,81	10,54 ± 0,69	8,79 ± 0,8

Los datos presentados en la Tabla 20 ilustran el beneficio de la adición del ácido fosfórico a la formulación en términos de las mejoras observadas en las resistencias a la tracción después del envejecimiento durante diferentes intervalos de tiempo a 65 °C/98 % de HR.

Los conjuntos unidos formados a partir de las Muestras N.º 9 y 13 se expusieron después a una condición de inmersión en agua; a una temperatura de 60 °C durante diferentes periodos de tiempo. La Tabla 21 a continuación muestra los resultados obtenidos.

Tabla 21

N.º de muestra	Resistencia al cizallamiento y a la tracción después de inmersión en agua desionizada a 60 °C			
	Sustrato	Tiempo		
		Inicial	3 Semanas	6 Semanas
9	GBMS	19,7 ± 2,2	15,23 ± 1,17	7,69 ± 0,75
	A1	12,3 ± 3,1	6,3 ± 2,2	1,2 ± 2,3
13	GBMS	19,18 ± 1,74	17,42 ± 1,17	14,04 ± 1,75
	A1	11,02 ± 1,81	9,3 ± 0,69	8,08 ± 1,3

Los datos presentados en la Tabla 21 ilustran el beneficio de la adición del ácido fosfórico a la formulación en términos de las mejoras observadas en resistencias a la tracción después del envejecimiento durante diferentes intervalos de tiempo en agua a una temperatura de 60 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable de dos partes que comprende:
 - 5 (a) una primera parte que comprende un componente de cianoacrilato y un catalizador catiónico; y
 - (b) una segunda parte que comprende un componente curable catiónico,

en la que, cuando se mezclan entre sí, el catalizador catiónico inicia el curado del componente catiónico curable.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de cianoacrilato comprende $H_2C=C(CN)-COOR$, donde R se selecciona entre los grupos alquilo C_{1-15} , alcoxilalquilo C_{2-15} , cicloalquilo C_{3-15} , alqueno C_{2-15} , aralquilo C_{7-15} , arilo C_{6-15} , alilo C_{3-15} y haloalquilo C_{3-15} .
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico comprende sales de litio y metales del Grupo II de la Tabla Periódica y ácidos no nucleofílicos.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico es un ácido no nucleofílico que tiene un pH inferior a 1,0 cuando se mide como una solución del 10 % en peso en agua.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico es un elemento seleccionado del grupo que consiste en ácido fluorobórico, fluoroarsénico, fluoroantimónico y fluorofosfórico; tetrafluoroborato de litio, ditetrafluoroborato de calcio, di-tetrafluoroborato de magnesio, hexafluorofosfato de litio, di-hexafluorofosfato de calcio, di-hexafluorofosfato de magnesio, hexafluoroantimonato de litio y hexafluoroarsenato de litio; sales de triflato de lantánido, sales de aril yodonio, sales de aril sulfonio, triflato de lantano, triflato de iterbio, trimetoxiboroxina, acetil acetonato de trimetoxiboroxina aluminio, complejos de trihaluro de boro-amina, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de tri-aril sulfonio, sales de di-aril yodonio y sales de diazonio; agentes de curado de trialcóxiboroxina; y combinaciones de los mismos.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente curable catiónico se selecciona entre un componente epoxi, un componente de episulfuro, un componente de oxetano, un componente de éter vinílico y combinaciones de los mismos.
- 35 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente curable catiónico es un componente epoxi seleccionado entre el grupo que consiste en epoxi cicloalifático, epoxi aromático, epoxi alifático y epoxi aromático hidrogenado.
- 40 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el componente epoxi comprende un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en bisfenol A, bisfenol-F, bisfenol-E, bisfenol-S y bifenilo hidrogenado epoxi-funcionalizado.
9. La composición de la reivindicación 1, en la que la primera parte está contenida en una primera cámara de una jeringa de doble cámara y la segunda parte está contenida en una segunda cámara de la jeringa de doble cámara.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que la primera parte comprende además ácido fosfórico.
- 45 11. La composición de la reivindicación 1, en la que la segunda parte comprende además al menos un plastificante, una carga y un endurecedor.
- 50 12. La composición de la reivindicación 11, en la que el endurecedor es un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en (1) (a) productos de la reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, (2) (b) copolímeros de etileno y acrilato de metilo, (3) combinaciones de (a) y (b), (4) copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, (5) y copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, (6) copolímeros de polietileno y acetato de polivinilo y combinaciones de los mismos.
- 55 13. La composición de la reivindicación 1, en la que la primera parte y la segunda parte están presentes en una proporción de 1:1 en volumen.
14. La composición de la reivindicación 1, en la que la primera parte y la segunda parte están cada una contenidas en una cámara separada de un envase de doble cámara.

FIG. 1

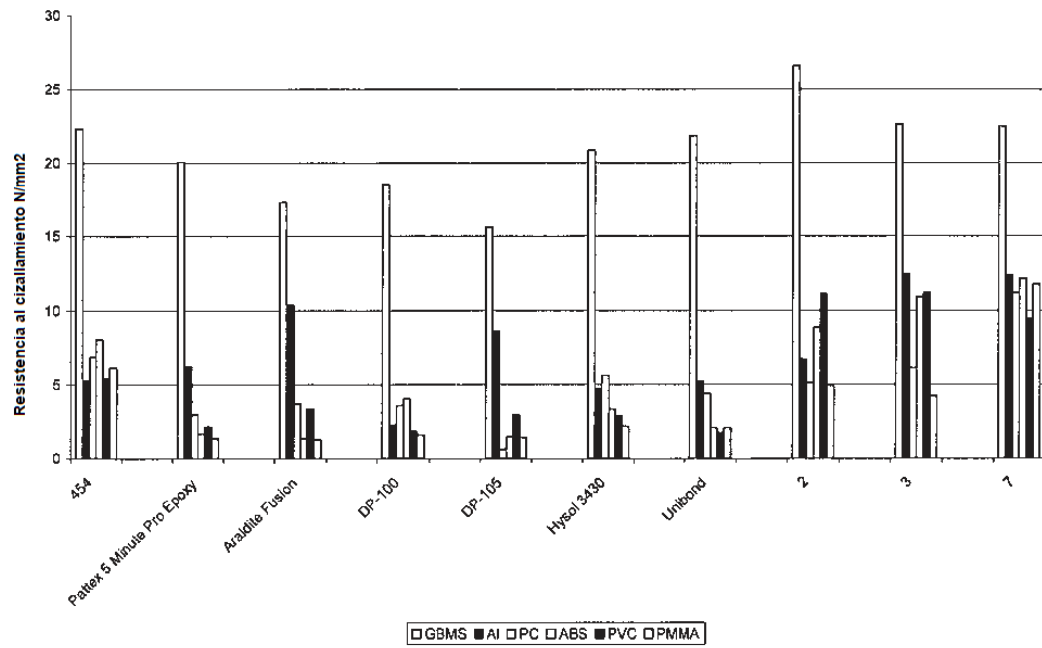


FIG. 2

Durabilidad a 150 °C (GBMS)

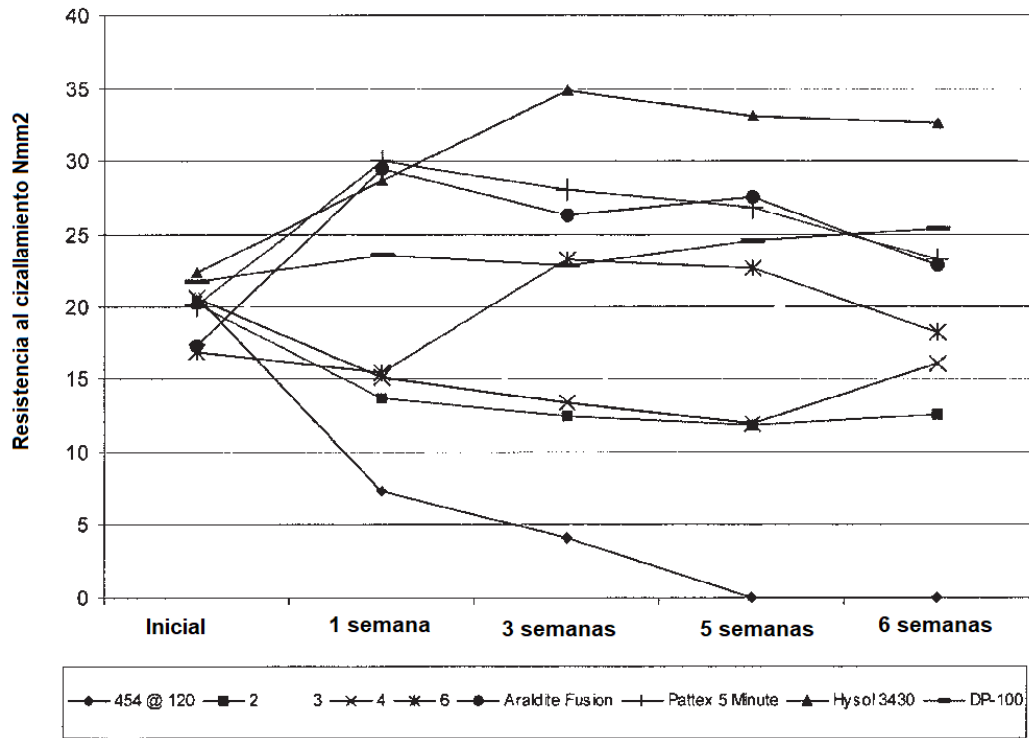


FIG. 3

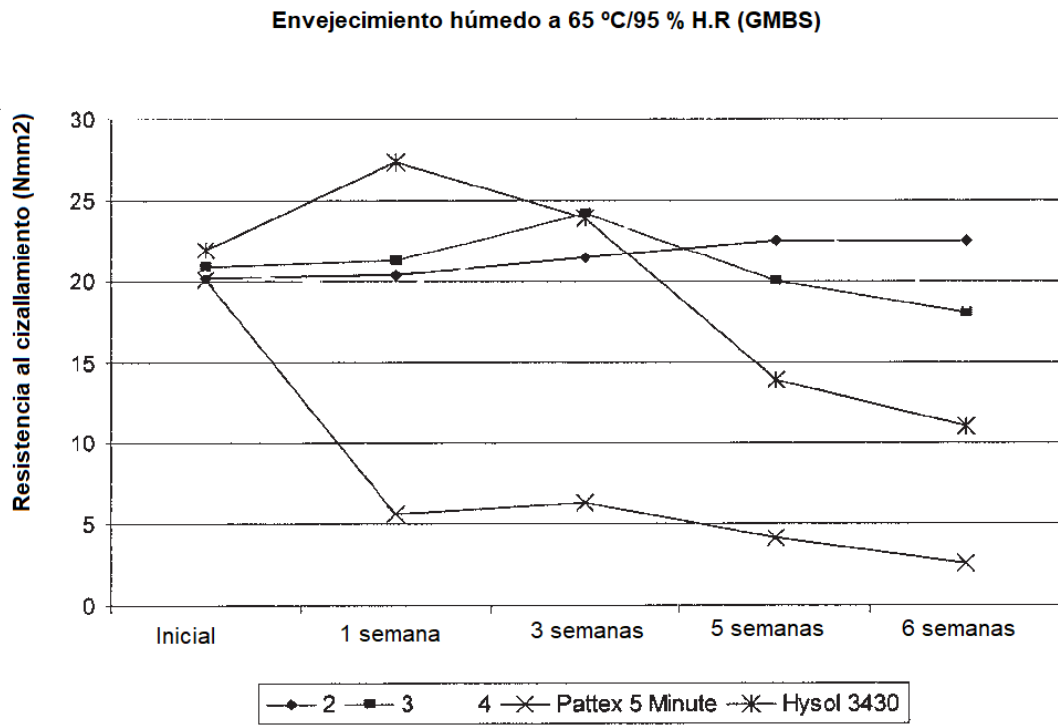


FIG. 4

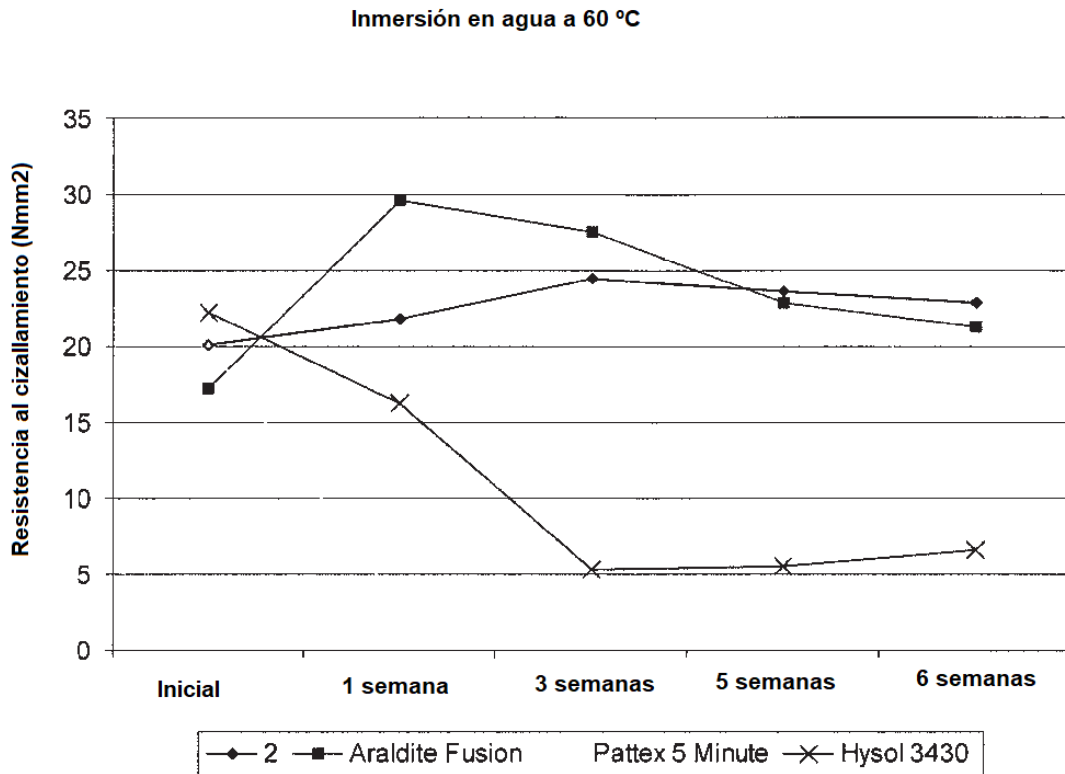


FIG. 5

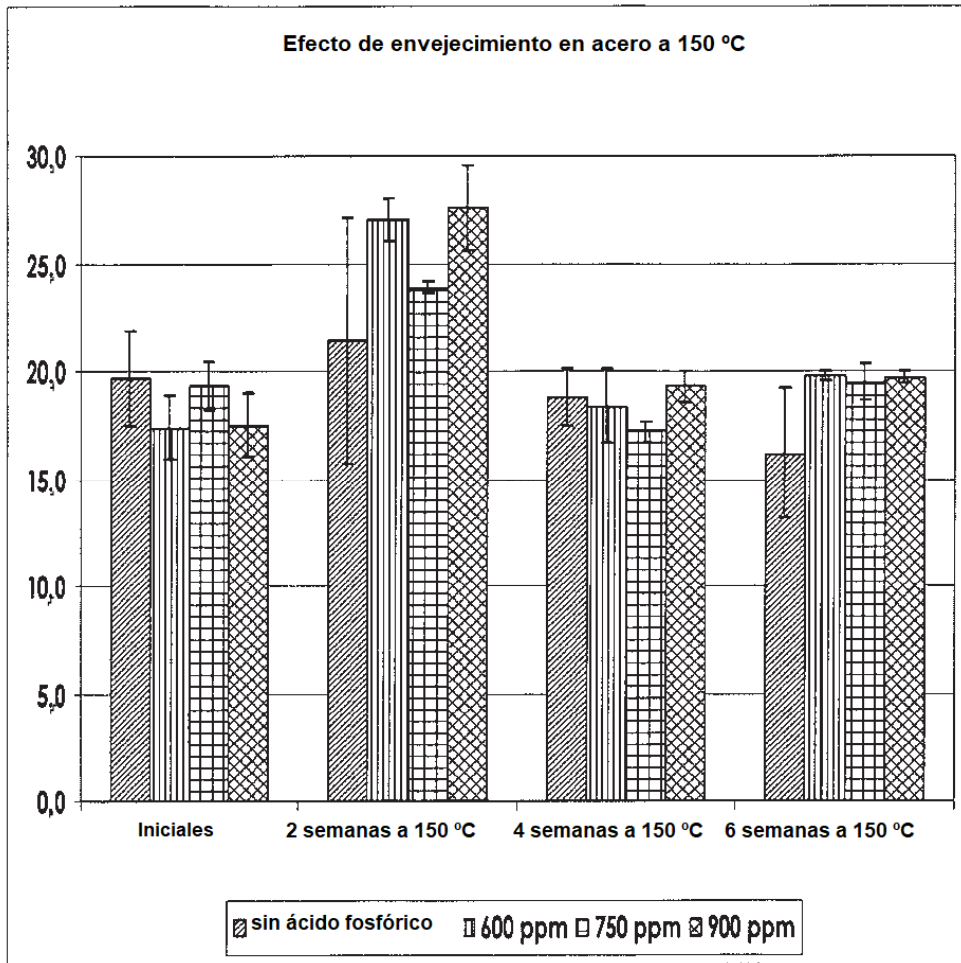


FIG. 6

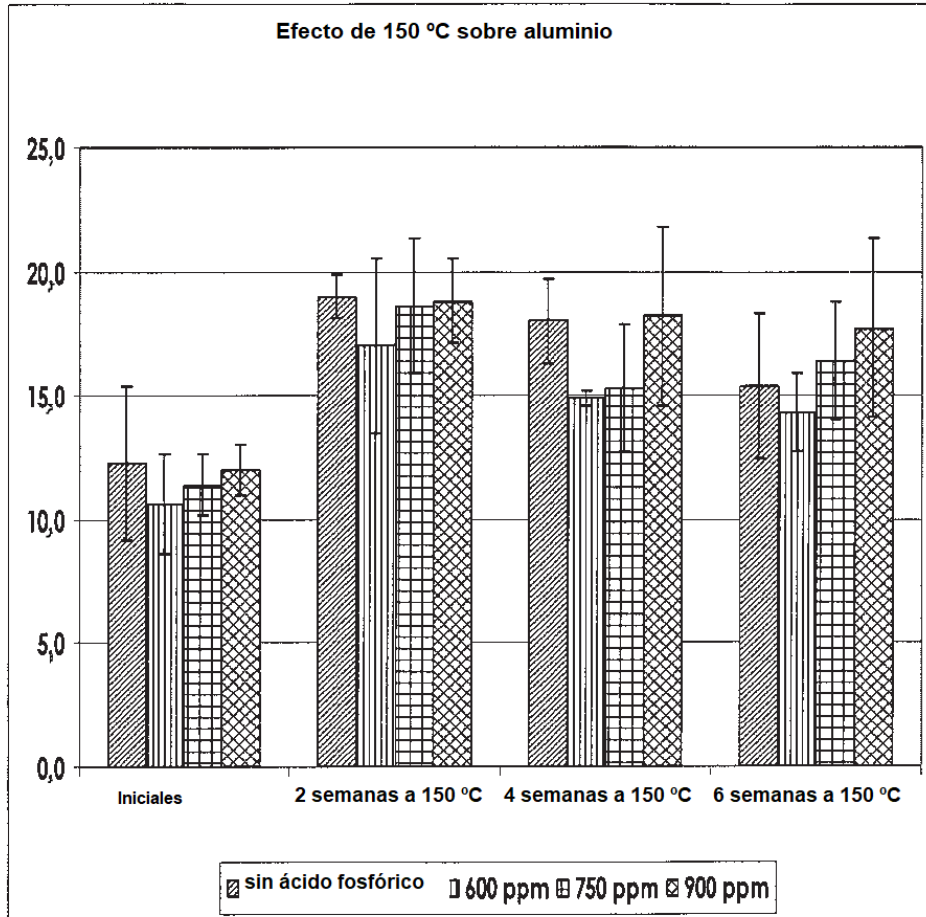


FIG. 7

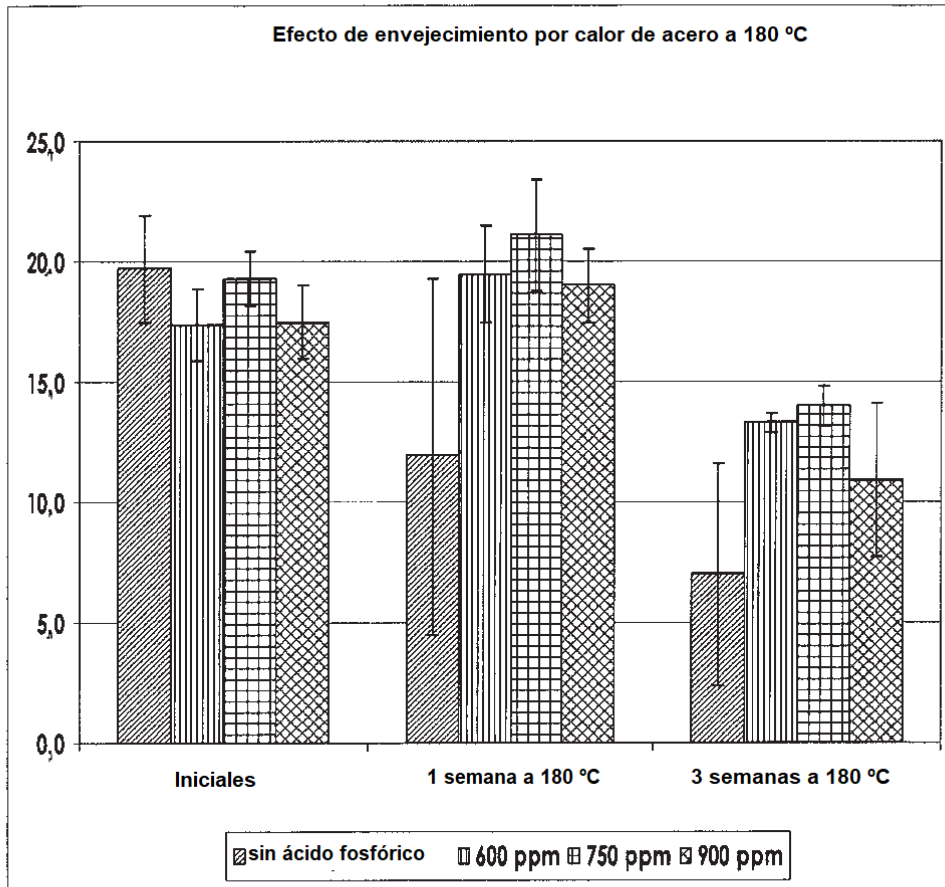


FIG. 8

