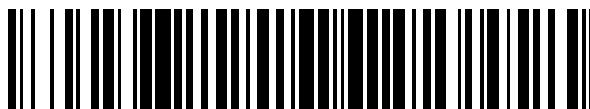


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 775**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 123/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2011** **PCT/GB2011/000256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011** **WO11104510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2011** **E 11706305 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 2539413**

54 Título: **Composiciones adhesivas a base de metacrilato**

30 Prioridad:

16.04.2010 GB 201006427
26.02.2010 US 308389 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2019

73 Titular/es:

SCOTT BADER COMPANY LIMITED (100.0%)
Wollaston Wellingborough
Northamptonshire NN29 7RL, GB

72 Inventor/es:

OSAE, SAMUEL, BOADU;
BROWN, STEVEN, LOCHIEL y
PHILLIPPS, ROY, GORDON

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 729 775 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones adhesivas a base de metacrilato

- 5 Las composiciones adhesivas de vinilo polimerizables que son útiles para diversos adhesivos, recubrimientos, rellenos, reparaciones y aplicaciones relacionadas son bien conocidas en la técnica. Las composiciones de la técnica anterior incluyen formulaciones a base de monómeros de acrilato y metacrilato, monómero de estireno y derivados de estireno, así como resinas de viniléster y poliéster.
- 10 Las composiciones son generalmente líquidos o pastas que se polimerizan en una masa sólida cuando dos componentes envasados por separado, de los cuales uno contiene un iniciador de polimerización, generalmente un peróxido, y el otro que contiene un promotor, generalmente una amina, se mezclan justo antes de su uso. El proceso de polimerización generalmente se denomina "curado" por los expertos en la materia, denominándose diferentes combinaciones de iniciadores y promotores "sistemas de curado" diferentes.
- 15 Un grupo particularmente útil de composiciones de vinilo polimerizables comprende mezclas de polímeros disueltos o dispersados en monómeros de acrilato o metacrilato. Dichas composiciones pueden proporcionar una serie de beneficios de funcionamiento para la unión adhesiva y aplicaciones relacionadas, incluyendo una alta resistencia de unión, la adhesión a diversos materiales con una preparación de superficie mínima y un curado rápido. El metacrilato de metilo es un monómero preferido para estos adhesivos porque tiene un coste relativamente bajo y proporciona propiedades de alta resistencia a las composiciones formuladas. Los expertos en la materia reconocen que este grupo de composiciones polimerizables es superior en muchos aspectos a las basadas en resinas de poliéster y resinas de éster vinílico, en particular en términos de su ductilidad y adhesión a diversas superficies de material.
- 20 Los adhesivos a base de metacrilato, en su forma más simple, se conocen desde hace varias décadas. Dichos adhesivos consistían principalmente en soluciones de elastómeros o gomas termoplásticas en monómeros de éster de metacrilato, especialmente en metacrilato de metilo. Los primeros ejemplos de este tipo pueden encontrarse en el documento US3832274, que desvela soluciones de elastómeros que contienen butadieno, junto con otros diversos copolímeros, en una solución de monómero de metacrilato. Dichos adhesivos de solución de polímero en monómero se mejoraron posteriormente mediante la adición de copolímeros de injerto de núcleo-cubierta en forma de partículas (véase, por ejemplo, el documento EP0357304), que se hinchan en el monómero de metacrilato, pero no se disuelven en el mismo y producen mejoras, entre otras cosas, en la resistencia al impacto de las juntas unidas con el adhesivo.
- 25 Con los años, se ha utilizado una gran diversidad de copolímeros y elastómeros en la formulación de estos tipos de adhesivos a base de metacrilato curables por radicales. Esta diversidad reconoce uno de los problemas principales con dichos productos, en concreto, que un adhesivo que se une bien a un tipo de sustrato, tal como un metal, generalmente no se une tan bien a otro tipo, tal como un termoplástico. Esto no solo crea inconvenientes para los fabricantes al tener que mantener existencias de diferentes productos adhesivos para la unión de diferentes tipos de sustrato, sino que crea grandes dificultades cuando han de unirse dos sustratos diferentes, por ejemplo, un poliéster reforzado con fibra y un metal. Un adhesivo que puede demostrar una excelente unión al poliéster también puede resultar deficiente en su adhesión al metal, por lo que la junta adhesiva global es más débil.
- 30 Por tanto, sería muy ventajoso para los fabricantes disponer de un adhesivo único que proporcione una buena resistencia de unión a una amplia diversidad de sustratos, incluyendo metales (aluminio, acero inoxidable, acero galvanizado, etc.), plásticos termoestables (tales como poliéster reforzado con vidrio) y termoplásticos (incluyendo acrílico, PVC, ABS y similares). Sería adicionalmente ventajoso si un adhesivo de amplio alcance de este tipo también fuera capaz de mantener su resistencia de unión si la junta se sometiera a un entorno agresivo, tal como un entorno corrosivo o de alta temperatura.
- 35 La Patente europea 1.448.738 intenta proporcionar un adhesivo para diversos sustratos mediante el uso de una combinación de un polímero clorado y un elastómero que contiene nitrógeno dentro de la formulación. Los ejemplos de elastómeros que contienen nitrógeno incluyen polímeros elastómeros de nitrilo y poliuretanos termoplásticos. Se demuestra que los adhesivos de la presente divulgación se unen a una amplia gama de sustratos, especialmente poliéster reforzado con vidrio, incluso a temperaturas elevadas, pero dicho documento no dice nada sobre el asunto del funcionamiento adhesivo en entornos corrosivos.
- 40 Un problema adicional que también puede obligar a los fabricantes a emplear más de un tipo de adhesivo es el del espesor de la propia unión adhesiva. En general, cuanto mayor sea el tamaño de los componentes que se han de unir, mayor será el hueco entre estos dos componentes en la junta final, es decir, la capa de adhesivo que une los dos componentes es más gruesa. Los adhesivos que se curan mediante un mecanismo de radicales libres, sin embargo, generan calor durante la etapa de curado, como resultado de la reacción exotérmica de los radicales libres. Si el adhesivo que se cura se calienta demasiado, los componentes que no reaccionan dentro de él (especialmente cualquier monómero de metacrilato de metilo que aún no haya reaccionado) pueden hervir, dando como resultado la formación de gases o vacíos dentro de la propia junta adhesiva, lo que a su vez origina una unión más débil. Esta formación de gas también puede provocar que el adhesivo forme espuma y se expanda hacia afuera

del área de la junta, lo que después requiere que el fabricante dedique tiempo a recortar la expansión en exceso y mejorar el aspecto de la junta.

Existen técnicas para reducir la exotermia generada por la reacción de curado (por ejemplo, reducir la cantidad de promotor de amina empleado para efectuar el curado o incorporar aditivos supresores de la exotermia, tales como α -metilestireno, en el adhesivo), pero a veces esto puede conducir a otros problemas, especialmente cuando se usan capas finas de adhesivo para unir componentes más pequeños. Con frecuencia se da el caso, por ejemplo, de que es deseable cierta exotermia para acelerar las últimas etapas de la reacción de curado, lo que proporciona el desarrollo de una resistencia de unión completa en de un período de tiempo más corto y más práctico.

Las técnicas de supresión de la exotermia también pueden aumentar la tendencia a que reacciones secundarias indeseables (especialmente la inhibición del curado por aire, analizada en las Patentes de los EE.UU. 5.859.160 y 5.932.638) compitan con la reacción de curado y esto también puede dar como resultado una unión adhesiva más débil. Por tanto, puede darse el caso de que adhesivos que se curan bien en secciones delgadas puedan mostrar una ebullición y una formación de vacíos no deseables dentro de secciones gruesas, mientras que los adhesivos que funcionan bien en secciones gruesas pueden ser deficientes cuando se usan en capas más delgadas.

En los últimos años, se han incorporado resinas reactivas de diversos tipos en el tipo de adhesivo modificador de impacto básico de monómero de metacrilato + elastómero/goma + núcleo-cubierta. La solicitud PCT WO2005/040295 desvela el uso de una resina de poliéster o viniléster insaturada en combinación con un polímero o elastómero termoplástico o parcialmente termoplástico, un monómero de acrilato o metacrilato y un modificador de impacto de núcleo-cubierta, ofreciendo la combinación un mejor control de la exotermia asociada al curado por radicales libres y, por tanto, la minimización de los defectos que surgen de esta exotermia. Se muestra que los adhesivos del documento WO'295 se unen bien al poliéster reforzado con fibra y también al aluminio, incluso a altas temperaturas, pero no se demuestra la adhesión a sustratos termoplásticos, ni el comportamiento de la unión adhesiva al aluminio cuando se expone la junta a un entorno corrosivo.

En lugar de las resinas de poliéster o viniléster insaturadas del documento WO'295, las divulgaciones de la solicitud PCT WO2007/068625 emplean un poliuretano metacrilado como resina reactiva, en combinación con una goma carboxilada butadieno-nitrilo. Esto produce, en particular, una resistencia a la fractura mejorada del adhesivo a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Se presentan datos para resistencias de unión adhesiva al aluminio y a diversos sustratos termoplásticos, pero este documento no dice nada sobre el asunto del funcionamiento adhesivo cuando se une a un sustrato de plástico termoestable tal como el poliéster reforzado. Asimismo, como es el caso en el documento WO'295, las juntas de aluminio unidas no se someten a un entorno corrosivo.

El documento US 2009/0012202 desvela uretanos acrilados que pueden usarse en adhesivos para aplicaciones de envasado de alimentos.

Sigue existiendo una necesidad dentro de la técnica de mejoras en los adhesivos a base de metacrilato, hacia adhesivos que presenten una combinación potenciada de propiedades y especialmente adhesivos que se unan bien a una amplia gama de sustratos incluyendo sustratos metálicos, termoplásticos y termoestables. La invención también busca proporcionar composiciones adhesivas capaces de proporcionar una excelente adhesión cuando se aplican tanto en capas delgadas como en secciones gruesas. Además, la invención pretende proporcionar composiciones adhesivas capaces de formar uniones adhesivas que sean resistentes a entornos corrosivos. Dichas composiciones adhesivas podrían ser especialmente útiles para aplicaciones marinas.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que dichas mejoras pueden realizarse a través de una composición adhesiva y un sistema de dos partes para un adhesivo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16.

El término "(met)acrilato" se usa ampliamente en la técnica para indicar "acrilato o metacrilato" y esta abreviatura bien conocida se usará en todo el presente documento.

En consecuencia, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición adhesiva, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, curable a través de polimerización por radicales libres, comprendiendo la composición:

- (A) monómero de éster de (met)acrilato;
- (B) polímero elastomérico clorado;
- (C) modificador de impacto de núcleo-cubierta; y
- (D) oligómero de (met)acrilato de uretano. La composición adhesiva comprende, basándose en el peso total de los componentes (A), (B), (C) y (D):

del 20 % al 70 % de uno o más monómeros de éster de (met)acrilato (A);
del 1 al 35 % de uno o más polímeros elastoméricos clorados (B);
del 1 al 35 % de uno o más modificadores de impacto de núcleo-cubierta (C); y

del 1 al 40 % de uno o más oligómeros de (met)acrilato de uretano (D).

En un segundo aspecto, la invención de acuerdo con la reivindicación 16 comprende un sistema de dos partes para un adhesivo, cuyas partes en combinación proporcionan (A), (B), (C) y (D) del primer aspecto.

5

De acuerdo con una primera realización de este segundo aspecto, el sistema de dos partes comprende:

(i) una primera parte que contiene una composición adhesiva que comprende los siguientes componentes:

10

- (A) monómero de éster de (met)acrilato;
- (B) polímero elastomérico clorado;
- (C) modificador de impacto de núcleo-cubierta;
- (D) oligómero de (met)acrilato de uretano; y

15

(ii) una segunda parte que contiene al menos un componente capaz de iniciar y/o promover la polimerización por radicales libres de componentes en la primera parte.

De acuerdo con una segunda realización de este segundo aspecto, el sistema de dos partes comprende las partes primera y segunda que, en combinación, contienen los componentes mencionados anteriormente (A), (B), (C) y (D),
junto con:

20

- (I) un componente capaz de iniciar la polimerización por radicales libres de los componentes (A) a (D); y
- (P) un componente capaz de promover la polimerización,
a condición de que (I) y (P) estén contenidos en diferentes partes respectivas del sistema de dos partes.

25

De acuerdo con realizaciones de la invención, una composición adhesiva contiene como componente (D) un oligómero de (met)acrilato de uretano derivado de al menos los siguientes componentes:

30

- (i) un isocianato que tiene al menos dos grupos isocianato que difieren en su reactividad;
- (ii) un reactivo de prolongación de cadena que tiene al menos dos grupos seleccionados entre grupos hidroxilo y grupos amino; y
- (iii) un hidroximetacrilato o un hidroxiacrilato.

Preferentemente, un oligómero de (met)acrilato de uretano deriva de un reactivo de prolongación de cadena que tiene al menos tres grupos seleccionados entre grupos hidroxilo y grupos amino. Por tanto, se prefiere en particular emplear un reactivo de prolongación de cadena ramificada (ii).

35

En realizaciones particularmente preferidas, un oligómero de (met)acrilato de uretano deriva de un diisocianato cicloalifático, aralifático o aromático y deriva especialmente de diisocianato de isoforona o diisocianato de 2,4 tolueno.

40

Los ejemplos preferidos de reactivos de prolongación de cadena (ii) incluyen polioles de poliéter y polioles de poliéster y especialmente polioles que tengan al menos tres grupos hidroxilo libres disponibles para la reacción con grupos isocianato de isocianato (i).

45

Se seleccionan polioles de poliéter especialmente preferidos entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles trifuncionales o superiores, preferentemente tri y tetrafuncionales. Los ejemplos incluyen derivados etoxilados y/o propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y/o propoxilados de pentaeritritol y derivados etoxilados y/o propoxilados de glicerol; se prefieren especialmente los derivados de trimetilolpropano y pentaeritritol. Dichos polioles de poliéter pueden contener preferentemente de 3 a 20 unidades de óxido de etileno (OE), óxido de propileno (PO), o combinaciones de los mismos, y, más preferentemente, de 3 a 10 unidades.

50

Los polioles preferidos adicionales incluyen aquellos que pueden obtenerse mediante polimerización de una lactona, especialmente una lactona que comprende un anillo de 5, 6 o 7 miembros y, más especialmente, ϵ -caprolactona, incluyendo los derivados sustituidos de la misma. Normalmente, la polimerización se efectúa en presencia de un alcohol polifuncional trifuncional o superior, especialmente un alcohol de azúcar.

55

En realizaciones particularmente preferidas, un reactivo prolongador de cadena (ii) deriva de ϵ -caprolactona y un alcohol de azúcar, preferentemente sorbitol.

60

Algunas realizaciones preferidas de la invención emplean un oligómero de (met)acrilato de uretano derivado de (iii) un hidroximetacrilato o un hidroxiacrilato. Algunas realizaciones particularmente preferidas pueden emplear hidroxietilacrilato. Un componente de hidroximetacrilato o hidroxiacrilato se emplea preferentemente en combinación con un reactivo de prolongación de cadena de poliál de poliéster (ii) como se ha descrito anteriormente.

65

Realizaciones preferidas adicionales emplean un (met)acrilato de polietilenglicol o un (met)acrilato de

polipropilenglicol y especialmente metacrilatos que comprenden de 3 a 10 unidades de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos. Se prefieren especialmente un metacrilato de polietilenglicol o metacrilato de polipropilenglicol que contengan de 5 a 6 unidades seleccionadas entre óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos.

Un (met)acrilato de polietilenglicol y/o (met)acrilato de polipropilenglicol se emplea preferentemente en combinación con un reactivo de prolongación de cadena de poliol de poliéter, como se ha descrito anteriormente.

Las realizaciones particularmente preferidas pueden contener una mezcla de dos o más monómeros de (met)acrilato de uretano como componente (D).

De acuerdo con el tercer aspecto, la invención proporciona un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21 adecuado para su uso en una composición adhesiva de acuerdo con el primer aspecto y también en un sistema de dos partes de acuerdo con el segundo aspecto.

Un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención deriva de al menos los siguientes componentes:

- (i) un diisocianato que tiene dos grupos isocianato que difieren en su reactividad;
- (ii) un reactivo de prolongación de cadena que es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetrafuncionales y especialmente derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol; y
- (iii) un hidroxí(met)acrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol.

Se ha descubierto sorprendentemente que dichos nuevos oligómeros de (met)acrilato de uretano son especialmente adecuados para potenciar las propiedades de las presentes composiciones adhesivas.

En particular, los nuevos oligómeros de (met)acrilato de uretano de acuerdo con el tercer aspecto de la invención son capaces de proporcionar una adhesión potenciada a sustratos seleccionados, incluyendo los termoplásticos.

Los nuevos oligómeros de (met)acrilato de uretano pueden obtenerse mediante la reacción de:

- (i) un diisocianato que tiene dos grupos isocianato que difieren en su reactividad;
- (ii) un reactivo de prolongación de cadena que es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetra-funcionales; y
- (iii) un hidroxí(met)acrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol.

Pueden obtenerse oligómeros de (met)acrilato de uretano de ejemplo preferidos mediante la reacción de (i) diisocianato, (ii) poliol y (iii) hidroxí(met)acrilato en proporciones de manera que el poliol (ii) proporcione suficientes grupos hidroxilo para reaccionar con aproximadamente el 50 % de los grupos isocianato del diisocianato y el hidroxí(met)acrilato (iii) proporcione suficientes grupos hidroxilo para reaccionar con el otro 50 % de los grupos isocianato del diisocianato.

En realizaciones particularmente preferidas, se obtiene un nuevo oligómero de (met)acrilato de uretano mediante la reacción de (i) diisocianato e (iii) hidroxí metacrilato y posterior reacción del producto con la cantidad total de poliol (ii). Dentro de estas realizaciones particularmente preferidas, las proporciones relativas de (i) diisocianato, (ii) poliol y (iii) hidroxí(met)acrilato se eligen de manera que la relación de equivalentes de NCO en el diisocianato con respecto a los equivalentes de OH en el hidroxí(met)acrilato se encuentre dentro del intervalo de 1-90:1 a 2-30:1, más preferentemente de 2,00:1 a 2,25:1, mucho más preferentemente de 2,10:1 a 2,20:1 y la relación de equivalentes de NCO en el diisocianato con respecto a los equivalentes de OH en el poliol se encuentre dentro del intervalo de 1-90:1 a 2-20:1, más preferentemente de 1,95:1 a 2-10:1, mucho más preferentemente de 1,98:1 a 2-06:1.

Los siguientes documentos de la técnica anterior desvelan oligómeros de (met)acrilato de uretano obtenidos mediante la reacción de un poliisocianato con un componente tanto de poliol como de hidroxí(met)acrilato: EP-A-0962509, US2009/0012202, EP-A-1845141 y US2005/0100662.

Normalmente, los oligómeros se obtienen haciendo reaccionar un prepolímero de uretano terminado en isocianato (obtenido haciendo reaccionar un poliol con un poliisocianato) con un (met)acrilato que contiene grupo hidroxí. La mayoría de los oligómeros de ejemplo derivan de metacrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de 2-hidroxietilo. Ninguno de los documentos anteriores desvela un oligómero de (met)acrilato de uretano derivado de (ii) un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri- y tetrafuncionales; y (iii) un hidroxí(met)acrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol.

Se explican ejemplos preferidos de diisocianatos (i), reactivos de extensión de la cadena de poliol de poliéter (ii) y metacrilatos de polietilenglicol/metacrilatos de polipropilenglicol (iii) con más detalle a continuación. En este sentido, las características opcionales y preferidas del primero y cualquiera de los otros aspectos del presente documento

también pueden aplicarse, individualmente o en cualquier combinación, al tercer aspecto de la invención.

Aspectos adicionales de la invención se refieren al uso de un oligómero de (met)acrilato de uretano como se define en las reivindicaciones adjuntas en una composición adhesiva que comprende (A) monómero de éster de (met)acrilato; (B) polímero elastomérico clorado y (C) partículas del núcleo-cubierta.

Asimismo, la invención proporciona el uso de un oligómero de (met)acrilato de uretano para potenciar la resistencia a entornos corrosivos para una composición adhesiva que contiene (A) monómero de éster (met)acrilato; (B) polímero elastomérico clorado y (C) partículas de núcleo-cubierta.

Por tanto, la invención proporciona el uso de una composición adhesiva que comprende los componentes (A), (B), (C) y (D) definidos anteriormente en aplicaciones marinas.

Se describirán ahora adicionalmente a modo de ejemplo realizaciones de los diversos aspectos de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Monómero de éster de (met)acrilato

Un monómero de éster de (met)acrilato para el componente (A) puede ser cualquier éster de ácido acrílico o ácido metacrílico conocido en la técnica. Son ejemplos ésteres de alcoholes monofuncionales C₁-C₆ con ácido (met)acrílico, (tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de etilo, acrilatos o metacrilatos de n-propilo o isopropilo, (metacrilatos (todos los isómeros)) de butilo y (met)acrilatos de hexilo, ésteres de alcoholes de mayor peso molecular que tienen hasta aproximadamente 12 átomos de carbono (tal como (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de isodecilo y similares), ésteres de alcoholes cicloalifáticos (tales como (met)acrilato de ciclohexilo), ésteres de (met)acrilato hidroxifuncionales de alcoholes di/polifuncionales (tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o tri(met)acrilato de pentaeritritol, di/poliésteres de alcoholes di/polifuncionales (tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3 o 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano) o ésteres de (met)acrilato formados por alcoholes que llevan otros grupos funcionales (tales como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo o (met)acrilato de bencilo). El componente (A) también puede comprender una combinación de dos o más de dichos monómeros.

Son monómeros de (met)acrilato preferidos ésteres de alcoholes monofuncionales C₁-C₄ con ácido (met)acrílico y se prefieren en particular ésteres de metacrilato. Se prefiere especialmente el metacrilato de metilo. Mucho más preferentemente, el componente (A) comprende al menos el 50 % en peso de ésteres de alcoholes monofuncionales C₁-C₄, especialmente al menos el 50 % en peso de metacrilato de metilo, más preferentemente al menos el 70 % en peso de metacrilato de metilo.

Las composiciones adhesivas preferidas pueden contener del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 30 al 65 % en peso y, más preferentemente, del 35 al 65 % en peso de uno o más monómeros de éster de metacrilato como componente (A), basándose en el peso total de los componentes (A) a (D).

Polímero elastomérico clorado

Un polímero elastomérico clorado para el componente (B) puede ser cualquier polímero que lleve cloro, tal como un polímero termoplástico, elastómero o goma sintética que sea al menos parcialmente soluble o dispersable en el monómero de (met)acrilato. Son ejemplos el policloropreno (a veces denominado polibutadieno clorado), polietileno clorado, el polietileno clorosulfonado, otros polímeros hidrocarbonados clorados, la goma clorada y los polímeros de epiclorhidrina, incluyendo copolímeros de todos los anteriores. El componente (B) puede comprender una combinación de dos o más de los anteriores.

Los elastómeros clorados preferidos son los polietilenos clorados (tales como la gama Tyrin® de DuPont Dow Elastomers S.A.) y los policloroprenos (tales como los productos de Neopreno™ de DuPont Performance Elastomers LLC). Los policloroprenos se prefieren especialmente. Las gamas "A" y "W" de los productos de Neopreno son particularmente útiles.

En este sentido, hay disponibles diversos productos de Neopreno. Mientras que la composición química básica de la goma sintética Neopreno es el policloropreno, la estructura del polímero puede modificarse, por ejemplo, mediante copolimerización de cloropreno con azufre y/o 2,3-dicloro 1,3-butadieno para producir una familia de materiales con una gama de propiedades químicas y físicas. Las composiciones adhesivas preferidas pueden contener del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 1 a 32 % en peso, convenientemente del 3 al 32 % en peso, más preferentemente del 3 al 28 % en peso de uno o más polímeros elastoméricos clorados como componente (B) basándose en el peso total de (A) a (D). Se prefiere en particular que la composición contenga al menos el 5 % en peso de componente (B).

Modificador de impacto de núcleo-cubierta

Un modificador de impacto de núcleo-cubierta para el componente (C) puede ser cualquiera de aquellos familiares para los expertos en la materia. Estos materiales son copolímeros de injerto en forma de partículas que tienen un núcleo gomoso o elastomérico y una cubierta dura. Se hinchan en el monómero de (met)acrilato, pero no se disuelven en él. Normalmente, los denominados monómeros "duros" (tal como el estireno, el acrilonitrilo o el metacrilato de metilo), se injertan en un núcleo gomoso hecho de polímeros de monómeros denominados "blandos" (tales como butadieno o acrilato de etilo). Con frecuencia se hace referencia a los polímeros de núcleo-cubierta por las abreviaturas de los monómeros que contienen, siendo tipos útiles el MABS (metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (por sus siglas en inglés)), el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno (por sus siglas en inglés)) y el MBS (metacrilato-butadieno-estireno (por sus siglas en inglés)).

Preferentemente, el modificador de impacto de núcleo-cubierta comprende una cubierta derivada de un polímero o copolímero de metacrilato. Se prefiere el modificador de impacto de núcleo-cubierta de tipo MBS, prefiriéndose especialmente la gama Paraloid™ BTA de Rohm y Haas Company. Se puede emplear una combinación de dos o más modificadores de impacto como componente (C).

Las composiciones adhesivas de ejemplo pueden contener normalmente del 1 al 35 % en peso, especialmente del 3 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 32 % en peso, más preferentemente menos del 30 % en peso, especialmente del 10 al 25 % en peso o del 10 al 20 % en peso de uno o más modificadores de impacto de núcleo-cubierta como componente (C), basándose en el peso total de (A) a (D).

Las composiciones adhesivas particularmente preferidas pueden comprender hasta el 45 % en peso, opcionalmente hasta el 40 % en peso de los componentes (B) y (C) combinados, basándose en el peso total de (A) a (D). Las composiciones más preferidas pueden contener una cantidad combinada de (B) y (C) en el intervalo del 30 al 45 % en peso y opcionalmente en el intervalo del 30 al 40 % en peso de (A) a (D).

Las composiciones adhesivas de ejemplo también pueden contener componentes (B) y (C) en una proporción que varía de 10:1 a 1:10, preferentemente de 7:1 a 1:7 y mucho más preferentemente en el intervalo de 6:1 a 1:6.

En composiciones particularmente preferidas, los componentes (B) y (C) están incluyendo en una relación que está dentro del intervalo de 2:1 a 1:2.

35 Oligómero de (met)acrilato de uretano

Un oligómero de (met)acrilato de uretano incluido como componente (D) puede ser cualquiera del tipo familiar para los expertos en las industrias de los recubrimientos o de los adhesivos.

En general, los oligómeros de (met)acrilato de uretano son habitualmente los productos de reacción de un componente de isocianato que contiene al menos dos grupos funcionales isocianato con un componente de (met)acrilato que contiene al menos un (grupo funcional metacrilato y al menos un grupo (tal como hidroxilo o amino) reactivo con el grupo funcional isocianato. Por tanto, por ejemplo, un tipo simple de oligómero de metacrilato de uretano puede prepararse mediante la reacción de dos moles de metacrilato de hidroxietilo con un mol de 2,4-diisocianato de tolueno.

El componente de isocianato también puede ser un prepolímero, formado por la reacción de un exceso estequiométrico de un isocianato que contenga al menos dos grupos funcionales isocianato con un compuesto de prolongación de cadena que contenga dos o más grupos funcionales (tales como hidroxilo o amino) reactivos con los grupos funcionales isocianato. Un ejemplo de un grupo de prolongación de cadena es un diol de poliéter tal como polietilenglicol. Otro ejemplo son los poliéteres terminados en amina.

Por tanto, por ejemplo, un tipo de componente de isocianato prepolimérico puede prepararse haciendo reaccionar dos moles de 2,4-diisocianato de tolueno con un mol de un polietilenglicol (estos están disponibles en el mercado en diversos pesos moleculares). El prepolímero resultante podría entonces hacerse reaccionar con dos moles de metacrilato de hidroxietilo para proporcionar el oligómero de metacrilato de uretano, que tendría una estructura teórica A-X-Y-X-A, en la que A es el componente de acrilato, X es el diisocianato e Y es el prolongador de cadena polietilenglicol.

Los (met)acrilatos de uretano útiles en las composiciones adhesivas de la invención pueden ser del tipo simple (A-X-A) o del tipo de cadena prolongada (A-X-Y-X-A). Se prefieren los del tipo de cadena prolongada.

Puede conseguirse un mayor o menor grado de prolongación de cadena mediante el control de las cantidades relativas de isocianato (X) y prolongador de cadena de poliéter (Y) para proporcionar una estructura teórica A-(X-Y)_n-X-A donde n está por lo general en el intervalo de 1 a 5. Los (met)acrilatos de uretano preferidos tienen una estructura teórica en la que n = 1. (Como comprenden bien los expertos en la materia, la preparación de productos de esta

naturaleza inevitablemente da como resultado una mezcla de estructuras moleculares con diferentes pesos moleculares, con diversos valores de n. La proporción relativa de isocianato (X) y prolongador de cadena de polioliol (Y) determina el valor promedio de n para lo que es, en la práctica, una mezcla de estructuras oligoméricas similares. Por tanto, los "oligómeros de (met)acrilato de uretano preferidos tienen una estructura teórica en la que n = 1" se refiere a un producto mixto en el que el valor promedio de n es 1.)

Además, como se comprende bien en el campo de los (met)acrilatos de uretano, un oligómero es una molécula que tiene un peso molecular relativamente grande obtenido mediante la reacción de moléculas que tienen pesos moleculares más bajos; el oligómero puede, en algunos casos, contener un pequeño número de secuencias repetitivas de las moléculas de peso molecular más bajo. Los (met)acrilatos de uretano de ejemplo tienen normalmente un peso molecular promedio en peso Pm inferior a aproximadamente 25.000 y, en particular, inferior a aproximadamente 20.000 y un peso molecular promedio en número Pn inferior a aproximadamente 10.000 y, especialmente, inferior a aproximadamente 7.500.

15 Reactivos de prolongación de cadena

Son polioles de prolongación de cadena adecuados los dioles/polioles simples (tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3 o 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol y similares), polioles de poliéter (homopolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros de los dos, que llevan dos o más grupos hidroxilo terminales, o dioles/polioles simples prolongados por alcoxilación, especialmente etoxilación/propoxilación), polioles de poliéster, polioles de policaprolactona, dioles simples/polioles prolongados mediante reacción con lactonas tales como γ -butirolactona, δ -valerolactona o ϵ -caprolactona, politetrametilenglicoles o politetrahidrofuranos.

Los reactivos de prolongación de cadena preferidos tienen tres o más grupos hidroxilo disponibles para la reacción con un grupo isocianato.

Los polioles de prolongación de cadena particularmente preferidos son polioles de poliéter y polioles de poliéster.

30 Polioles de poliéter

Son polioles de poliéter especialmente preferidos los derivados alcoxilados (normalmente etoxilados y/o propoxilados) de polioles trifuncionales o superiores.

Los ejemplos de trioles adecuados incluyen trimetiloletano, trimetilolpropano y glicerol. Los ejemplos de polioles tetrafuncionales incluyen pentaeritritol y ditrimetilolpropano. Los polioles hexafuncionales incluyen dipentaeritritol y sorbitol.

Los polioles de poliéter preferidos derivan de polioles tri o tetrafuncionales.

Dichos reactivos de prolongación de cadena incluyen derivados etoxilados y/o propoxilados de glicerol, derivados etoxilados y/o propoxilados de trimetilolpropano y, más preferentemente, derivados etoxilados y/o propoxilados de pentaeritritol. Dichos derivados pueden contener de aproximadamente 3 a 60 unidades de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos, por ejemplo.

Los polioles de poliéter de ejemplo adecuados para su uso en la presente invención incluyen la gama alcoxilada de polioles disponibles en Perstorp Specialty Chemicals, Suecia. Esta gama incluye polioles alcoxilados que tienen funcionalidades de 2,3,4 y 6 con valores de OH de 150 a 1000 mgKOH/g y pesos moleculares que varían de aproximadamente 150 a 1100 g/mol.

En la gama Voranol® de The Dow Chemical Company hay disponibles ejemplos adicionales de polioles de poliéter. Esta gama incluye polioles que tienen valores de OH de aproximadamente 25 a 820 y pesos moleculares que varían de aproximadamente 255 a 6000 g/mol.

También hay disponibles ejemplos adicionales de polioles de poliéter en la gama Arcol® de Bayer Material Science.

Los polioles de poliéter particularmente preferidos que son derivados alcoxilados de polioles trifuncionales o superiores incluyen trioles hidrófilos alifáticos y tetroles en la gama Simulsol® de Seppic SA de París, Francia.

La gama de trioles hidrófilos incluye derivados etoxilados de trimetilolpropano; la gama de tetroles incluye derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol.

Un ejemplo particularmente adecuado de polioliol de poliéter puede tener un peso molecular en el intervalo de 250 a 1100 g/mol.

Asimismo, los polioles de poliéter preferidos pueden tener valores de OH en el intervalo de 1000 a 230 mgKOH/g.

Algunos productos disponibles en el mercado también pueden ser una mezcla de polioles de poliéter y, en esos casos, el número de unidades (EO)/(PO) podría no ser un número entero.

- 5 Los polioles de poliéter preferidos para su uso en la presente invención contienen de 3 a 30 unidades de óxido de etileno, óxido de propileno o combinaciones de los mismos, más preferentemente de 3 a 20 unidades de este tipo y especialmente de 3 a 10 unidades.

- 10 Los polioles de poliéter especialmente preferidos son polioles tri y tetrafuncionales que contienen un promedio teórico de hasta 6 unidades (EO)/(PO) por brazo del polioliol y, más preferentemente, hasta 3, convenientemente de 0,5 a 3 unidades (EO)/(PO) por brazo. No es necesario que dichas unidades se distribuyan por igual en todos los brazos del polioliol.

- 15 Los polioles de poliéter particularmente preferidos tienen pesos moleculares promedio menores o iguales a 1100 g/mol, especialmente menores o iguales a 1000 g/mol, más preferentemente menores o iguales a 800 g/mol y en particular preferentemente de 150 a 800 g/mol.

Los siguientes polioles de poliéter se prefieren especialmente:

- 20 etoxilato de 3 moles de pentaeritritol
etoxilato de 5 moles de pentaeritritol
etoxilato de 10 moles de pentaeritritol
etoxilato de 20 moles de pentaeritritol
propoxilato de 5 moles de pentaeritritol
25 etoxilato de 3 moles de trimetilolpropano.

- 30 En este sentido, los oligómeros de (met)acrilato de uretano derivados de (i) un diisocianato que tiene dos grupos isocianato que difieren en su reactividad; (ii) un reactivo de prolongación de cadena que es un polioliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetrafuncionales; y (iii) un hidroximetacrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol, proporcionan un tercer aspecto de la presente invención. Las realizaciones preferidas del polioliol de prolongación de cadena, como se describen en el presente documento con respecto a la composición adhesiva, se aplican también al tercer aspecto de la invención.

35 Polioles de poliéster

- Los polioles de poliéster de ejemplo pueden obtenerse mediante polimerización por condensación de un polioliol con un ácido policarboxílico. Sin embargo, pueden obtenerse polioles de poliéster preferidos mediante la reacción de un polioliol difuncional o superior con un hidroxácido o una lactona.

- 40 Dichos polioles de poliéster preferidos pueden obtenerse mediante la polimerización de una lactona que tenga un anillo de 4 a 10 miembros, más preferentemente un anillo de 5, 6 o 7 miembros. Los ejemplos incluyen γ -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona, prefiriéndose especialmente la ϵ -caprolactona.

- 45 Generalmente, la polimerización de la lactona se realiza en presencia de un alcohol para facilitar la polimerización. Éste puede ser un alcohol monofuncional simple o un diol o un alcohol trifuncional o superior. Los compuestos de alcohol polihídrico de ejemplo incluyen alcoholes de azúcar, especialmente los que contienen de 5 a 6 átomos de carbono, tales como arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, dulcitol e iditol.

- 50 Los polioles de poliéster particularmente preferidos derivan de ϵ -caprolactona y un alcohol trifuncional o superior. Los polioles de poliéster especialmente preferidos derivan de ϵ -caprolactona y un alcohol de azúcar. Más preferentemente, un polioliol de poliéster deriva de ϵ -caprolactona y un hexitol y, especialmente, sorbitol.

- 55 Los polioles de policaprolactona adecuados para su uso como reactivos de prolongación de cadena de la presente invención también están disponibles en Perstorp Specialty Chemicals, en la gama CAPA®. Hay disponibles dioles, trioles y tetroles. Los trioles derivan normalmente de trimetilolpropano y los tetroles de pentaeritritol. Los polioles de policaprolactona preferidos pueden tener un peso molecular de 2000 g/mol o menos.

- 60 Los polioles de policaprolactona particularmente preferidos pueden contener de 3 a 20 unidades de caprolactona en la molécula, preferentemente de 3 a 10 unidades de caprolactona.

- Además, los polioles de policaprolactona preferidos pueden contener un promedio teórico de hasta 6 unidades de caprolactona por brazo del polioliol, más preferentemente de 1 a 3 unidades de caprolactona por brazo. No es necesario que dichas unidades se distribuyan por igual en todos los brazos del polioliol.

- 65 Los polioles prolongadores de cadena preferidos, como se han descrito anteriormente en las categorías de ambos

polioles de poliéter y polioles de poliéster, son dioles/polioles simples prolongados mediante etoxilación/propoxilación o mediante reacción con ϵ -caprolactona. Se prefieren especialmente

como polioles de prolongación de cadena los productos de reacción de sorbitol con ϵ -caprolactona y derivados polietoxilados o polipropoxilados de pentaeritritol.

Los ejemplos de reactivos de prolongación de cadena que incluyen dos o más grupos amino terminales incluyen poliéteres terminados en amina, basándose en los poliéteres como se han descrito anteriormente.

Hay disponibles aminas de poliéter de ejemplo en Huntsman Advanced Materials (Suiza), en la gama Jeffamine®. Esta gama incluye diaminas que tienen cadenas principales basados en polietilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los mismos. También hay disponibles triaminas, preparadas mediante la reacción de óxido de propileno con un triol, seguida de la aminación de grupos hidroxilo terminales. Hay disponibles productos de diversos pesos moleculares en cada categoría. Las polieteraminas preferidas tendrían un peso molecular de 1000 g/mol o menos.

Isocianato

Los di/poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos de alquileo alifáticos {tales como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,12-dodecano, por ejemplo}, diisocianatos ciclo alifáticos {tales como diisocianatos de 1,3- y 1,4-ciclohexano y diisocianato de isofofora (IPDI) e incluyendo diisocianatos aromáticos hidrogenados tales como diisocianato de difenilmetano hidrogenado (HMDI) diisocianato de tolueno hidrogenado (HTDI), diisocianato de tetrametilxilileno hidrogenado (hTMXDI) y polifenil diisocianato de polimetileno hidrogenado (hPAPI), por ejemplo}, diisocianatos aralifáticos {tales como diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI)} y diisocianatos aromáticos {tales como diisocianato de 2,4 y 2,6-tolueno (TDI) y diisocianatos de 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano, por ejemplo}. Además, puede haber disponibles versiones modificadas de estos diisocianatos, incluyendo dímeros, trímeros (ha disponibles en el mercado, por ejemplo, trímero de IPDI y trímero de HDI), diisocianatos modificados con uretidona, modificados con urea, modificados con uretano y modificados con alofanato. Preferentemente, el isocianato es un diisocianato monomérico que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2.

Los isocianatos preferidos son diisocianatos en los que los dos grupos funcionales isocianato no son equivalentes, es decir, los dos grupos isocianato no tienen igual reactividad. Esto puede observarse en los casos en los que la estructura molecular del diisocianato no es simétrica.

Se prefieren adicionalmente los diisocianatos cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en los que los dos grupos funcionales isocianato difieren en su reactividad.

Se prefieren especialmente el diisocianato de isofofora y el 2,4-diisocianato de tolueno, siendo el diisocianato de isofofora (IPDI) el más preferido.

Componente de (met)acrilato

Un componente de (met)acrilato empleado en la preparación del oligómero de (met)acrilato de uretano contiene al menos un grupo funcional (met)acrilato y al menos un grupo (tal como hidroxilo o amino) que es reactivo con un grupo isocianato.

Un componente de (met)acrilato puede ser cualquiera de aquellos familiares de las numerosas síntesis publicadas de oligómeros de (met)acrilato de uretano. Los componentes de (met)acrilato particularmente adecuados tienen un grupo hidroxilo y los ejemplos incluyen acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA); derivados etoxilados y/o propoxilados de HEA, HEMA, HPA o HPMA, y productos de reacción de HEA, HEMA, HPA y HPMA con lactonas, por ejemplo, tales como γ -butirolactona o ϵ -caprolactona.

También pueden usarse especies hidroxilo-funcionales que contengan más de un grupo funcional (met)acrilato, tales como dimetacrilato de glicerol y triacrilato de pentaeritritol, . Son componentes de (met)acrilato preferidos HEA, HEMA, HPA, HPMA y los derivados polietoxilados y/o polipropoxilados de los mismos.

Los componentes de (met)acrilato particularmente preferidos incluyen

monoacrilatos de polietilenglicol,
monometacrilatos de polietilenglicol,
monoacrilatos de polipropilenglicol, y
monometacrilatos de polipropilenglicol,

cada uno de los cuales puede contener de 3 a 9 o 10 unidades de repetición de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos. Los componentes preferidos contienen de 5 a 10, especialmente 5 o

6 unidades (EO) o (PO) de repetición.

Se prefieren en particular los monometacrilatos de polietilenglicol y los monometacrilatos de polipropilenglicol.

- 5 Los (met)acrilatos de polietilenglicol de ejemplo preferidos tienen un peso molecular entre 200 y 750 y, especialmente, entre 200 y 550. Los metacrilatos de polipropilenglicol de ejemplo preferidos tienen un peso molecular entre 240 y 960 y, especialmente, entre 240 y 700.

- 10 Hay disponibles ejemplos de componentes adecuados en la gama Bisomer™ de Cognis Performance Chemicals RU Ltd y la gama Bimax™ de Bimax Chemical Ltd. Los ejemplos de Bimax incluyen HEMA-5, que es metacrilato de polietoxi (5) que tiene un peso molecular de 306 y un valor de OH de 190; y HEMA-10, que es un metacrilato de polietoxi (10) con un peso molecular de 526 y un valor de OH de 98 mgKOH/g.

- 15 Se prefieren en particular el monometacrilato de polietilenglicol que contiene de 5 a 10 y, especialmente, 5 o 6 unidades (EO) de repetición, y el monometacrilato de polipropilenglicol que contiene de 5 a 10 y, especialmente, 5 unidades (OE) de repetición (que también corresponde a un derivado tetrapropoxilado de metacrilato de hidroxipropilo).

- 20 En este sentido, los oligómeros de (met)acrilato de uretano derivados de (i) un diisocianato que tiene dos grupos isocianato que difieren en su reactividad; (ii) un reactivo de prolongación de cadena que es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetrafuncionales; y (iii) un hidroximetacrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol, proporcionan un tercer aspecto de la presente invención.

- 25 Las realizaciones preferidas de

- 30 monoacrilatos de polietilenglicol,
monometacrilatos de polietilenglicol,
monoacrilatos de polipropilenglicol y
monometacrilatos de polipropilenglicol

que se describen en esta sección, con respecto a la composición adhesiva, se aplican también al tercer aspecto de la presente invención.

- 35 Dichos (met)acrilatos de polietilenglicol y (met)acrilatos de polipropilenglicol pueden emplearse en combinación con un reactivo de prolongación de cadena que es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetrafuncionales como se ha descrito anteriormente con respecto a realizaciones de la composición adhesiva.

- 40 De acuerdo con algunas realizaciones, un componente de (met)acrilato preferido es HEA; de acuerdo con otras realizaciones, un componente preferido es un derivado tetrapropoxilado de HPMA.

En un primer grupo de realizaciones de la invención, un oligómero de (met)acrilato de uretano para la composición adhesiva deriva de:

- 45 (i) diisocianato de isoforona;
(ii) un poliol de poliéster obtenible mediante polimerización de una lactona, especialmente ϵ -caprolactona; y
(iii) acrilato de hidroxietilo.

- 50 En un primer grupo particularmente preferido de realizaciones, un (met)acrilato de uretano para la composición adhesiva deriva de:

- 55 (i) diisocianato de isoforona;
(ii) un poliol de poliéster derivado de ϵ -caprolactona y un alcohol trifuncional o similar, especialmente un alcohol de azúcar; y
(iii) acrilato de hidroxietilo.

En un segundo grupo de realizaciones, un oligómero de (met)acrilato de uretano deriva de

- 60 (i) un diisocianato seleccionado entre diisocianato de isoforona y diisocianato de 2,4 tolueno;
(ii) un poliol seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol; y
(iii) un monometacrilato de polietilenglicol o un monometacrilato de polipropilenglicol.

65

En un segundo grupo particularmente preferido de realizaciones, un oligómero de (met)acrilato de uretano deriva de

- (i) un diisocianato seleccionado entre diisocianato de isoforona y diisocianato de 2,4 tolueno;
- (ii) un poliol seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol, en el que el número de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno o combinaciones de los mismos está en el intervalo de 3 a 20; y
- (iii) un monometacrilato de polietilenglicol o un monometacrilato de polipropilenglicol, cada uno de los cuales contiene de 5 a 10 unidades de repetición de óxido de etileno u óxido de propileno.

Dichos oligómeros de (met)acrilato de uretano de este segundo grupo de realizaciones proporcionan un tercer aspecto de la presente invención, como se ha explicado anteriormente.

En un grupo adicional de realizaciones, puede emplearse una mezcla de los oligómeros de (met)acrilato de uretano del primer y segundo grupo de realizaciones.

Las mezclas de ejemplo de oligómeros de (met)acrilato de uretano para su uso como componente (D) pueden incluir los oligómeros respectivos en una relación de 10:1 a 1:10, especialmente de 5:1 a 1:5, más preferentemente de 3:1 a 1:3.

Las mezclas preferidas de oligómeros de (met)acrilato de uretano para el uso del componente (D) pueden comprender a) al menos un primer oligómero derivado de un reactivo de prolongación de cadena de poliol de poliéster y b) al menos un segundo oligómero derivado de un reactivo de prolongación de cadena de poliol de poliéter, en una relación (a):(b) de 10:1 a 1:10, especialmente de 5:1 a 1:5, más preferentemente de 3:1 a 1:3.

En las realizaciones más preferidas, dichos oligómeros de (met)acrilato de uretano (a) corresponden al primer grupo de realizaciones como se ha descrito anteriormente y los oligómeros de (met)acrilato de uretano (b) corresponden al segundo grupo de realizaciones descrito anteriormente.

En algunas realizaciones, se prefiere especialmente que los oligómeros de uretano (a) proporcionen al menos el 50 % en peso de la mezcla de oligómeros.

A este respecto, una mezcla de oligómeros de (met)acrilato de uretano (a) y (b) puede emplearse preferentemente en un sistema de dos partes del siguiente tipo que comprende:

- (i) una primera parte que contiene una composición adhesiva que comprende componentes (A), (B), (C) y (D); y
- (ii) una segunda parte que contiene al menos un componente capaz de iniciar y/o promover la polimerización por radicales libres de componentes en la primera parte.

Por tanto, en una realización en particular preferida de la invención, el (met)acrilato de uretano (D) es un producto de reacción de sorbitol, ϵ -caprolactona, IPDI y HEA.

En otra realización preferida de la invención, el (met)acrilato de uretano (D) es un producto de reacción de un pentaeritritol polietoxilado, IPDI y el tetrapropoxilato de metacrilato de hidroxipropilo. En una realización adicional, y mucho más preferida, de la invención, el componente de (met)acrilato de uretano (D) es una mezcla de los tipos primero y segundo de (met)acrilato de uretano.

Preferentemente, el (i) isocianato, el (ii) reactivo de prolongación de cadena y el (iii) hidroxí(met)acrilato reaccionan hasta que el contenido de isocianato (NCO) del oligómero de (met)acrilato de uretano sea del 1 % o menos, preferentemente del 0,8 % o menos, más preferentemente del 0,6 % o menos.

Un oligómero de (met)acrilato de uretano, que es el producto de reacción de (i), (ii) y (iii) anteriores, toma normalmente la forma de una solución de oligómero en uno o más monómeros, también conocida como resina. Parte del contenido de monómeros de la resina puede ser proporcionado por un exceso de reactivos (ii) y/o (iii).

Generalmente, en ambos casos, la reacción entre el isocianato y el reactivo de prolongación de cadena y la reacción entre el isocianato y el (met)acrilato de hidroxilo de protección terminal, requieren un catalizador. Un catalizador preferido es una sal metálica, especialmente un carboxilato metálico. Se prefieren los catalizadores de estaño. Son catalizadores particularmente preferidos los carboxilatos de estaño, especialmente los carboxilatos de organoestaño. Un ejemplo preferido es el dilaurato de dibutilestaño.

La reacción entre el componente de isocianato (i) y el reactivo de prolongación de cadena (ii), y el componente de isocianato (i) y el (met)acrilato de hidroxilo (iii) generalmente se realizará a temperaturas en el intervalo de 40 a 130 °C y especialmente, en muchos casos, a una temperatura en el intervalo de 50 a 110 °C.

La composición y las características de la resina pueden modificarse adicionalmente mediante la adición de uno o más monómeros diluyentes. Esto puede hacerse con el fin de ajustar la viscosidad/contenido de sólidos de la resina,

por ejemplo, o para influir en las características de curado posteriores de la resina.

Convenientemente, un monómero diluyente tiene un enlace etilénicamente insaturado.

- 5 Los ejemplos de monómeros diluyentes incluyen vinil aromáticos, tales como estireno, metilestireno, etilestireno, estireno halogenado y vinil tolueno. Los monómeros diluyentes adicionales incluyen monómeros de éster de (met)acrilato, tales como los ejemplificados para el componente (A) anterior.

- 10 Dichos monómeros pueden añadirse antes o durante la formación del oligómero de (met)acrilato de uretano. Adicionalmente o como alternativa, puede añadirse un monómero diluyente al producto de reacción de (met)acrilato de uretano. El contenido de monómero diluyente en una resina de este tipo puede ser de hasta el 55 % en peso de la resina, por ejemplo.

- 15 Como se indica en los Ejemplos, el isocianato (i) puede primero reaccionar con un hidroxí(met)acrilato protector terminal (iii), seguido de una reacción con un reactivo de prolongación de cadena (ii). Como alternativa, la reacción entre el isocianato (i) y el reactivo de prolongación de cadena (ii) puede tener lugar antes de la reacción con hidroxí(met)acrilato (iii).

- 20 Con respecto a los nuevos oligómeros de (met)acrilato de uretano de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, es preferible hacer reaccionar el isocianato (i) y el hidroxí(met)acrilato protector terminal seguido de la reacción con un reactivo de prolongación de cadena (ii).

- 25 Las composiciones adhesivas de ejemplo pueden contener normalmente hasta el 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 %, más preferentemente, del 1 al 25 %, aún más preferentemente del 2 al 20 % de uno o más oligómeros de (met)acrilato de uretano como componente (D) basándose en el peso total de (A) a (D).

Las composiciones adhesivas de ejemplo pueden comprender, basándose en el peso total de los componentes (A), (B), (C) y (D), lo siguiente:

- 30 (A) del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 30 al 65 %, más preferentemente del 35 al 62 % o del 35 al 60 % de monómero de éster de (met)acrilato;
 (B) del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 1 al 30 %, especialmente del 3 al 28 %, más preferentemente del 3 al 25 % y, especialmente, del 5 al 32 % de polímero elastomérico clorado;
 35 (C) del 1 al 35 % en peso, especialmente del 3 al 35 %, preferentemente del 3 al 32 %, más preferentemente del 5 al 25 % o del 5 al 20 %, especialmente del 10 al 25 % o del 10 al 20 % de modificador de impacto de núcleo-cubierta; y
 (D) del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 %, más preferentemente, del 1 al 25 %, especialmente del 2 al 20 % de oligómero de (met)acrilato de uretano.

40 Componentes adicionales de las composiciones adhesivas

- Opcionalmente, la composición adhesiva de la invención puede contener uno o más monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad ácido para ayudar a la unión a superficies metálicas, como se sabe en la técnica. Los ejemplos de dichos monómeros con funcionalidad ácido incluyen ácidos carboxílicos monobásicos o dibásicos C₃ a C₆ etilénicamente insaturados, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido crotónico. Los ejemplos adicionales incluyen ácidos etilénicamente insaturados que tienen un sustituyente grupo aromático, tal como el ácido cinámico.

- 50 Se prefieren el ácido metacrílico y el ácido maleico, prefiriéndose especialmente el ácido metacrílico.

- Preferentemente, las composiciones adhesivas contienen menos del 15 % en peso de monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácido, más especialmente menos del 10 % en peso, en particular del 1 al 10 % en peso, con frecuencia del 1 al 5 % en peso, basándose en el peso total de la composición. A este respecto, el peso total de la composición incluye las partes primera y segunda de un sistema de dos partes y, preferentemente, incluye uno o más iniciadores y uno o más promotores que proporcionan el "sistema de curado".

- Se puede ayudar a la unión a superficies metálicas adicionalmente mediante la inclusión de uno o más monómeros que contengan fosfato insaturado, como también se sabe en la técnica. Son ejemplos el fosfato de metacrilato de etilenglicol (a veces denominado metacrilato de fosfoetilo) y diversos fosfatos insaturados patentados tales como Sipomer® PAM-100 y PAM-200 (ofrecidos por Rhodia), Light Ester P-1M y P-2M (ofrecidos por Kyoisha Chemical Co., Japón) o Sartomer CD9053 (un éster de ácido trifuncional ofrecido por Sartomer Co. Inc.). Son monómeros que contienen fosfato preferidos el fosfato de metacrilato de etilenglicol y Sartomer CD9053, siendo Sartomer CD9053 el más preferido.

- 65 Dichos monómeros que contienen fosfato pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 al 5,0 %, preferentemente del 0,2 al 5,0 %, con frecuencia del 0,25 al 2,5 %, especialmente del 0,5 al 1,5 %, basándose en el peso total de la

composición adhesiva.

El adhesivo también puede contener inhibidores y estabilizadores, que ayudan a prolongar la vida útil del producto en almacenamiento y a controlar el tiempo de trabajo del adhesivo en uso. Dichos inhibidores son bien conocidos por los expertos en la materia y pueden comprender quinonas, hidroquinonas, fenoles sustituidos y similares. Además de los inhibidores que pueden añadirse directamente a la composición adhesiva durante su preparación, algunas de las materias primas empleadas, especialmente el uno o más monómeros de éster de (met)acrilato, también pueden contener inhibidores introducidos por el fabricante/proveedor. De este modo, debido a la diversidad de materiales que pueden elegirse, algunos con inhibidores *in situ* y a la diversidad de iniciadores, promotores e inhibidores que pueden usarse para preparar una composición, la selección del paquete inhibidor completo es generalmente la etapa final en el proceso de formulación. La selección es específica para cada formulación y generalmente está patentada por los expertos en la materia.

El adhesivo también puede contener una pequeña cantidad de agente quelante tal como la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético. Se usan agentes quelantes como eliminadores de impurezas de metales traza que pueden desestabilizar las formulaciones reactivas de (met)acrilato, por lo que pueden incluirse para transmitir una mayor estabilización a las composiciones adhesivas.

El agente quelante puede estar presente en una cantidad del 0,01 al 0,5 %, preferentemente del 0,01 al 0,2 %, con frecuencia del 0,025 al 0,2 %, convenientemente del 0,04 al 0,14 %, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

El adhesivo también puede contener una pequeña cantidad de cera para aumentar el denominado "tiempo abierto" del adhesivo en uso, es decir, el tiempo durante el cual una capa del adhesivo permanece sin piel. Diversas ceras, tanto naturales como sintéticas, son adecuadas, pero se prefieren las ceras de parafina, prefiriéndose especialmente la cera IG1977 disponible en International Group. Normalmente, la cantidad de cera sería inferior al 0,8 % en peso, especialmente de hasta el 0,5 % en peso en función del peso total de la composición adhesiva.

El adhesivo también puede contener pequeñas cantidades de agentes de control de la viscosidad, tales como organoarcillas o sílice pirógena o cantidades más grandes de cargas y/o diluyentes tales como talco, arcilla, carbonato de calcio o hidrato de alúmina, para reducir el coste del adhesivo.

Cada una de las categorías anteriores de aditivos, en concreto, uno o más monómeros que contienen fosfato, uno o más inhibidores/estabilizadores, uno o más agentes quelantes, cera; uno o más agentes de control de la viscosidad y uno o más diluyentes, pueden incluirse preferentemente en una cantidad individual de hasta el 1 % en peso de la composición adhesiva, más preferentemente de hasta el 0,8 % en peso. Se prefiere en particular que la cantidad total de dichos aditivos (distintos del iniciador/promotor del sistema de curado) sea del 1 al 5 % en peso de la composición adhesiva total, más preferentemente del 2 al 3 % en peso.

Los adhesivos de la invención se curan normalmente por medio de un iniciador de peróxido o hidroperóxido en combinación con un promotor de amina, aunque en algunos casos también se usan componentes adicionales para facilitar el curado. Son peróxidos típicos el peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, peroxiacetato de *terc*-butilo y perbenzoato de *terc*-butilo. Los promotores de aminas más comunes son bien conocidos por los expertos en la materia e incluyen aminas aromáticas terciarias y productos de reacción aldehído-amina. Las aminas terciarias útiles incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietiltoluidina y N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina. Los productos de reacción aldehído-amina incluyen composiciones tales como derivados de butiraldehído-anilina y butiraldehído-butilamina cuyo ingrediente activo es una dihidropiridina (DHP) formada a partir de la condensación de tres moles de aldehído con un mol de amina. Las versiones enriquecidas con DHP de estas composiciones están disponibles en el mercado, siendo una de ellas Reilcat ASY-2, disponible en Reilly Industries Inc. Los promotores de DHP se usan más habitualmente con iniciadores de hidroperóxido, tales como el hidroperóxido de cumeno o el hidroperóxido de *terc*-butilo, especialmente en combinación con una especie clorosulfonada tal como cloruro de p-toluenosulfonilo o un polímero clorosulfonado, por ejemplo, polietileno clorosulfonado.

Las sales de metales de transición, incluyendo los compuestos organometálicos (tales como naftenatos u octanoatos de cobalto, níquel, manganeso o hierro, octoato de cobre, acetilacetato de cobre, hexoato de hierro o propionato de hierro) también pueden incluirse como promotores para las composiciones adhesivas de la invención. Estos pueden añadirse en cantidades de hasta aproximadamente el 2 % en peso, pero se usan preferentemente en cantidades de 1 parte por millón al 0,5 % en peso, mucho más preferentemente de 5 partes por millón al 0,5 % en peso. Pueden usarse promotores metálicos con determinados peróxidos como promotor primario para el peróxido o en combinación con amina terciaria o promotores de amina-aldehído para potenciar la velocidad de polimerización.

Las combinaciones preferidas de iniciador y promotor para el sistema de curado son aquellas adecuadas para el curado a temperatura ambiente.

Los adhesivos de la invención son, como es habitual con los adhesivos a base de (met)acrilato, sistemas de dos

componentes que consisten en dos partes separadas que se mezclan justo antes de su uso para iniciar el curado. La primera parte (o 'lado A') carece de al menos uno de los componentes del sistema de curado, que en su lugar se incluye en la segunda parte (o 'lado B'). El lado A y el lado B son, por tanto, estables en el almacenamiento prolongado, ya que ninguno de los lados contiene todos los componentes necesarios para que ocurra la polimerización (curado). Justo antes de su uso, el lado A y el lado B se mezclan en la proporción que sea apropiada para el sistema de curado que se está empleando.

En una realización preferida de la invención, el lado B consiste solo en el iniciador de peróxido (generalmente peróxido de benzoilo) en algún tipo de medio de vehículo líquido (generalmente un plastificante a base de éster), mientras que el lado A contiene todos los demás componentes del adhesivo, mezclándose el lado A con el lado B en cualquier relación de aproximadamente 100:1 (lado A:lado B) a aproximadamente 5:1, preferentemente de 50:1 a 10:1. En esta realización, el promotor de amina, contenido en el lado A, es normalmente una amina terciaria aromática, prefiriéndose la N,N-dimetil-p-toluidina y la N,N-bis(2-hidroxiethyl)-p-toluidina. Los expertos en la materia a veces denominan un sistema de curado de este tipo un "sistema de curado 10:1" debido a la relación de mezcla preferida del lado A con respecto al lado B utilizado con este sistema de curado particular.

En otra realización preferida de la invención, la relación de mezcla del lado A con respecto al lado B se encuentra en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, prefiriéndose la relación de mezcla de 1:1. En esta realización, la base adhesiva (es decir, la formulación adhesiva menos todos los componentes del sistema de curado) puede verse como dividida en dos mitades iguales. Una mitad, el lado A, tiene el iniciador incorporado en la misma, mientras que la otra mitad, el lado B, tiene el promotor incorporado en la misma. La forma preferida de estos productos de relación de mezcla 1:1 emplea hidropéroxido de cumeno junto con cloruro de p-toluenosulfonilo como iniciadores en el lado A, mientras que el lado B incluye un promotor de tipo DHP, a veces junto con una pequeña cantidad de complejo de metal de transición (tal como acetilacetato de cobre). Por tanto, este sistema de curado a veces se denomina "sistema de curado 1:1" debido a la relación de mezcla preferida, de la misma manera que el sistema de curado 10:1 anterior.

Como se muestra en la sección experimental a continuación, son particularmente adecuadas mezclas de oligómeros de (met)acrilato de uretano para su uso en un sistema de curado 10:1.

Las composiciones adhesivas de ejemplo preferidas pueden comprender, basándose en el peso total de la composición, lo siguiente:

- (A) del 20 al 70 %, preferentemente del 35 al 65 % en peso de monómero de éster de (met)acrilato;
- (B) del 1 al 30 %, preferentemente del 3 al 28 %, especialmente del 5 al 28 % en peso de polímero elastomérico clorado;
- (C) del 1 al 30 %, preferentemente del 3 al 28 %, especialmente del 5 al 28 % en peso de modificador de impacto de núcleo-cubierta;
- (D) del 1 al 40 %, preferentemente del 1 al 30 % en peso, más preferentemente del 1 al 20 % de oligómero de (met)acrilato de uretano; y hasta el 10 % de monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácido.

En composiciones adhesivas particularmente preferidas, el peso combinado de los componentes (B) y (C) corresponde preferentemente a entre el 25 y el 40 % en peso del peso total de la composición, más preferentemente entre el 28 y el 40 % en peso, con frecuencia entre el 30 y el 40 % en peso.

Las composiciones adhesivas particularmente preferidas para su uso en un sistema de curado 10:1 contienen entre el 10 y el 20 % en peso de oligómero de (met)acrilato de uretano (D), basándose en el peso total de la composición y las composiciones preferidas para su uso en un sistema de curado 1:1 que contiene entre el 1 y el 10 % en peso (D).

Si bien la invención no está en particularmente limitada por el envase que contiene los lados A y B de la composición adhesiva, ni por los medios mediante los cuales se mezclan los lados A y B antes de su uso, se prefiere que los lados A y B estén envasados en barriles separados de un cartucho de dos barriles. Los dos barriles pueden estar adyacentes entre sí o concéntricos, uno montado dentro del otro. En su uso, el cartucho está montado en una "pistola" equipada con uno o más émbolos, que impulsan el adhesivo hacia adelante desde la parte posterior de los barriles, extruyéndose de este modo ambos lados A y B juntos a través de una boquilla mezcladora montada en la parte delantera del conjunto. Después, el adhesivo mezclado puede aplicarse directamente desde la boquilla a los sustratos que se han de unir.

Las realizaciones de la presente invención se describirán a modo de ejemplo. El Ejemplo de síntesis 1 se refiere a una resina UA-1 desvelada en una solicitud anterior, EP-A-0056713. Los otros ejemplos de síntesis se refieren a nuevas resinas e ilustran un tercer aspecto de la invención.

MATERIALES Y MÉTODOS

Simulsol PTKE es un etoxilato de 5 moles de pentaeritritol disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 355, valor de OH = 650 mgKOH/g).

Simulsol PTIE es un etoxilato de 3 moles de pentaeritritol disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 270, valor de OH = 800 mgKOH/g).

5 Simulsol PTPE es un etoxilato de 10 moles de pentaeritritol disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 575, valor de OH = 400 mgKOH/g).

Simulsol PTZE es un etoxilato de 20 moles de pentaeritritol disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 1015, valor de OH = 230 mgKOH/g).

10 Simulsol PTKP es un propoxilato de 5 moles de pentaeritritol disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 425, valor de OH = 530 mgKOH/g).

15 Simulsol TOIE es un etoxilato de 3 moles de trimetilolpropano disponible en Seppic SA de París, Francia (pm = 270, valor de OH = 630 mgKOH/g).

Bisomer PPM5 es un monometacrilato de polipropilenglicol, el producto de reacción de 5 moles de óxido de propileno con 1 mol de ácido metacrílico, disponible en Cognis Performance Chemicals RU Ltd.

20 Bisomer PEM6 es un monometacrilato de polietilenglicol, el producto de reacción de 6 moles de óxido de etileno con 1 mol de ácido metacrílico, disponible en Cognis Performance Chemicals RU Ltd.

25 El material denominado "amina TMP" en el Ejemplo de síntesis 10 a continuación es un trimetilolpropano propoxilado terminado en amina (peso molecular promedio 440, correspondiente a ~ 5,275 moles de óxido de propileno). por mol de TMP). Se obtuvo de los suministros de laboratorio de Sigma Aldrich (Gillingham, Dorset, Reino Unido), número de catálogo [39423-51-3]. Estructuralmente, en términos de número promedio de unidades de óxido de propileno por brazo, está cerca, por tanto, próximo a Simulsol PTKP, pero tiene los tres grupos OH terminales reemplazados por grupos NH₂.

30 Fascat 4202CL es un catalizador de reacción a base de estaño patentado disponible en Atofina.

Puede obtenerse monómero de diisocianato de isoforona de Bayer como Desmodur I.

35 El 2,4-diisocianato de tolueno utilizado en el ejemplo de síntesis 11 tenía el grado de pureza del 95 % del 2,4-diisocianato de tolueno ofrecido por los suministros de laboratorio de Sigma Aldrich (Gillingham, Dorset, Reino Unido).

Neopreno WM-1 y Neopreno WB son policloroprenos de uso general disponibles en DuPont Performance Elastomers.

40 Neopreno AD-20 es una calidad de adhesivo de policloropreno disponible en la misma fuente.

Tyrin® 3615P es un polímero de polietileno clorado disponible en DuPont Dow Elastomers S.A.

45 Nipol 1072 es un copolímero de butadieno-acrilonitrilo con funcionalidad ácido carboxílico que puede obtenerse en Zeon Chemicals.

50 La resina de poliéster ortoftálica utilizada en el ejemplo comparativo C22 es un producto de reacción de dietilenglicol, Pergaquick A150 (una amina etoxilada que puede obtenerse en Pergan GmbH), anhídrido ftálico y anhídrido maleico con una equivalencia del 5,3 % de glicol en exceso. La cantidad de Pergaquick empleada fue del 1,4 % en moles de la porción de glicol de la resina y la relación molar ftálica: maleica fue de 7:3. El polímero de poliéster se disolvió en monómero de estireno hasta un 35 % en peso de contenido de estireno y se preaceleró con un 3,6 % en peso de un acelerador de aminas aromáticas patentado.

Paraloid™ BTA 753 es un modificador de impacto de tipo MBS disponible en Rohm and Haas Company.

55 CD9053 es un éster de ácido trifuncional que puede obtenerse en Sartomer Company Inc.

Halox ZPLEX 111 es un pigmento anticorrosivo de fosfato de cinc complejo disponible en Halox, una división de Hammond Group Inc.

60 HET es N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina y se obtuvo en Sigma Aldrich Laboratory Supplies de Gillingham, Dorset, RU.

DMPT es N,N-dimetil-p-toluidina, obtenida en la misma fuente.

65 Reillcat ASY-2 es un acelerador de dihidropiridina purificada (PDHP) de calidad comercial, cuyo ingrediente activo es la 3,5-dietil-1,2-dihidro-1-fenil-2-propilpiridina.

La solución de EDTA es una solución del 7 % de sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (obtenida en Sigma Aldrich, como anteriormente) en una mezcla 50:50 de agua destilada y dietilenglicol.

Benzoflex 9-88 es un plastificante de éster de benzoato, predominantemente benzoato de dipropilenglicol, disponible en Eastman Chemical Company.

Ethanox 4703 es un antioxidante fenol impedido disponible en Albemarle Corporation.

HDK-N20 es una calidad patentada de sílice pirógena hidrófila disponible en Wacker Chemie AG.

Con la excepción de los ejemplos de adhesivo 34 y 36 y el ejemplo de adhesivo comparativo C35, los adhesivos se curaron para someterlos a ensayo con el sistema de curado 10:1, mezclándose el 2 % en peso de pasta de peróxido de benzoílo Perkadox BM-50R en el adhesivo (es decir, 98 g de adhesivo más 2 g de BM-50R). Para obtener resultados más fiables de los ensayos de tracción, es importante excluir la mayor cantidad posible de aire del adhesivo mezclado, por lo que el BM-50R se incorporó al adhesivo por medio del denominado "mezclador de velocidad" Hauschild AM501, un mezclador centrífugo de doble eje, habiendo dispensado anteriormente los dos componentes en una cuba de plástico de 100 ml equipada con una tapa de rosca. El mezclador somete a la cuba a una acción centrífuga doble de alta velocidad que dobla el iniciador en la mayor parte del adhesivo y fuerza hacia afuera las burbujas de aire. Para los ensayos de unión del adhesivo, el iniciador y el adhesivo se mezclaron a mano.

Para preparar muestras para los ensayos de tracción, el adhesivo iniciado se vertió en un hueco de 3 mm entre dos láminas de lámina de Melinex (Melinex es una marca bien conocida de lámina delgada de tereftalato de polietileno) con placas de vidrio de aproximadamente 30 cm cuadrados. El hueco de 3 mm se mantiene mediante espaciadores de PTFE de 3 mm de espesor. Las láminas fundidas resultantes se dejaron curar durante la noche a temperatura ambiente antes de que las muestras de ensayo se cortaran de ellas por medio de una prensa y un punzón. Las muestras de ensayo tienen forma de mancuerna, siendo las dimensiones según las muestras de ensayo de tipo 5 de la norma ISO 527 parte 3 (1995). Después, las muestras de ensayo se curaron durante 3 horas a 80 °C en un horno antes de analizarse de acuerdo con la misma norma ISO 527, en este caso, la parte 1 de la versión de 1993. El equipo de ensayo era una máquina de ensayo de tracción estática Instron con una célula de carga de 50 kN y un extensómetro sin contacto. Se usó una velocidad de desplazamiento de 5 mm/minuto para los ensayos de tracción.

Los ensayos de adhesión de cizalla por solapamiento en aluminio usaron trozos de ensayo de aluminio de calidad 6061-T6 de 25 mm de ancho y 1,62 mm de espesor. Estos se limpiaron con acetona antes de la unión. Se aplicó una pequeña gota de adhesivo iniciado en un extremo de los dos trozos de ensayo que se iban a unir y después se pusieron juntos los dos extremos adhesivos, en un molde de metal que coloca los dos de manera de proporcionar un solapamiento (1,25 mm) y un espesor de línea de unión (10 mil, es decir, 10 milésimas de pulgada (0,254 mm)) correctos. De esta manera, las muestras de ensayo se dejaron curar durante la noche a temperatura ambiente antes de curarse durante 16 horas a 40 °C antes del ensayo. Las juntas adhesivas se separaron, usando la misma máquina Instron, de acuerdo con la norma ISO 4587 (2003).

Los ensayos de cizalla por solapamiento en acero inoxidable se realizaron de la misma manera, usando acero inoxidable de tipo 304 de acuerdo con la norma ASTM A240. Los de acero laminado en frío (calidad comercial de acuerdo con la norma ASTM 1008) fueron muy similares, siendo la única diferencia que los trozos de ensayo de acero se desgastaron antes de la unión, usando un desbarbador equipado con papel de vidrio de grano 200.

Para someter a ensayo la resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción de juntas unidas de aluminio después de la exposición a un entorno corrosivo, las juntas adhesivas se prepararon en primer lugar como se ha descrito anteriormente. Después, después del post-curado, se colocaron en una cabina de pulverización salina de acuerdo con la norma DIN 50.021, Método SS (1988) durante un período de 7 días a la temperatura, la concentración de sal y el pH prescritos por la norma. Después, se determinó la resistencia adhesiva con la máquina Instron como se ha descrito.

Los ensayos de adhesión de cizalla por solapamiento en poliéster reforzado con vidrio (GRP, por sus siglas en inglés) usaron trozos de ensayo de laminado de GRP de aproximadamente 3 mm de espesor y 25 mm de ancho, fabricados a mano con una resina de poliéster insaturado isoftálico y una estera de vidrio de combinación de 600UD/150 cm obtenida en Chomarat. Estos trozos de ensayo también se limpiaron con acetona antes de la unión y se prepararon para proporcionar una longitud de solapamiento de 25 mm y un espesor de línea de unión de 3 mm. (En lugar de un molde de metal, que no sería apropiado para un material más variable como GRP, estas juntas se configuraron usando trozos cortados de la misma lámina de GRP para proporcionar una plantilla, junto con un espaciador de 3 mm para establecer el espesor de la línea de unión. Los trozos de ensayo se unieron con los dos lados no moldeado juntos, por lo que la unión debe estar libre de agente de desmoldeo.) Este solapamiento y espaciado difieren de los de la norma que se sigue, D5868 ASTM (1995), con el fin de simular más estrechamente las condiciones de uso en el campo del cliente. Al igual que con las muestras de ensayo de aluminio, las uniones se curaron durante la noche a temperatura ambiente, seguido de un post-curado de 16 horas a 40 °C. Se separaron con la máquina Instron habitual, de acuerdo con la norma ASTM D5868 (1995). La separación de agarre utilizada, sin embargo, difiere de la de la norma, empleándose 115 mm en lugar de 75 mm. Se consideró que

la separación de agarre más corta estaba torciendo las muestras de ensayo demasiado bajo la carga, lo que provocó demasiada descamación en los resultados.

Si se usara el mismo método de ensayo para determinar la resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción para los sustratos termoplásticos como la lámina acrílica, los resultados se verían distorsionados por la deformación del propio sustrato. Como consecuencia, se usó para estos sustratos un ensayo de resistencia a la cizalla por solapamiento compresivo, que se extrajo de la norma ASTM D2564 (2004), que en realidad es un ensayo para cementos de disolventes para tuberías de PVC. En este ensayo, un cuadrado de la lámina termoplástica de 25 mm x 25 mm x 5 mm de espesor se une a la parte superior de un trozo rectangular de la misma lámina, de dimensiones 25 mm x 50 mm. Estos se limpian con acetona antes de la unión y se configuran con un espesor de línea de unión de 30 mil (0,762 mm). En este caso, la línea de unión se fija mezclando en el adhesivo el 1 % en peso de perlas de vidrio de 30 mil (0,762 mm), una técnica bien conocida por los expertos en la materia. Las juntas preparadas se dejan curar a temperatura ambiente durante 72 horas antes del ensayo. El ensayo usa la misma máquina Instron, pero en modo compresivo. El más pequeño de los dos trozos de termoplástico adheridos se sujeta rígidamente mientras la máquina de ensayo empuja hacia abajo en el borde del más grande. La norma usa una velocidad de desplazamiento de 1,25 mm/minuto, pero en el caso de estos ensayos de adhesivo, se descubrió que esta velocidad lenta provocaba una deformación excesiva de los trozos de ensayo. Se descubrió que una velocidad más rápida de 13 mm/minuto somete mejor a ensayo el propio adhesivo. Aunque la norma se refiere al PVC, se aplicó a acrílico para estos ensayos, ya que el acrílico es un material preferido por los usuarios probables de este tipo de adhesivo.

En todos estos ensayos, se analizaron 5 muestras de ensayo de cada uno y se promediaron los resultados. Para los ensayos de tracción, sin embargo, también se menciona en las tablas el alargamiento máximo a la rotura, siendo éste el mejor resultado obtenido de las cinco muestras analizadas.

También se sometieron a ensayo algunos adhesivos (véase Tabla 4) para determinar el curado por ebullición y para determinar la dureza de la superficie, mezclando 500 g de adhesivo con 10 g de pasta de peróxido de benzoilo Perkadox BM-50R (50 % de contenido activo), a mano, teniendo cuidado de no introducir demasiado aire durante la mezcla. El adhesivo se vertió después en un cartucho dispensador de plástico, desde el cual se dispensaron 400 g en un denominado "cordón" de una pulgada de alto (2,54 cm) y seis pulgadas de largo (15,24 cm). Esto se dejó curar a temperatura ambiente, dejándose enfriar la masa curada durante la noche antes de cortarla por la mitad. La ebullición superficial y la ebullición central se clasificaron visualmente, de acuerdo con el volumen de burbujas de gas aparentes. Se usó una escala arbitraria de 1 a 5 para clasificar las formulaciones, con un valor de 1 que representa una formación de gas o una ebullición mínimas y 5 que representa una ebullición excesiva y una expansión gaseosa de la masa, similar a la formación de espuma. La dureza Shore D también se midió tanto en la superficie como en el centro, de acuerdo con el método de la norma ISO 868 (2003).

Ejemplos

Ejemplo de síntesis 1

Se preparó resina de acrilato de uretano UA-1 mediante la reacción de sorbitol, ϵ -caprolactona, diisocianato de isoforona (IPDI) y acrilato de 2-hidroxietilo. Su composición se desvela en la página 10 de la Patente Europea N.º 0056713A2.

Se cargaron 1,0 mol de sorbitol y 18,0 moles de ϵ -caprolactona en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron a 90-100 °C con agitación. Se obtuvo una dispersión turbia y homogénea a la que se le añadió ácido p-toluenosulfónico al 0,2 %. Comenzó una reacción exotérmica casi instantáneamente y la temperatura se elevó alcanzando un pico de 140-150 °C.

Se dejó enfriar el lote de forma natural durante 15 minutos y después se retiró al vacío. Se retiró menos del 2 % del peso de carga.

Después de la separación, la temperatura se ajustó a 100-110 °C y se añadieron 3,5 moles de diisocianato de isoforona. Comenzó un exotermia suave y se permitió que la temperatura del lote aumentara a 120-130 °C momento en el que se controló mediante enfriamiento.

Cuando terminó la exotermia, el lote se enfrió a 90-95 °C y se añadieron 3,5 moles de acrilato de 2-hidroxietilo y 100 ppm de hidroquinona. Se inició una alimentación de aire por debajo de la superficie y la temperatura se ajustó a 80-85 °C. El lote se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de isocianato fue inferior al 0,6 % (equivalente a una conversión del 95 %). Después, el lote se disolvió en estireno para proporcionar una composición que contenía aproximadamente el 60 % de sólidos en peso.

Ejemplo de síntesis 2

Se cargó un reactor de acero inoxidable con agitación continua con 42,452 kg de diisocianato de isoforona (IPDI) y una solución de 28 g de Inhibidor T, 19 g de benzoquinona y 37 g de toluidina (a veces denominada metil

hidroquinona) en 460 g de metacrilato de metilo. Esta mezcla se calentó a 45 °C y se añadió una solución de 10 g de Fascat 4202CL en 442 g de metacrilato de metilo. Gradualmente, se alimentaron al reactor 66,542 kg de Bisomer PPM5 y la reacción exotérmica elevó la temperatura hasta 61,5 °C. Esta alimentación tardó 90 minutos en completarse. Después de 30 minutos más a 61,5 °C, se descubrió que el contenido de isocianato era del 6,8 %. La temperatura del reactor se elevó a 80 °C y se añadió una solución de 19 g de Fascat 4202CL en 433 g de metacrilato de metilo. Después se alimentaron 17,033 kg de Simulsol PTKE gradualmente al reactor durante un período de 75 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor entre 80 °C y 85 °C. Cualquier resto de Simulsol PTKE residual que quedara en el recipiente de alimentación se aclaró después en el reactor con 7,562 kg adicionales de metacrilato de metilo. Una hora más tarde, se midió el contenido de isocianato del contenido del reactor y se descubrió que era del 0,16 %. se agitaron 45,010 kg de metacrilato de metilo en el contenido del reactor para proporcionar el producto, resina de acrilato de uretano UA-2, con un contenido de oligómero teórico del 70,8 %, siendo el resto el 29,2 % de metacrilato de metilo. Esto se enfrió de nuevo a la temperatura ambiente normal antes de decantar. Tenía una viscosidad de 7,0 Poise y una densidad de 1.0461 gcm⁻³.

Ejemplo de síntesis 3

Se cargó un reactor de vidrio con agitación continua con 191,614 g de diisocianato de isofoforona (IPDI) y una solución de 0,150 g de Inhibidor T, 0,200 g de toluhidroquinona y 0,100 g de benzoquinona en 2,35 g de metacrilato de metilo. La mezcla se calentó a 45 °C-50 °C y se añadió una solución de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después de esto, se alimentaron lentamente 299,045 g de Bisomer PPM5 en el reactor durante un período de 80 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor entre 55 °C y 60 °C. 40 minutos después de que se completara esta alimentación, se descubrió que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 7,29 %, por lo que la temperatura se elevó a 80 °C antes de la adición de una solución adicional de 0,100 g. de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después, se introdujeron gradualmente en el reactor 209,331 g de Simulsol PTZE durante un período de 110 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor por debajo de 85 °C. Después de que se completara esta alimentación, cualquier Simulsol PTZE residual restante en el recipiente de alimentación se aclaró en el reactor con otros 42,200 g de metacrilato de metilo. El reactor se mantuvo a 80 °C-85 °C hasta que el contenido de isocianato descendió a menos del 0,3 % (aproximadamente 1 hora), momento en el que se agitaron 250,000 g de metacrilato de metilo en la mezcla para proporcionar el producto, resina de acrilato de uretano UA-3, con un contenido teórico de oligómeros del 70,8 %. Esto se enfrió de nuevo a la temperatura ambiente normal antes de decantar.

Ejemplos de síntesis 4 a 9

Estos se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo de síntesis 3, usando los materiales y las cantidades que se muestran en la Tabla 1 a continuación. En todos los casos, las cantidades de inhibidores, catalizadores y diluyente de reactivo de metacrilato de metilo fueron las mismas que las utilizadas en el Ejemplo de síntesis 3. Todos los pesos se expresan en gramos, el contenido de NCO está en % (en peso) y los tiempos de alimentación son en minutos.

Tabla 1

EJEMPLO	3	4	5	6	7	8	9
RESINA	UA-3	UA-4	UA-5	UA-6	UA-7	UA-8	UA-9
IPDI	191,624	244,782	219,524	230,009	235,865	201,913	235,262
Bisomer PPM5	299,045	382,001	342,585	360,485	369,665	316,452	-
Bisomer PEM6	-	-	-	-	-	-	370,361
Tiempo de alimentación de Bisomer	80m	105m	105m	115m	100m	105m	125m
Contenido de NCO en la 1ª etapa	7,29 %	7,30 %	7,26 %	7,30 %	7,30 %	7,35 %	7,26 %
Simulsol PTZE	209,331	-	-	-	-	-	-
Simulsol PTIE	-	73,217	-	-	-	-	-
Simulsol PTPE	-	-	137,891	-	-	-	-
Simulsol PTKP	-	-	-	109,506	-	-	-
Simulsol TOIE	-	-	-	-	94,470	-	-
PEG400*	-	-	-	-	-	181,635	-
Simulsol PTKE	-	-	-	-	-	-	94,378
Tiempo de alimentación de poliol	110m	160m	125m	110m	95m	120m	110m
Contenido final de NCO	0,30 %	0,28 %	0,26 %	0,28 %	0,27 %	0,22 %	0,21 %

* = PEG400 es polietilenglicol de un peso molecular promedio de aproximadamente 400.

Ejemplo de síntesis 10

Un reactor de vidrio con agitación continua se cargó con 241,620 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y una solución de 0,150 g de inhibidor T, 0,200 g de toluhidroquinona y 0,100 g de benzoquinona en 235 g de metacrilato de metilo.

La mezcla se calentó a 45 °C-50 °C y se añadió una solución de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después de esto, se alimentaron lentamente 378,683 g de Bisomer PPM5 en el reactor durante un período de 105 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor entre 55 °C y 60 °C. 30 minutos después de que se completara esta alimentación, se descubrió que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 7,33 %. Puesto que se esperaba que la adición de un poliol con funcionalidad amina, en lugar de funcionalidad OH, al isocianato, fuera más vigorosamente exotérmica, la temperatura se enfrió a <20 °C antes de la siguiente etapa. Se alimentaron gradualmente 143,097 g de "amina TMP" en el reactor durante un período de 190 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor por debajo de 40 °C. Después de que se completara esta alimentación, cualquier "amina TMP" residual que quedara en el recipiente de alimentación se aclaró en el reactor con 42,200 g adicionales de metacrilato de metilo. En este punto, se descubrió que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 0,02 %, por lo que se agitaron 250,000 g de metacrilato de metilo en la mezcla para proporcionar resina de acrilato de uretano UA-10, contenido teórico de oligómero del 70,7 % en monómero de diluyente de reactivo de metacrilato de metilo.

Ejemplo de síntesis 11

Se cargó un reactor de vidrio con agitación continua con 199,302 g de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) y una solución de 0,150 g de inhibidor T, 0,200 g de toluhidroquinona y 0,100 g de benzoquinona en 2,35 g de metacrilato de metilo. La mezcla se calentó a 30 °C y se añadió una solución de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después de esto, se introdujeron 398,657 g de Bisomer PPM5 lentamente en el reactor durante un período de 85 minutos, aplicando un enfriamiento vigoroso para mantener la temperatura en el reactor por debajo de 40 °C. (El TDI es más reactivo que el IPDI y genera una exotermia más fuerte). 35 minutos después de que se completara esta alimentación, se descubrió que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 8,2 %, por lo que la temperatura se elevó a 60 °C antes de la adición de una solución adicional de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después, se introdujeron gradualmente 102,041 g de Simulsol PTKE en el reactor durante un período de 60 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor por debajo de 65 °C. Después de que se completara esta alimentación, cualquier Simulsol PTKE residual restante en el recipiente de alimentación se aclaró en el reactor con otros 42,200 g de metacrilato de metilo. El reactor se mantuvo a 60 °C-65 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a 0,3 % (aproximadamente 30 minutos), momento en el que se agitaron 250,000 g de metacrilato de metilo en la mezcla y el producto resultante, resina de acrilato de uretano UA-11, se enfrió de nuevo a temperatura ambiente normal. El contenido teórico de oligómeros de la solución fue del 70,8 %.

Ejemplo de síntesis 12

Este producto es esencialmente la misma composición que UA-2 (Ejemplo de síntesis 2), pero está hecho con un orden de adición de materias primas diferente.

Un reactor de vidrio agitado continuamente se cargó con 235,815 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y una solución de 0,150 g de inhibidor T, 0,200 g de toluhidroquinona y 0,100 g de benzoquinona en 2,35 g de metacrilato de metilo. La mezcla se calentó a 45 °C-50 °C y se añadió una solución de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después de esto, se alimentaron lentamente 94,600 g de Simulsol PTKE en el reactor durante un período de 100 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor entre 55 °C y 60 °C. 40 minutos después de que se completara esta alimentación, se descubrió que el contenido de isocianato de la mezcla de reacción era del 7,33 %, por lo que la temperatura se elevó a 80 °C antes de la adición de una solución adicional de 0,100 g de Fascat 4202CL en 2,400 g de metacrilato de metilo. Después, se introdujeron gradualmente 369,585 g de Bisomer PPM5 en el reactor durante un período de 105 minutos, manteniendo la temperatura en el reactor por debajo de 85 °C. Después de que se completara esta alimentación, cualquier Bisomer residual restante en el recipiente de alimentación se aclaró en el reactor con 42,200 g adicionales de metacrilato de metilo. El reactor se mantuvo a 80 °C-85 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo al 0,22 % (aproximadamente 45 minutos), momento en el que se agitaron 250,000 g de metacrilato de metilo en la mezcla y el producto resultante, resina de acrilato de uretano UA-12, (contenido teórico de oligómero del 70,8 %) se enfrió nuevamente a temperatura ambiente normal.

Preparación de ejemplos de adhesivo

En primer lugar, se prepararon soluciones madre de los elastómeros de policloropreno Neopreno WB y neopreno WM-1 en metacrilato de metilo pesando un 35 % en peso de elastómero y un 65 % en peso de metacrilato de metilo en recipientes que después se taparon y rotaron en un mezclador de rodillos de laboratorio durante varias horas, a veces durante la noche, hasta que el elastómero se hubo disuelto completamente.

El mezclador utilizado para preparar todos los ejemplos de adhesivos fue un mezclador de alta cizalla Ross VMC2 fabricado por Charles Ross & Son Company of Hauppauge, Nueva York. Éste tiene un recipiente de mezcla de

acero inoxidable de 5 litros de capacidad, equipado con una cuchilla de dispersión de alta cizalla circular de 2½ pulgadas (6,35 cm) y barredoras giratorias laterales para evitar que el material se adhiera a los lados del recipiente de mezcla en lugar de mezclarse con la masa del producto por la cuchilla de dispersión. Cuando está en uso, el recipiente está equipado con una tapa cerrada herméticamente para evitar pérdidas de monómero durante la mezcla.

Ejemplo de Adhesivo 13

En primer lugar, se pesaron 370,1 g de metacrilato de metilo en un recipiente y se disolvieron 0,235 g de 1,4-naftaquinona en él. Después se pesaron 1746,0 g de la solución de Neopreno WB al 35 % y 6710 g de la solución de Neopreno WM-1 al 35 % en un recipiente de plástico de 5 litros, al que se le añadieron 188,0 g de resina de acrilato de uretano UA-2 y 611,0 g de resina de acrilato de uretano UA-1. Los contenidos del recipiente se agitaron para conseguir una mezcla homogénea y después se transfirieron al recipiente de mezcla del Ross VMC2. También se añadieron 211,5 g de ácido metacrílico, 32,9 g de Sartomer CD9053 y aproximadamente dos tercios de la solución de 1,4-naftaquinona a este recipiente, que después se tapó y se mezcló a una velocidad del dispersador de 40 Hz (velocidad de la barredora de 11 Hz) durante 10 minutos. Durante este tiempo, se disolvieron 23,5 g de HET y 23,5 g de cera IGI 1977 en la solución restante de 1,4-naftaquinona a través de la acción del calor. Esta solución se añadió al recipiente de mezcla al final de los 10 minutos y se mezcló durante 5 minutos adicionales. A continuación de esto, la velocidad del dispersador se aumentó a 47 Hz, la velocidad de la barredora se redujo a 8 Hz y se añadieron lentamente 23,27 g de carbonato de calcio y 799,0 g de Paraloid BTA 753. El producto adhesivo A-13 pudo decantarse del recipiente una vez que estos componentes se mezclaron completamente, lo que llevó 45-55 minutos. Los porcentajes en peso de los diversos componentes en A-13 se muestran en la Tabla 2. El porcentaje en peso de metacrilato de metilo que se muestra en esta Tabla es la cantidad combinada del metacrilato de metilo que se pesó al inicio (7,9 % de la composición total) y eso se añadió como parte de las soluciones madre (24,1 % y 9,3 % de la composición total, respectivamente). Análogamente, los porcentajes en peso de los elastómeros son los de los elastómeros sólidos contenidos en la composición, no los de las soluciones madre.

Ejemplo de adhesivo 14

El ejemplo de adhesivo 14 es casi idéntico al ejemplo de adhesivo 13, pero usa un sistema acelerador diferente. En primer lugar, se pesaron 3710 g de metacrilato de metilo en un recipiente y se disolvieron 0,235 g de 1,4-naftaquinona. Después se pesaron 1745,0 g de la solución de Neopreno WB al 35 % y 6710 g de la solución de Neopreno WM-1 al 35 % en un recipiente de plástico de 5 litros, al que se le añadieron 188,0 g de resina de acrilato de uretano UA-2 y 6110 g de resina de acrilato de uretano UA-1. Los contenidos del recipiente se agitaron para conseguir una mezcla homogénea y después se transfirieron al recipiente de mezcla del Ross VMC2, seguido de 211,5 g de ácido metacrílico y 32,9 g de Sartomer CD9053. La solución de 1,4-naftaquinona preparada anteriormente en metacrilato de metilo se usó después para aclarar el recipiente de CD9053 en el recipiente de mezcla, que después se tapó y se mezcló a una velocidad del dispersador de 40 Hz (velocidad de la barredora de 11 Hz) durante 10 minutos. Después se añadieron 23,5 g de cera IGI 1977 y 23,5 g de DMPT al recipiente de mezcla y se mezclaron durante 5 minutos adicionales. A continuación de esto, la velocidad del dispersador se aumentó a 47 Hz, la velocidad de la barredora se redujo a 8 Hz y se añadieron lentamente 23,27 g de carbonato de calcio y 799,0 g de Paraloid BTA 753. El producto adhesivo A-14 pudo decantarse del recipiente una vez que estos componentes se mezclaron completamente. Los porcentajes en peso de los diversos componentes en A-14 también se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de adhesivo 15

Este ejemplo usa un elastómero de polietileno clorado en lugar de los elastómeros de Neopreno.

Se pesaron 1959,0 g de metacrilato de metilo en el recipiente de mezcla del Ross VMC2 y se le añadieron los siguientes ingredientes al mismo.

- 0,235 g de 1,4-naftaquinona
- 211,5 g de ácido metacrílico
- 188,0 g de resina de acrilato de uretano UA-2
- 611,0 g de resina de acrilato de uretano UA-1
- 32,9 g de Sartomer CD9053, aclarando el recipiente en el recipiente con 50 g de metacrilato de metilo
- 23,5 g de HET, disuelto en 50 g de metacrilato de metilo.

Estos ingredientes se mezclaron a una velocidad de 40 Hz, las barredoras funcionaron a una velocidad de 11 Hz. A esta mezcla se le añadieron 23,5 g de cera IGI 1977 y 728,5 g de elastómero de polietileno clorado Tyrin 3615P, que se mezclaron en el volumen durante 10 minutos a 40 Hz. A continuación de esto, la velocidad del dispersador se aumentó a 47 Hz, la velocidad de la barredora se redujo a 8 Hz y se añadieron 23,3 g de carbonato de calcio y 799,0 g de Paraloid BTA 753. La mezcla continuó durante 45 minutos o hasta que el Tyrin se disolvió completamente y la mezcla tenía una consistencia cremosa. Después, el producto adhesivo A-15 pudo decantarse del recipiente de mezcla. Su composición porcentual en peso también se muestra en la Tabla 2.

Ejemplos de adhesivo 16 a 20

Estos materiales se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo de adhesivo 13, con la única diferencia de que el Ejemplo de adhesivo 18 se preparó usando soluciones madre del 40 % de los elastómeros, en lugar del 35 %, debido al alto contenido de elastómeros de esta formulación. Sus porcentajes en peso de las composiciones se indican en la tabla 2.

Tabla 2

EJEMPLO	13	14	15	16	17	18	19	20
PRODUCTO	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
MATERIA PRIMA								
Metacrilato de metilo	41,3	41,3	43,8	53,3	43,3	43,3	42,3	42,3
Ácido metacrílico	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
PRODUCTO	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
MATERIA PRIMA								
1,4-NQ	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Neopreno WB	13,0	13,0	-	13,0	3,6	20,2	13,0	13,0
Neopreno WM1	5,0	5,0	-	5,0	1,4	7,8	4,0	4,0
Tyrin 3615P	-	-	15,5	-	-	-	-	-
UA-1	13,0	13,0	13,0	3,5	13,0	13,0	-	17,0
UA-2	4,0	4,0	4,0	1,5	4,0	4,0	-	-
UA-3	-	-	-	-	-	-	17,0	-
IG 1977	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HET	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DMPT	-	0,5	-	-	-	-	-	-
CD9053	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
CaCO ₃	0,495	0,495	0,495	0,495	0,495	0,495	0,495	0,495
BTA-753	17,0	17,0	17,0	17,0	28,0	5,0	17,0	17,0

10 Ejemplo comparativo CA-21

Se proporcionó para la comparación una composición adhesiva que contenía una mezcla de monómero de éster de (met)acrilato, resina de acrilato de uretano, goma de nitrilo y partículas de núcleo-cubierta.

- 15 Se disolvieron 47,0 g de inhibidor de 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol en 1305,4 g de metacrilato de metilo en un vaso de precipitados. Después se dispensaron 1634,0 g de una solución al 25 % en peso de goma Nipol 1072 en metacrilato de metilo en un recipiente de plástico grande y se agitaron los ~50 ml de la solución inhibidora en el mismo. Esta mezcla se transfirió después al recipiente de acero inoxidable del Ross VMC2, seguido de 235,0 g de ácido metacrílico y 866,21 g de resina de acrilato de uretano UA-1. El recipiente se mezcló durante 5 minutos a una
- 20 velocidad de cuchilla de 40 Hz, velocidad de la barredora de 11 Hz antes de alterar estas velocidades a 47 Hz y 8 Hz respectivamente y añadir 39,01 g de HET, seguido, lentamente, de 408,9 g de Paraloid BTA 753. Después de 55 minutos de mezcla adicional, el producto se enfrió a menos de 32 °C con solo las cuchillas barredoras en funcionamiento, a 6 Hz. 164,5 g de metacrilato fosfato de etilenglicol se mezclaron con los ~ 50 ml restantes de solución inhibidora y se agitaron en el lote a 30 Hz, velocidad de la barredora 8 Hz. Después de 10 minutos de
- 25 mezcla, el producto adhesivo CA-21 se enfrió a menos de 30 °C y se decantó del mezclador.

Ejemplo comparativo CA-22

- 30 Se proporcionó para la comparación una composición adhesiva que contenía una mezcla de monómero de éster de (met)acrilato, Neopreno, resina de poliéster ortoftálico y partículas de núcleo-cubierta.

- En primer lugar, se preparó una solución madre de composición de Neopreno AD-20 al 27 % en peso, ácido metacrílico al 1,5 %, metacrilato de laurilo al 7,5 % y metacrilato de metilo al 64 % mediante la técnica habitual de
- 35 mezcla de rodillos empleada para hacer soluciones madre de elastómeros. (El Neopreno AD-20 no se disuelve fácilmente en metacrilato de metilo solo). Después se dispensaron 3133,0 g de esta solución madre en un vaso de precipitados y se mezclaron 470,0 g de una resina de poliéster ortoftálico (poliéster al 65 % en estireno) en el mismo antes de transferir esta mezcla al recipiente del Ross VMC2. A esta mezcla se le añadió una solución de 0,235 g de 1,4-naftaquinona en 85,0 g de metacrilato de metilo, seguido de 94,0 g de plastificante de ftalato de dibutilo, que se mezclaron durante 10 minutos a una velocidad del dispersador de 40 Hz, 11 Hz de velocidad de la barredora.
- 40 Durante este tiempo, se disolvieron 18,8 g de HET en 100,0 g de metacrilato de metilo a través de la acción del calor. Esta solución se añadió al recipiente de mezcla al final de los 10 minutos y se mezcló durante 5 minutos adicionales. A continuación de esto, la velocidad del dispersador se aumentó a 47 Hz, la velocidad de la barredora se redujo a 8 Hz y se añadieron lentamente 799,0 g de Paraloid BTA 753. Esto se mezcló durante más de 55

minutos, después, el lote se enfrió a menos de 32 °C con el dispersador apagado, pero las cuchillas de la barredora aún funcionaban a 6 Hz. Después, el producto adhesivo CA-22 pudo decantarse del recipiente de mezcla.

Ejemplo comparativo CA-23

Se proporcionó para la comparación una composición adhesiva que contenía una mezcla de monómero de éster de (met)acrilato, Neopreno y partículas de núcleo-cubierta.

Se disolvieron 0,235 g de 1,4-naftaquinona en 810,52 g de metacrilato de metilo. Después se dispensaron 2679,0 g de una solución al 20 % de goma de Neopreno AD-20 en metacrilato de metilo en un recipiente de plástico de 5 litros y la solución de naftaquinona se agitó en el mismo. La mezcla se vertió en el recipiente del Ross VMC2 y se le añadieron 235,0 g de ácido metacrílico antes de mezclar durante 10 minutos a una velocidad de 40 Hz, velocidad de la barredora de 11 Hz. Después se añadieron 35,25 g de N,N-dimetil-p-toluidina y se mezclaron durante 5 minutos. Después de aumentar la velocidad del dispersador a 47 Hz y de disminuir la velocidad de la barredora a 8 Hz, se añadieron lentamente 940,0 g de Paraloid BTA 753, y después se continuó mezclando durante 55 minutos. El producto adhesivo CA-23 se enfrió a menos de 32 °C con solo las cuchillas barredoras aún en funcionamiento, antes de ser decantado del recipiente de mezcla.

Ejemplo comparativo CA-24

Se proporcionó para comparación una composición adhesiva que contenía una mezcla de monómero éster de (met)acrilato, goma de nitrilo, resina de poliéster ortoftálico y partículas de núcleo-cubierta.

Se disolvieron 0,235 g de 1,4-naftaquinona en 1203,0 g de metacrilato de metilo. Después se dispensaron 1880,0 g de una solución al 25 % de goma de nitrilo Nipol DN4555 en metacrilato de metilo en un recipiente de plástico de 5 litros y la solución de naftaquinona se agitó en el mismo. La mezcla se vertió en el recipiente del Ross VMC2 y se añadieron 47,0 g de ácido metacrílico, seguido de 235,0 g de metacrilato de laurilo, antes de mezclar durante 10 minutos a una velocidad de 40 Hz, velocidad de la barredora de 11 Hz. Después se añadieron 470,0 g del mismo poliéster ortoftálico que se usó en el Ejemplo comparativo 3 al mezclador, junto con 188 g de HET. Estos se mezclaron durante 5 minutos. Después de aumentar la velocidad del dispersador a 47 Hz y de disminuir la velocidad de la barredora a 8 Hz, se añadieron 846,0 g de Paraloid BTA 753 lentamente, y después se continuó mezclando durante 55 minutos. El producto adhesivo CA-24 se enfrió a menos de 32 °C con solo las cuchillas barredoras aún en funcionamiento, antes de ser decantado del recipiente de mezcla.

Los adhesivos se iniciaron y se prepararon las muestras de ensayo para ensayos de tracción como se describen en la sección de Materiales y Métodos. Los trozos de ensayo se sometieron a ensayos de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 (1993), referidos anteriormente.

Tabla 3

EJEMPLO DE ADHESIVO	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura máximo (%)	Alargamiento a la rotura promedio (%)
A-13	18,8	786,0	70,4	53,8
A-14	18,6	787,0	93,3	88,0
CA-21	36,7	2075,0	14,5	12,8
CA-22	20,3	1532,0	77,9	71,0
CA-23	17,2	1085,0	91,6	68,2
CA-24	23,3	1152,0	128,1	114,8
A-15	21,2	1090,0	57,0	46,1
A-16	22,7	911,0	86,2	78,4
A-17	25,8	1311,0	92,9	83,4
A-18	14,7	515,0	35,7	24,5
A-19	19,1	892,0	51,4	38,5
A-20	18,7	742,0	101,8	81,8

En términos simples, el módulo es una medida de la rigidez del material curado. Cuando el adhesivo se usa para unir dos sustratos, la resistencia de la unión dependerá en parte de la química en la superficie de contacto adhesivo-sustrato (es decir, qué tan bien se adhiere el adhesivo al sustrato) y en parte de qué tan bien se transmiten las fuerzas mecánicas entre el adhesivo y el sustrato cuando la unión se pone en tensión. Si un adhesivo curado muestra un módulo demasiado alto, especialmente si el alargamiento es bajo, esto tiene un efecto perjudicial en la transmisión de fuerzas entre el adhesivo y el sustrato que da como resultado, en algunos casos, un enlace más débil. Los resultados en la Tabla 3 deben observarse con esto en mente. La mayoría de los módulos de adhesivo en esta tabla se encuentran en el intervalo de 700-1200 MPa y la mayoría de los alargamientos a la rotura están por encima del 50 %. El adhesivo comparativo CA-21, sin embargo, es mucho más rígido, con un módulo de tracción superior a 2000 MPa y cifras de alargamiento inferiores al 15 %. También está claro que cuando se emplean niveles

altos de goma de policloropreno, lo que requiere el uso de solamente pequeñas cantidades de modificador de impacto de núcleo-cubierta (niveles altos de ambos proporcionarían un adhesivo extremadamente viscoso que sería imposible de mezclar), esta combinación deprime todo de las propiedades de tracción medidas.

- 5 Los adhesivos se sometieron a ensayo adicionalmente para determinar la ebullición y la dureza de la superficie, como se ha descrito antes. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

EJEMPLO	Clasificación de ebullición en superficie	Clasificación de ebullición en el centro	Dureza del cordón en superficie	Dureza del cordón en el centro
A-13	2	2	50-55	45-50
A-14	1	1	65-70	65-70
CA-21	1	2	25-28	20-25
CA-22	4	3	65-70	70-72
CA-23	5	5	35-40	48-52
CA-24	3	3	60-65	60-65
A-15	4	3	68-72	70-75
A-16	3	3	55-60	65-68
A-17	3	2	62-65	68-70
A-18	2	2	48-52	54-56
A-19	2	1	60-65	70-75
A-20	3	2	50-55	54-55

- 10 Como se esperaba del contenido de la solicitud PCT WO2005/040295, mencionado anteriormente, CA-22 funciona mejor en el ensayo de ebullición en superficie que el adhesivo de la técnica conocida en el momento de esa patente, CA-23. Sorprendentemente, sin embargo, el cambio de poliéster insaturado a (met)acrilato de uretano como la resina reactiva en el adhesivo produce una mejora adicional en el control de la ebullición/formación de gas cuando el adhesivo se cura en una masa grande. Los adhesivos de la invención serían especialmente adecuados para su uso en las secciones gruesas utilizadas habitualmente para unir piezas grandes, mientras que los adhesivos del tipo CA-23 enseñados por la técnica anterior no lo serían.

- 20 Todos los adhesivos A-13 a A-18 contienen mezclas de oligómeros de (met)acrilato de uretano y estos resultados ilustran que dichas mezclas son especialmente adecuadas para un sistema de curado de tipo 10:1. El adhesivo A-19 contiene solo el oligómero UA-3, que es un nuevo oligómero de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención. Esta composición presentó una menor ebullición en superficie y una ebullición en el centro en comparación con A-20, que es una composición correspondiente en la que el oligómero de met (acilato) de uretano era el componente UA-1.

- 25 Después, los adhesivos se usaron para unir tres tipos diferentes de sustrato: un metal (aluminio), un plástico termoestable (laminado de poliéster reforzado con vidrio) y un termoplástico (lámina acrílica). Las resistencias a la cizalla de las juntas se determinaron mediante los métodos descritos en la sección Materiales y métodos. Estos se exponen en la Tabla 5, junto con el modo de fallo de la junta adhesiva.

- 30 Adh = fallo del adhesivo, es decir, la junta falla en la superficie de contacto adhesivo-sustrato.

Coh = fallo cohesivo, es decir, la junta falla dentro del cuerpo del adhesivo curado, no en la superficie de contacto con el sustrato.

- 35 Sub = fallo del sustrato, es decir, la unión falla dentro del cuerpo del sustrato, no en la superficie de contacto.

Tabla 5

EJEMPLO DE ADHESIVO	Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (ALUMINIO) (MPa)	Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (GRP) (MPa)	Resistencia a la cizalla por solapamiento de compresión (ACRÍLICO)
A-13	19,4 Coh	9,1 Coh/Sub	19,9 Coh (<2 % de Sub)
A-14	21,0 Coh	8,1 Coh/Sub	14,2 Sub
CA-21	25,8 Adh	6,6 Sub	22,1 Sub/Adh
CA-22	16,4 Adh	9,3 Sub	26,4 Coh/Sub
CA-23	18,4 Adh	8,1 Sub	24,4 Sub/Adh
CA-24	5,1 Adh	8,0 Sub	22,4 Sub/Adh
A-15	21,3 Coh (<30 % Adh)	7,6 Sub (<5 % Coh)	21,7 Sub/Adh

(continuación)

EJEMPLO DE ADHESIVO	Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (ALUMINIO) (MPa)	Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (GRP) (MPa)	Resistencia a la cizalla por solapamiento de compresión (ACRÍLICO)
A-16	19,8 Coh	11,4 Sub (<5 % Coh)	21,6 Coh/Adh
A-17	19,7 Coh	7,6 Sub	19,7 Sub/Coh/Adh
A-18	23,8 Coh	9,1 Sub (<5 % Coh)	19,1 Sub/Coh
A-19	17,3 Coh	7,9 Sub	19,2 Sub/Coh
A-20	16,1 Coh	8,8 Sub (<5 % Coh)	18,1 Coh

Los adhesivos de la invención funcionan bien en todos los sustratos que ilustran la versatilidad potenciada proporcionada por los adhesivos de acuerdo con la presente invención.

- 5 El adhesivo CA-24 de la técnica anterior proporciona un funcionamiento inferior sobre el aluminio, lo que demuestra que, aunque esta tecnología es capaz de unirse bien a los plásticos, es menos apropiada para la unión a metales. El adhesivo CA-21 de la técnica anterior, sin embargo, parece menos adecuado para la unión al poliéster reforzado con vidrio. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el funcionamiento inferior de CA-21 en la unión de GRP es una consecuencia del módulo de tracción relativamente alto de este adhesivo y el alargamiento bajo en el estado curado (véase la Tabla 3 anterior). La mayor rigidez y menor extensibilidad de esta formulación perjudica la transferencia de tensiones entre el sustrato y el adhesivo cuando la junta se pone bajo carga, dando como resultado el fallo del sustrato a un valor más bajo que los observados para otros adhesivos con módulos de tracción más bajos y mayores alargamientos a la rotura.
- 10
- 15 Los resultados anteriores también muestran que el adhesivo A-19, que contenía el nuevo oligómero UA-3 de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, también presentó una adhesión potenciada a los sustratos de acrílico y aluminio, en comparación con el adhesivo A-20 que contenía un oligómero de (met)acrilato de uretano UA-1.

- 20 También debe señalarse la diferencia en el mecanismo de fallo de los enlaces al aluminio entre los adhesivos de acuerdo con la invención y los de la técnica anterior. Los adhesivos de acuerdo con la invención muestran un fallo cohesivo, es decir, dentro del propio cuerpo del adhesivo, mientras que los de la técnica anterior muestran un fallo del adhesivo, es decir, un fallo en la superficie de contacto adhesivo-sustrato. Generalmente, los expertos en la materia aceptan que el fallo cohesivo es preferible al fallo adhesivo, ya que el fallo adhesivo demuestra una deficiencia en la capacidad del adhesivo para unirse al sustrato, una deficiencia que puede provocar que el enlace falle en condiciones más agresivas. Un ejemplo de condiciones más agresivas sería la exposición de la junta adhesiva a un entorno corrosivo. Para demostrar esto, se prepararon juntas adhesivas al aluminio de la misma manera que antes usando los adhesivos A-13, CA-21, CA-22 y CA-23. Después, estas juntas se colocaron en una cabina de pulverización salina durante 7 días antes de la determinación de las resistencias a la cizalla por solapamiento. Estos datos se exponen en la Tabla 6.

30

Tabla 6

EJEMPLO	Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (MPa) (Aluminio, pulverización de sal durante 7 días)
A-13	10,9 Coh/Adh
CA-21	3,3 Adh
CA-22	0,6 Adh
CA-23	11,35 Adh

- 35 Las composiciones de la técnica anterior CA-21 y CA-22 han fallado claramente en estas condiciones más duras. Solo el adhesivo de acuerdo con la invención y la composición de la técnica anterior CA-23 han mantenido su resistencia adhesiva en el entorno corrosivo.

Además, A-13 muestra una combinación de fallo "cohesivo" y "adhesivo", mientras que el adhesivo comparativo CA-23 muestra fallo "adhesivo", que es menos favorable.

40 Ejemplos de adhesivo 25 a 33

- Se prepararon los adhesivos A-25 a A-33 exactamente de la misma manera que el adhesivo A-13 del Ejemplo de adhesivo 13, excepto porque en cada caso, la resina de acrilato de uretano UA-2 se reemplazó por la misma cantidad de cada una de las resinas de acrilato de uretano UA-4 a UA-12; las nuevas resinas de (met)acrilato de uretano ilustran el tercer aspecto de la presente invención. Éstas se curaron con un 2 % de pasta Perkadox BM-50R, moldeándose como se ha descrito anteriormente y las propiedades de tracción de los adhesivos curados se determinaron como en los ejemplos de adhesivo A-13 a A-20 y CA-21 a CA-24. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

45

Tabla 7

ADHESIVO	(MET)ACRILATO DE URETANO	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura máximo (%)	Alargamiento a la rotura promedio (%)
A-25	UA-4	21,9	9363,0	79,4	71,3
A-26	UA-5	19,9	810,0	61,8	57,5
A-27	UA-6	22,1	927,0	88,8	79,4
A-28	UA-7	22,9	1005,0	90,0	82,6
A-29	UA-8	20,8	979,0	94,6	81,7
A-30	UA-9	21,7	1441,0	84,0	74,9
A-31	UA-10	22,1	1015,0	90,6	77,6
A-32	UA-11	22,0	950,0	95,8	79,0
A-33	UA-12	21,6	879,0	80,6	75,2

Las nuevas resinas de (met)acrilato de uretano presentan un alargamiento a la rotura promedio de al menos el 50 % y la mayoría presenta un módulo adhesivo en el intervalo de 700-1200 MPa.

- 5 Los dos modos más preferidos de la invención, que son los adhesivos A-13 y A-14, se mostraron adecuados para unir una gama más amplia de sustratos metálicos y no metálicos. Se curaron, como previamente, con un 2 % de pasta de peróxido de benzoilo al 50 %, como anteriormente, y se realizaron ensayos de cizalla por solapamiento de la misma manera que antes. Los resultados se exponen en la Tabla 8. (Los ensayos en metales son de tracción, aquellos en termoplásticos son de compresión, todos los resultados son en AMP).
- 10

Tabla 8

ADHESIVO	A-13	A-14
Acero inoxidable	18,1 Coh/Adh	15,5 Adh/Coh
Acero laminado en frío sometido a abrasión	18,2 Coh	16,1 Coh
ABS	13,6 Coh/Sub	14,3 Coh/Sub
PVC	16,1 Sub/Adh	14,2 Sub

- 15 Los adhesivos A-13 a A-33 y los adhesivos comparativos CA-21 a CA-24 descritos anteriormente se curaron todos con el "sistema de curado 10:1" de peróxido de benzoilo + amina aromática terciaria para generar los resultados de ensayo expuestos en las Tablas 3 a 8. Con el fin de demostrar que los adhesivos de la invención son adaptables al "sistema de curado 1:1" de hidropéroxido de cumeno + cloruro de sulfonilo + dihidropiridina, se prepararon otros dos ejemplos de adhesivo. El ejemplo de adhesivo 34 es una versión del ejemplo de adhesivo 13, adaptado para el curado con el sistema de curado 1:1, mientras que el ejemplo comparativo 35 es una versión del ejemplo comparativo 21, también adaptado para su uso con el sistema de curado 1:1.
- 20

Ejemplo de adhesivo 34

- 25 Se disolvieron 11,75 g de BHT en 1043,42 g de metacrilato de metilo. Después, se pesaron 1477,1 g de una solución madre al 35 % de Neopreno WB más 894,5 g de una solución madre al 35 % de Neopreno WM-1 en un recipiente de plástico de 5 litros y se añadieron casi todos los 40 g de la solución de BHT preparada anteriormente. El recipiente se agitó suavemente para mezclar su contenido antes de cargarlo en el recipiente de mezcla del Ross VMC2, seguido de 188,8 g de ácido metacrílico, 2,35 g de solución de EDTA y 20,68 g de cloruro de *p*-toluenosulfonilo. El contenido del recipiente se mezcló durante 10 minutos a una velocidad del dispersador de 40 Hz, velocidad de la barredora de 11 Hz, antes de la adición de 23,5 g de cera IGI 1977, 211,5 g de resina de acrilato de uretano UA-1 y 35,25 g de ácido maleico que se había molido a un polvo fino. La mezcla continuó a una velocidad del dispersador de 47 Hz y una velocidad de la barredora de 8 Hz durante 5 minutos, después de lo cual se añadieron lentamente 16,45 g de Halox ZPLEX 111, 11,75 g de polvo de carbonato de calcio y 705,0 g de Paraloid BTA 753. Después de 55 minutos de mezcla adicional, se dejó enfriar el lote a menos de 32 °C con el dispersador apagado, pero las cuchillas de la barredora aún funcionando a 6 Hz. Después del enfriamiento, se añadieron 32,9 g de Sartomer CD9053 mezclado con los restantes ~40 g de solución de BHT en metacrilato de metilo, seguidos de 25,85 g de hidropéroxido de cumeno. Estos ingredientes finales se mezclaron durante 10 minutos a una velocidad del dispersador de 30 Hz, una velocidad de la barredora de 8 Hz, mientras se aplicaba enfriamiento al recipiente de mezcla. Después, el enfriamiento continuó con las cuchillas de la barredora funcionando a 6 Hz hasta que la temperatura del lote descendió por debajo de 30 °C, cuando el producto adhesivo A-34 pudo decantarse del recipiente de mezcla.
- 30
- 35
- 40

Ejemplo comparativo CA-35

- 45 Se proporcionó para la comparación una composición adhesiva que contenía una mezcla de monómero de éster de (met)acrilato, goma de nitrilo, resina de acrilato de uretano y partículas de núcleo-cubierta.

Se disolvieron 18,8 g de inhibidor de 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol en 1495,5 g de metacrilato de metilo en un vaso de precipitados. Después se dispensaron 1654,4 g de una solución al 25 % en peso de goma Nipol 1072 en metacrilato de metilo en un recipiente de plástico grande y se agitaron los ~50 ml de la solución inhibidora en el mismo. Esta mezcla se transfirió después al recipiente de acero inoxidable del Ross VMC2, seguido de 235,0 g de ácido metacrílico, 18,8 g de cloruro de *p*-toluenosulfonilo y 674,2 g de resina de acrilato de uretano UA-1. El recipiente se mezcló durante 5 minutos a una velocidad de cuchilla de 40 Hz, una velocidad de la barredora de 11 Hz antes de alterar estas velocidades a 47 Hz y 8 Hz respectivamente y añadir lentamente 413,4 g de Paraloid BTA 753. Después de 55 minutos de mezcla adicional, el producto se enfrió a menos de 32 °C con solo las cuchillas barredoras en funcionamiento, a 6 Hz. Después, se mezclaron 166,4 g de fosfato de metacrilato de etilenglicol con los ~50 ml restantes de solución inhibidora y se agitaron en el lote a 30 Hz, velocidad de la barredora d 8 Hz, junto con 23,5 g de hidroperóxido de cumeno. Después de 10 minutos de mezcla, el producto adhesivo CA-35 se enfrió a menos de 30 °C y se decantó del mezclador.

Estos dos adhesivos se curaron con un 1,1 % en peso de Reillcat ASY-2 más un 0,4 % en peso de una solución de acetilacetato de cobre (II) que contenía el 0,05 % en peso de cobre (es decir, 98,5 g de A-34 (o CA-35) más 1,1 g de ASY-2 más 0,4 g de acetilacetato de cobre (II)). Las propiedades de tracción y las resistencias a la cizalla por solapamiento en diversos sustratos se determinaron de la misma manera que las de las Tablas 3 y 5, respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

20 Ejemplo de adhesivo 36

El adhesivo A-36, que muestra el efecto del uso de un nuevo oligómero de (met)acrilato de uretano en una composición adhesiva de tipo 1:1, se preparó mediante un procedimiento análogo al que se usó en el Ejemplo 34 para preparar el Adhesivo A-34. Las cantidades en porcentaje en peso de los componentes en el adhesivo A-36 se muestran en la Tabla 9, que también muestra las cantidades en porcentaje en peso de los componentes en el adhesivo A-34, con fines de comparación.

Tabla 9

COMPONENTE	ADHESIVO A-34	ADHESIVO A-36
Metacrilato de metilo	54,16	49,50
Ácido metacrílico	3,96	4,45
Ethanox 4703	-	0,01
Annulex BHT	0,25	0,37
Neopreno WB	10,83	7,20
Neopreno WM-1	6,56	3,45
Benzoflex 9-88	-	4,95
Solución de EDTA	0,05	0,50
Cloruro de <i>p</i> -toluenosulfonilo	0,43	0,44
cera IG 1977	0,50	0,37
UA-1	4,43	-
UA-2	-	4,95
ácido maleico	0,74	0,74
Pasta de pigmento	-	0,01
Halox ZPLEX 111	0,34	1,00
Carbonato de calcio	0,25	1,00
BTA-753	14,77	18,05
CD9053	0,69	0,69
Hidroperóxido de cumeno	0,54	0,50
Wacker HDK-N20	-	0,62
SUBTOTAL	98,50	98,80
SISTEMA DE CURADO		
Reillcat ASY-2	1,10	1,15
Acetilacetato de cobre	0,40	-
Octoato de cobalto (12 %)	-	0,05
GRAN TOTAL	100,00	100,00

30 Los métodos de ensayo utilizados para el adhesivo A-36 son los mismos que se usaron para A-34 y A-35, con la única excepción de que para los ensayos de cizalla por solapamiento en GRP y acrílico, el sustrato se limpió con alcohol acuoso en lugar de acetona.

Los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

ADHESIVO	A-34	A-36	CA-35
Resistencia a la tracción (MPa)	21,4	23,2	35,5
Módulo de tracción (MPa)	1427,6	1381,0	2001,0
Alargamiento a la rotura máx. (%)	30,5	47,5	31,2
Promedio Alargamiento a la rotura (%)	20,5	44,0	28,9
Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (aluminio) (MPa)	25,1 Coh	22,6 Coh	23,8 Adh
Resistencia a la cizalla por solapamiento de tracción (GRP) (MPa)	10,2 Sub	7,9 Sub	5,6 Sub
Resistencia a la cizalla por solapamiento de compresión (acrílico) (MPa)	22,4 Sub	22,2 Adh (20 % Coh)	20,5 Sub/Adh

- 5 La composición adhesiva A-34 presentó una resistencia a la cizalla por solapamiento potenciada, en comparación con el CA-35 para todos los sustratos sometidos a ensayo. Estos resultados ilustran las propiedades potenciadas que surgen de una composición adhesiva que contiene un oligómero de (met)acrilato de uretano y un polímero elastomérico clorado en comparación con una composición que contiene la combinación de oligómero de (met)acrilato de uretano y una goma de nitrilo.
- 10 La composición adhesiva A-36 presentó una resistencia a la cizalla por solapamiento potenciada, en comparación con CA-35, para los sustratos GRP y acrílico. Los resultados anteriores ilustran propiedades potenciadas que surgen de la combinación de polímero elastomérico clorado y oligómero de (met)acrilato de uretano, en comparación con la combinación de goma de nitrilo y oligómero de (met)acrilato de uretano, en una composición adhesiva de
- 15 (met)acrilato.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva, curable a través de polimerización por radicales libres, comprendiendo la composición lo siguiente, basándose en el peso total de los componentes (A), (B), (C) y (D):
 - (A) del 20 % al 70 % de monómero de éster de (met)acrilato;
 - (B) del 1 al 35 % de polímero elastomérico clorado;
 - (C) del 1 al 35 % de modificador de impacto de núcleo-cubierta; y
 - (D) del 1 al 40 % de oligómero de (met)acrilato de uretano.
2. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que un oligómero de (met)acrilato de uretano (D) deriva de:
 - (i) un isocianato difuncional o superior que tiene al menos dos grupos isocianato;
 - (ii) un reactivo de prolongación de cadena que tiene al menos dos grupos seleccionados entre grupos hidroxilo y/o amino, cada uno capaz de reaccionar con un grupo isocianato de (i);
 - (iii) un componente de hidroximetacrilato o un componente de hidroxiacrilato.
3. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el diisocianato se selecciona entre diisocianato de isoforona y diisocianato de 2,4-tolueno.
4. Una composición adhesiva de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) incluye al menos tres grupos capaces de reaccionar con un grupo isocianato de (i).
5. Una composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) es un poliol de poliéster o un poliol de poliéter.
6. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) es un poliol de poliéster obtenible mediante polimerización de una lactona tal como una caprolactona seleccionada entre γ -caprolactona, δ -caprolactona, ϵ -caprolactona y, preferentemente, ϵ -caprolactona.
7. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) deriva de ϵ -caprolactona y un alcohol trifuncional o superior tal como un alcohol de azúcar, preferentemente sorbitol.
8. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles trifuncionales o superiores, preferentemente polioles tri o tetrafuncionales.
9. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el reactivo de prolongación de cadena (ii) es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol y, en la que, preferentemente, el reactivo de prolongación de cadena (ii) contiene de 3 a 20 unidades de óxido de etileno (OE), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos, preferentemente de 3 a 10 unidades.
10. Una composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en la que (iii) es un (met)acrilato de hidroxilo, preferentemente seleccionado entre un metacrilato de polietilenglicol y metacrilato de polipropilenglicol.
11. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el metacrilato de polietilenglicol o el metacrilato de polipropilenglicol contiene de 3 a 10 unidades de óxido de etileno (OE), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos, y, preferentemente, 5 o 6 unidades de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO).
12. Una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 10, que incluye un oligómero de (met)acrilato de uretano (D) que deriva de:
 - (i) un diisocianato seleccionado entre diisocianato de isoforona y diisocianato de 2,4 tolueno;
 - (ii) un poliol seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol; y
 - (iii) un mono(met)acrilato de polietilenglicol o un mono(met)acrilato de polipropilenglicol.
13. Una composición adhesiva de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que incluye como componente (D) una mezcla de oligómeros de (met)acrilato de uretano, comprendiendo la mezcla (a) al menos un primer oligómero derivado de un reactivo de prolongación de cadena de poliol de poliéster y (b) al menos un segundo oligómero derivado de un reactivo de prolongación de cadena de poliol de poliéter, en una relación de (a):(b) de 10:1 a 1:10.

14. Una composición adhesiva de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero elastomérico clorado (B) se selecciona entre polietilenos y policloroprenos clorados y es preferentemente un policloropreno.

15. Una composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente contiene:

(I) un componente capaz de iniciar la polimerización por radicales libres de los componentes (A) a (D); y/o
(P) un componente capaz de promover la reacción de radicales libres y que comprende adicionalmente uno o más de los siguientes componentes adicionales:

un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácido;

un monómero que contiene fosfato insaturado;

un agente quelante;

una cera; y

un agente de control de la viscosidad.

16. Un sistema de dos partes para un adhesivo que comprende las partes primera y segunda, que, en combinación, contienen los componentes (A), (B), (C) y (D) como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, junto con

(I) un componente capaz de iniciar la polimerización por radicales libres de los componentes (A) a (D); y

(P) un componente capaz de promover la polimerización, a condición de que (I) y (P) estén contenidos en diferentes partes respectivas del sistema de dos partes.

17. Un oligómero de (met)acrilato de uretano adecuado para su uso en una composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el (met)acrilato de uretano deriva de:

(i) un diisocianato que tiene dos grupos isocianato que difieren en su reactividad;

(ii) un reactivo de prolongación de cadena que es un poliol de poliéter seleccionado entre derivados etoxilados y propoxilados de polioles tri y tetra-funcionales; y

(iii) un hidroxí(met)acrilato seleccionado entre (met)acrilato de polietilenglicol y (met)acrilato de polipropilenglicol.

18. Un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con la reivindicación 17, que deriva de un reactivo de prolongación de cadena (ii) que se selecciona entre derivados etoxilados y propoxilados de trimetilolpropano y derivados etoxilados y propoxilados de pentaeritritol.

19. Un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con las reivindicaciones 17 o 18, que deriva de un reactivo de prolongación de cadena (ii) que tiene de 3 a 30 unidades de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos y, preferentemente, de 3 a 10 de dichas unidades.

20. Un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 que deriva de un hidroximetacrilato (iii) que tiene de 5 a 10 unidades de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) o combinaciones de los mismos y, preferentemente, 5 o 6 de dichas unidades.

21. Uso de un oligómero de (met)acrilato de uretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 en una composición adhesiva, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, preferentemente en un sistema adhesivo de dos partes de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende

(A) monómero de éster de (met)acrilato;

(B) polímero elastomérico clorado; y

(C) modificador de impacto de núcleo-cubierta.