

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 000**

51 Int. Cl.:

**C09J 4/06** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08F 222/10** (2006.01)

**C08K 5/55** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014 PCT/US2014/014986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14124074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014 E 14706196 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2954017**

54 Título: **Formulación de adhesivo de unión con baja energía superficial y proceso para el uso de la misma**

30 Prioridad:

**07.02.2013 US 201361762151 P**  
**11.12.2013 US 201314103822**

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

**07.02.2020**

73 Titular/es:

**ILLINOIS TOOL WORKS INC. (100.0%)**  
**155 Harlem Avenue**  
**Glenview, IL 60025, US**

72 Inventor/es:

**KOSHTI, PRASHANT;**  
**SHUKLA, BRAJESH;**  
**DESHPANDE, SUBODH;**  
**DOE, DAN y**  
**CARBUTT, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 741 000 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**

Formulación de adhesivo de unión con baja energía superficial y proceso para el uso de la misma

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención en general se refiere a adhesivos y en particular a adhesivos de curado por radicales libres que pueden adherirse a sustratos de baja energía superficial con una rápida formación de resistencia adhesiva.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Formulaciones adhesivas que pueden unirse a superficies de baja energía tales como poliolefinas son ahora comunes. La capacidad de unirse de manera adhesiva a una superficie con un número limitado de sitios de unión disponibles y caracterizada por un valor de energía superficial de menos de aproximadamente 48 milijulios por metro cuadrado ( $\text{mJ/m}^2$ ) se ha abordado en el pasado a través de la activación superficial de la superficie de baja energía a través de diversos tratamientos tales como exposición a llama, plasma, bombardeo iónico u otros procesos para crear restos reactivos a los que pueda unirse un adhesivo. Aunque tales tratamientos de modificación de la superficie de baja energía han demostrado ser efectivos, han alcanzado una aceptación limitada debido al coste, la duración limitada de la activación superficial, y la falta de practicabilidad del tratamiento superficial en la utilización en campo o para unirse a sustratos de gran área.

Se ha encontrado que recurrir a composiciones de imprimación intermedias entre una superficie de baja energía y un adhesivo aborda en parte las limitaciones de los tratamientos de superficies de alta energía, pero tales imprimaciones aumentan el coste y la complejidad de la unión, limitando de ese modo los casos de utilización práctica. Adicionalmente, la resistencia de superficies de baja energía de manera adhesiva unidas a través de recurrir a imprimaciones tiene una resistencia comprometida debido a la delaminación interfacial

En respuesta a estas limitaciones, se han desarrollado formulaciones de adhesivo que se basan en organoboranos como iniciadores de polimerización por radicales libres para inducir el curado de una formulación de adhesivo y promover simultáneamente la unión por adhesivo a un sustrato de contacto. Ejemplos de tales composiciones son aquellas detalladas en las patentes estadounidenses n.<sup>os</sup> 5.106.928; 6.706.831; y 5.935.711. Los complejos de organoborano-amina han superado muchas de los problemas de estabilidad asociados con organoboranos y representan el estado de la técnica en la unión por adhesivo a superficies de baja energía. Desgraciadamente, aunque las formulaciones de complejos de organoborano-amina han superado muchos de los problemas mencionados anteriormente de los tratamientos superficiales de energía, imprimaciones y organoboranos inestables, las limitaciones persistentes de estas formulaciones han conducido a una aceptación limitada en el mercado. Las formulaciones de adhesivo existentes son formulaciones de dos partes que requieren una razón en peso de la mezcla de la parte de adhesivo A con respecto a la parte de activador B de razón de 4:1, lo que representa una razón de mezcla inconveniente para muchas aplicaciones. Adicionalmente, las formulaciones de complejos de organoborano-amina convencionales tienen una velocidad de curado más lenta que la deseada, desarrollándose la resistencia adhesiva lentamente tal como se evidencia mediante una resistencia de cizallamiento con un solo solapamiento de 345 kilopascales (kPa) que tarda aproximadamente dos horas en desarrollarse, medida mediante la norma ASTM D 1002 a temperatura y presión estándar (STP). Adicionalmente, estas formulaciones convencionales sufren de una escasa estabilidad térmica en almacenamiento a temperaturas elevadas de más de 40°C, que experimentan a menudo las formulaciones de adhesivo antes de su utilización. El documento WO 98/17694 A1 da a conocer sistemas iniciadores de complejos de organoborano-amina y composiciones polimerizables elaboradas con los mismos. El documento WO 2008/045921 A2 da a conocer composiciones polimerizables iniciadas con aceleradas. El documento GB 2 491 170 A da a conocer composiciones polimerizables de dos partes.

Por tanto, existe una necesidad de una formulación de adhesivo de unión con baja energía superficial que pueda desarrollar resistencia inicial más rápidamente que las formulaciones convencionales, y hacerlo sin recurrir a un tratamiento de sustrato de baja energía superficial previo. También existe una necesidad de una formulación de este tipo que tenga una estabilidad térmica superior para promover el almacenamiento de la formulación antes de su utilización.

55 **SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención se define mediante una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

60 Se proporciona una formulación de adhesivo de dos partes, una parte de adhesivo incluye una cantidad de monómeros curables por radicales libres, conteniendo cada uno de dichos monómeros al menos un resto acrilato o al menos un resto metacrilato. Una cantidad de un polímero clorosulfonado, y un elastómero está presente en la formulación junto con un ácido de Lewis, una cantidad de monómero polifuncional de monómero de dimetacrilato, monómero de trimetacrilato o una combinación de los mismos. Se proporciona un complejo de organoborano-amina y un aditivo termoplástico/de elastómero injertado como parte de activador, presente en una razón en peso de 1:1 de la parte de adhesivo.

Un proceso de aplicación de un adhesivo a un sustrato incluye mezclar entre sí los componentes de una formulación de dos partes mencionada anteriormente, en el que cada una de las dos partes tiene estabilidad en almacenamiento a 50°C durante 30 días, de modo que la viscosidad en almacenamiento está dentro del 40% de una viscosidad inicial de la parte de adhesivo o de activador. La mezcla se aplica al sustrato y entonces se permite que cure para conseguir una resistencia inicial de al menos 345 kilopascales (kPa) en el plazo de 30.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención tiene utilidad como adhesivo de curado particularmente muy adecuado para la unión a sustratos de baja energía superficial tales como poliolefinas. Las poliolefinas se denominan de manera sinónima en el presente documento poliolefinas plásticas térmicas (TPO). Las TPO operativas en el presente documento que incluyen de manera ilustrativa polietileno, polipropileno, polibuteno, poliisopreno y copolímeros que contienen subunidades de los mismos, análogos fluorados de los mismos, y copolímeros que contienen subunidades de cualquiera de las olefinas mencionadas anteriormente. Otros sustratos de baja energía superficial que se adhieren mediante una formulación inventiva incluyen de manera ilustrativa acero dulce granallado (GBMS), acero galvanizado, vidrio, madera, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), Nylon 6, Nylon 66, CFRP y policarbonato (PC) y materiales compuestos moldeados cerrados. Una formulación inventiva es particularmente útil para unir sustratos de baja energía superficial entre sí, así como a otros como a otros sustratos que incluyen metales, y otros plásticos para producir resistencia rápidamente durante el curado para facilitar la manipulación y el desenganche del sustrato con dispositivos de fijación en un entorno de fabricación.

Una formulación inventiva proporcionada como formulación de dos partes incluye una parte de adhesivo que se denomina de manera sinónima parte A o parte de adhesivo A. La parte de adhesivo de la formulación inventiva como formulación de dos partes en una forma prototípica incluye todos los componentes activos en la reacción de polimerización excepto que un activador de compuesto de organoborano de la presente formulación que está predominantemente en una parte de activador que se denomina de manera sinónima parte B o parte de activador B. Los siguientes componentes de una formulación inventiva se detallan como porcentajes en peso de una parte A o parte B formulada incluyendo todos los componentes excepto diluyentes que no son reactivos en condiciones de curado por radicales libres.

Debe entenderse que en los casos en los que se proporciona un intervalo de valores, se pretende que el intervalo abarque no solo los valores de punto de extremo del intervalo, sino también los valores intermedios del intervalo como incluidos explícitamente dentro del intervalo y variando en la última cifra significativa del intervalo. A modo de ejemplo, se pretende que un intervalo citado de desde 1 hasta 4 incluya 1-2, 1-3, 2-4, 3-4 y 1-4.

Una parte de adhesivo A incluida en un adhesivo en ciertas realizaciones inventivas tiene una mayoría en porcentaje en peso activo de monómero de acrilato, monómero de metacrilato o una combinación de los mismos. En otras realizaciones de la presente invención, tales monómeros representan al menos el 20 por ciento en peso de una parte de adhesivo A (excluyendo los diluyente no reactivos). Los monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato operativos en la presente invención incluyen de manera ilustrativa metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, acrilatos de amina primaria C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, acrilatos de amina secundaria C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, ácidos acril sulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, y epoxi acrilatos o metacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>. Los monómeros de acrilato y metacrilato específicos operativos en el presente documento además del metacrilato de metilo mencionado anteriormente incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilatos de etilhexilo, metacrilatos de etilhexilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 1-hidroxil-2-aminopropilo, metacrilato de 1-amino-2-hidroxipropilo, acrilamida, metacrilato de 1-amino-3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o metacrilato de glicidilo.

Una formulación inventiva también incluye en determinadas realizaciones un monómero de di-metacrilato, un monómero de tri-metacrilato o una combinación de los mismos. Estos monómeros se denominan de manera sinónima en el presente documento monómeros polifuncionales y de manera ilustrativa monómeros de di- o tri-(met)acrilato, tales como los seleccionados de di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de bisfenol-A, di(met)acrilatos de tetrahidrofurano, di(met)acrilatos de hexanodiol, di(met)acrilatos de polietilenglicol, tales como di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, monohidroxipenta(met)acrilato de di-pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado, tri(met)acrilatos de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilatos de propoxilato de trimetilolpropano, o combinaciones de los mismos; y otros de tales monómeros tal como se detallan en las patentes estadounidenses 7.408.012; y US 5.376.746. En aquellas realizaciones de la presente invención que contienen monómeros polifuncionales, el monómero polifuncional está presente normalmente en una razón molar en relación con los monómeros de acrilato mencionados anteriormente de 0,001-0,5:1, modificando la razón la longitud de cadena promedio entre reticulaciones.

Con el fin de inducir el curado, un organoborano estabilizado tal como activador de trialkilboro-amina usado en una combinación inventiva, está presente un ácido de Lewis que actúa como aceptores electrónicos en las condiciones de curado. La naturaleza del ácido de Lewis operativo en el presente documento está limitada solo por la compatibilidad con otros componentes de formulación. Las clases de ácidos de Lewis operativos en el presente documento que desestabilizan los complejos de organoborano-amina para liberar un activador de polimerización por radicales libres de un organoborano incluyen ácidos minerales, ácidos orgánicos, cloruros de sulfonilo, trihaloboranos, reactivos de Grignard, iones de metal alcalino, iones de metal alcalinotérreo, iones de metal trivalente de grupo principal; y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones de la presente invención, el ácido de Lewis es un polímero clorosulfonado. Los polímeros clorosulfonados operativos en el presente documento incluyen de manera ilustrativa polietileno clorosulfonado. Todavía en otras realizaciones, una formulación inventiva usa un ácido de Lewis de un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos operativos en el presente documento incluyen de manera ilustrativa ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos. Sin pretender estar ligado a una teoría particular, se cree que un componente de ácido carboxílico está operativo en una formulación inventiva para potenciar la adhesión a un sustrato de poliolefina. Se aprecia que la cantidad de ácido de Lewis presente depende de la actividad relativa y se selecciona para proporcionar una estabilidad en almacenamiento a las partes A y B almacenadas por separado a 50°C durante más de 21 días y todavía en otras realizaciones durante 30 días o más con un cambio en la viscosidad de cualquier parte de menos del 40% y en algunas realizaciones de incluso menos del 20%.

En otras realizaciones, el tiempo de apertura y la velocidad de curado se modifican a través de la adición de un haluro de organosulfonilo operando junto con un polímero clorosulfonado como ácidos de Lewis. Los cloruros de sulfonilo operativos en el presente documento incluyen compuestos con funcionalidad cloruro de sulfonilo mono o dual tal como cloruros de alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cloruros de arilsulfonilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, cloruros de disulfonilo, cloruro de tosilo y cloruro de disulfonilo de 4,4'-bisoxibisbencil éter.

En realizaciones de la presente invención en las que se requiere el endurecimiento del adhesivo aplicado a un sustrato, se proporciona un aditivo termoplástico/de elastómero injertado en una formulación inventiva. En realizaciones inventivas específicas, un elastómero injertado, si está presente, tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 100°C. Todavía en otras realizaciones, un elastómero injertado en una formulación inventiva tiene una temperatura de transición vítrea de menos de -50°C. La selección de un elastómero injertado operativo en una formulación inventiva está limitada solo por los criterios de compatibilidad con otros compuestos de una formulación inventiva, la solubilidad en al menos una de parte A o parte B de una formulación de dos partes inventiva. Se aprecia que un aditivo termoplástico/de elastómero injertado puede usarse para mejorar la resistencia al impacto y resistencia de unión a bajas temperaturas tras el curado a un sustrato así como mejorar las propiedades de no pandeo y tixotrópicas de una formulación inventiva durante el curado. El aditivo termoplástico/de elastómeros injertados operativo en el presente documento incluye de manera ilustrativa: homopolímeros tales como polibutadieno, poliisopreno y poliisobutileno; copolímeros de tipo dieno tales como copolímero de butadieno/estireno, copolímero de butadieno/acrilonitrilo, copolímero de butadieno/metacrilato de metilo y copolímero de butadieno/acrilato de alquilo; copolímeros de metacrilato etileno/acetato de vinilo; copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, acrilatos de polialquilo gomosos o copolímeros de los mismos; poliuretano; polietilenos clorados; EPDM (terpolímeros de etileno/propileno/dieno); y combinaciones de los mismos.

Los monómeros de acrilato descritos anteriormente solos o en combinación con monómeros polifuncionales de acrilato se curan para formar una formulación de adhesivo que puede unirse a un sustrato de baja energía superficial a través de un proceso por radicales libres iniciado mediante organoboranos tales como trialkilborano, alquilocicloalquilborano o una combinación de los mismos. Los trialkilboranos operativos en el presente documento incluyen de manera ilustrativa trietilborano, tri-isopropilborano y tri-n-butilborano. Los trialkilboranos típicos operativos en el presente documento incluyen entre 6 y 20 carbonos de alquilo en total. En formulaciones inventivas en las que se desea estabilidad en almacenamiento tras la exposición al aire, se proporciona un organoborano en forma de un complejo de amina. La identidad de la amina que estabiliza un organoborano está limitada solo por la compatibilidad con otros componentes de formulación y la capacidad de liberar de manera reversible el organoborano tras la exposición al componente de ácido de Lewis de una formulación inventiva. Los complejos de organoborano-amina operativos en el presente documento incluyen de manera ilustrativa trietilborano, tri-isopropilborano, tri-n-butilborano, piridina-borano, trietilborohidruro de litio, tri-sec-butilborohidruro de litio y combinaciones de los mismos.

En otras realizaciones de la presente invención, una formulación inventiva incluye al menos una de alquilaminas de sebo halogenadas, aziridina, poliaziridinas, dihidrocarbilmhidroxiamina, 2,2,6,6-tetra-metil-piperidililoxilo (TEMPO); 2,2,5,5-tetra-metil-pirililoxilo (PROXIL) o una combinación de los mismos que operan de manera sinérgica para proporcionar estabilidad en almacenamiento a una formulación inventiva a 50°C durante 21 días y en otras realizaciones durante 30 días o más de modo que la viscosidad no aumente en más del 20% de la viscosidad inicial, al tiempo que también proporciona una rápida formación de resistencia hasta más de 345kPa en el plazo de 30 min para 1:1 y de 40 min para 10:1 de razón en peso de parte A: parte B medida según la norma ASTM D 1002.

Una formulación inventiva en determinadas realizaciones incluye también diversos agentes oxidantes, agentes reductores, espesantes, pigmentos, agentes tixotrópicos, plastificantes, antioxidantes, cargas y combinaciones de los mismos. Tales aditivos están limitados solo por el requisito de compatibilidad con los otros componentes de una formulación inventiva. Tales aditivos se proporcionan para equilibrar o modificar de otro modo al menos una propiedad de una formulación inventiva en cuanto a propiedades de manipulación, almacenamiento, velocidad de curado o adhesivas.

Las cargas operativas en el presente documento incluyen de manera ilustrativa partículas de sílice, sílice pirógena, alúmina, tierra de diatomeas, mica, arcillas, partículas celulósicas, fibra de vidrio, perlas de vidrio huecas, microesferas poliméricas sintéticas, talco, planta, envueltas o cáscaras molidas, y combinaciones de los mismos. Se aprecia que una carga se derivativa fácilmente para tener una superficie modificada con restos polimerizables tales como los monómeros de acrilato mencionados anteriormente, tal como se detalla, por ejemplo, en el documento US. 7.014.975.

Una formulación inventiva en determinadas realizaciones incluye un diluyente que por lo demás no es reactivo y sirve para modificar el volumen de la formulación. Un diluyente se define en el presente documento como un compuesto miscible y no reactivo en relación con los componentes de la parte en la que reside el diluyente. En particular, los diluyentes de formulación son, por ejemplo, cargas inertes para ajustar la razones en peso entre una parte A y una parte B que facilitan la facilidad de mezclado en el sitio de aplicación de la formulación a un sustrato. Se aprecia que la industria encuentra que razones en peso entre parte A:parte B de 1:1 y 10:1 son convencionales y proporcionan de ese modo una facilidad de uso superior. Tales diluyentes operativos en el presente documento incluyen de manera ilustrativa 1,3-diaminopropano y tetraglima.

La formulación según la presente invención es un adhesivo de dos partes tal como se resume a continuación en la tabla 1. Formulación inventiva de dos partes en la que las cantidades de componentes se proporcionan en porcentaje en peso y porcentaje en peso para cada parte.

Tabla 1. Una formulación de 2 partes inventiva para componentes en una razón en peso de 1:1 y 10:1 entre la parte A y la parte B

Parte	% en peso			
	Típico	Específico	Típico	Específico
	Adhesivo	Adhesivo	Activador	Activador
Monómero de acrilato	20,0-94,4	20,0-90,0	10,0-80,0	10,0-80,0
Ácido de Lewis	0,5-20,0	0,5-20,0	0-5,0	0,001-5,0
Polímero clorosulfonado	0,0-60,0	0,001-60,0	0-15,0	0,001-15,0
Monómero de di o tri-metacrilato	0,1-10,0	0,1-10,0	0-10,0	0,001-10,0
Sílice pirógena hidrófila	0-20,0	0,01-20,0	0-25,0	0,05-25,0
Azirideno	0-10,0	0,001-10,0	0-60,0*	10-60,0
Elastómero injertado	0-15,0	0,001-15,0	10,0-60,0**	10,0-60,0
Aditivo termoplástico	05-60	0,001-40,0	0,01-60,0	0,001-40,0
Complejo de borano-amina	0-5,0	0,005-5,0	5,0-50,0	5,0-50,0
Inhibidor al 5% en monómero	0-5,0	0,001-5,0	0-5,0	0,001-5,0
Estabilizador al 10% en monómero	0-5,0	0,001-5,0	0-5,0	0,001-5,0
Cargas o diluyentes inertes adicionales	resto	resto	resto	resto

\* Esencial para 10:1 y opcional para 1:1

\*\* Esencial para 1:1 y opcional para 10:1

Se proporciona un proceso para producir una formulación de adhesivo producida mediante polimerización por radicales libres para unirse a un sustrato de baja energía superficial. Una formulación inventiva que o bien se mezcla previamente para iniciar un periodo de tiempo de vida útil o bien alternativamente se aplica conjuntamente a un sustrato en condiciones para que se produzca una polimerización entre los diversos monómeros. Se proporciona una vida útil de menos de diez minutos en ciertas realizaciones inventivas para producir una rápida formación hasta 345 kPa de menos de 90 minutos y en otras realizaciones menos de 30 minutos y 40 minutos, respectivamente para formulaciones de razón de 1:1 a dn10:1. En realizaciones específicas, la polimerización se produce a 23°C en atmósfera ambiental, mientras que en otras realizaciones, la polimerización se inicia mediante aportes de energía tales como calentamiento, radiación electromagnética o radiación UV o un mecanismo por radicales libres.

Independientemente de la forma de una formulación inventiva, tras la inducción de la vida útil para la formulación, la formulación está presente en contacto simultáneo con dos o más sustratos durante una cantidad de tiempo suficiente para conseguir una unión entre los sustratos. Aunque una formulación inventiva es particularmente muy

adecuada para unir sustratos de baja energía superficial tales como poliolefinas, ABS, policarbonato y otros polímeros de este tipo entre sí, no es necesario que los sustratos en contacto simultáneo con la formulación inventiva de polimerización sean iguales. Otros sustratos que pueden unirse a un sustrato de superficie de baja energía incluyen de manera ilustrativa metales, otros plásticos, vidrio y madera. Dos de tales sustratos pueden unirse para formar diversas estructuras unidas tales como una unión por solapamiento, unión plana, unión en esquina, unión en borde y unión en T. Todavía en otras realizaciones, una formulación inventiva se aplica a un único sustrato y se permite que se cure para formar un recubrimiento que proporciona protección al sustrato o es operativa como imprimación para aplicaciones de material posteriores. Como las formulaciones inventivas consiguen normalmente una rápida formación de resistencia hasta 345 kPa en el plazo de desde 15 hasta 40 minutos según la norma ASTM D 1002, los sustratos se fijan o se sostienen de otro modo en una alineación deseada relativa durante un periodo de tiempo de desde 5 minutos hasta 120 minutos. Los sustratos unidos son entonces susceptibles de retirarse de la fijación mientras una formulación inventiva continúa curándose para conseguir una resistencia final en entre 6 y 24 horas, siendo típicas de 6 a 8 horas para conseguir la resistencia final. Como una formulación inventiva se cura a través de un mecanismo por radicales libres, una formulación inventiva puede aplicarse a una variedad de grosores y conseguir todavía una polimerización por curado. Los grosores típicos de una formulación inventiva entre el sustrato oscilan entre 0,001-4 mm.

**Ejemplo 1. Formación de un compuesto de formulación inventiva de dos partes.** Se produce una parte de adhesivo A mezclando 55 gramos de metacrilato y 20 gramos de elastómero en un recipiente de vidrio cerrado limpio que se agita a 100 revoluciones por minuto (rpm) durante 5 minutos. Se añaden 10 gramos de ácido metacrílico a la mezcla y se agita a 300 rpm hasta que se forma un líquido homogéneo. Se agitan 10 gramos de agente de reticulación en el líquido homogéneo a 100 rpm durante 5 minutos seguido de la adición de 5 gramos de sílice pirógeno hidrófila y se agita a 1.000 rpm durante 15 minutos para conseguir una consistencia uniforme.

Se produce parte de activador B cuando se combinan 60 gramos de metacrilato con 20 gramos de aditivo termoplástico/de elastómero en un recipiente de vidrio cerrado limpio que se agita a 100 rpm durante 5 minutos. Se añaden 4 gramos de dihidrocarbilmhidroxiamina, 2 gramos de alquilamina de sebo halogenada y 1 gramo de TEMPO a la mezcla de reacción y se agita a 300 rpm durante 5 minutos. Se añaden 13 gramos de complejo de trietilborano-amina a la mezcla de reacción y se agita a 300 rpm durante 15 minutos para proporcionar una parte B.

La parte A y la parte B se combinan en razones de 1:1 o 10:1 y se usa en pruebas posteriores con formulaciones que tienen las características según la tabla 2.

### **Ejemplo 2. Pruebas de estabilidad térmica.**

Sistema 1:1: Se mantienen muestras sin curar a  $50\pm 1^\circ\text{C}$  durante 30 días y se observa que cambia su viscosidad en menos del 20% en relación con la viscosidad inicial. La vida útil, resistencia mecánica, capacidad de unión de superficies de baja energía y el desarrollo de resistencia para polipropileno permanecieron dentro del 85% en relación con los sustratos de muestra formulados inicialmente durante el periodo de prueba. Además, se encuentra que el rendimiento del producto y la resistencia de cizallamiento con solapamiento están dentro del 80% incluso tras el envejecimiento de la muestra a  $50^\circ\text{C}$  durante 21 días.

Sistema 10:1: Se sometieron muestras sin curar a  $50\pm 1^\circ\text{C}$  durante 30 días y se observa que cambia su viscosidad en menos del 20% en relación con la viscosidad inicial. La vida útil, resistencia mecánica, capacidad de unión de superficies de baja energía y el desarrollo de resistencia para polipropileno permanecieron dentro del 85% en relación con los sustratos de muestra formulados inicialmente durante el periodo de prueba. Además, se encuentra que el rendimiento del producto y la resistencia de cizallamiento con solapamiento están dentro del 85% incluso tras el envejecimiento de la muestra a  $50^\circ\text{C}$  durante 30 días.

Ambos sistemas han mostrado un rendimiento y una estabilidad incluso mejores cuando se someten a  $40\pm 1^\circ\text{C}$ . Se observa que un sistema con una razón de 1:1 es estable durante más de 60 días y un sistema de 10:1 durante más de 90 días, sin tener una disminución de rendimiento sustancial.

### **Ejemplo 3. Velocidad de desarrollo de resistencia para formulaciones inventivas en relación con la muestra de referencia.**

Se formaron uniones por solapamiento por duplicado entre tiras de diversos materiales de sustrato, teniendo las tiras de sustrato un grosor de 3,02 mm y un grosor de adhesivo de entre 0,03 mm y 0,06 mm a una temperatura de  $23,5^\circ\text{C}$ . No se realiza una preparación superficial previa. Las dimensiones de la muestra son 101,6 mm x 25,4 mm x 3,35 mm con un solapamiento de 25,4 mm x 12,5 mm con una velocidad de rampa de 10 mm por minuto. Las tiras se recubrieron con formulaciones del ejemplo 1 en formulaciones I, II, vida útil (EP) prolongada II o III según la tabla 2. También se proporciona información en la tabla 2 para fórmulas de referencia disponibles comercialmente designadas como muestras de referencia 1 y 2.

Tabla 2. Datos comparativos de las formulaciones inventivas con respecto a los productos de referencia convencionales.

Propiedades	Formulación I		Formulación II		Formulación III		Formulación IV		Muestra de ref. 1		Muestra de ref. 1		Muestra de ref. 3	
	Adh.	Act.	Adh.	Act.	Adh.	Act.	Adh.	Act.	Adh.	Act.	Adh.	Act.	Adh.	Act.
Color	Amarillento	Parduzco	Blanco	Parduzco	Amarillento	Amarillento	Blanco	Parduzco	Blanco	Parduzco	Blanco	Parduzco	Blanco	Amarillento
Viscosidad cps	22000-26000	25000-30000	28000-32000	25000-30000	24000-28000	32800-34800	26800-28800	28000-30000	25000-30000	28000-32000	20000-30000	33800-43800	80000-120000	12000-22000
Densidad	1,121	1,0113	1,0098	1,0113	0,998	1,06	0,9963	1,0	1,0098	1,0113	0,9963	1,06	0,9813	1,04
Razón de mezcla; en peso	1:1	1:1	1:1	1:1	10:1	10:1	1:1	1:1	10:1	10:1	10:1	10:1	1:1	1:1
vida útil; min	<4,0	<5,0	<6,0	<3,0 min	<3,0 min	<3,0 min	<3,0 min	<3,0 min	1,35	3,0	3,0	3,0	1	1
Resistencia a la manipulación (50 psi)	30 min	30 min	110 min	30 min	40 min	30 min	30 min	30 min	45 min	45 min	200 min	200 min	45 min	45 min
Curado completo, h	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	8-10	8-10	12-24	12-24	10-12	10-12
Dureza Shore; D	65	62	62	62	63	63	62	61	63	63	55	55	63	63
Cizallamiento con un solo solapamiento (psi) sustrato de PP (local) SF	800-1200	750-1150	600-900	600-900	600-900	600-900	600-900	900-1400	600-1000	600-1000	350-650	350-650	600-900	600-900
TS Unión adhesiva PP (psi)	600-900	650-950	800-1100	800-1100	500-800	500-800	800-1100	600-800	500-800	500-800	750-950	750-950	500-800	500-800
TS Unión adhesiva GBMS (psi)	600-900	800-1200	800-1200	800-1200	500-800	500-800	800-1200	600-800	600-800	600-800	800-1200	800-1200	600-800	600-800
Resistencia al impacto (julios)	20-30	25-35	15-25	15-25	14-24	14-24	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25

La resistencia de cizallamiento con un solo solapamiento de diversas formulaciones inventivas se compara con las muestras de referencia 1 y 2 sobre diversos sustratos según la tabla 2 que son adhesivos de dos partes activados por organoborano disponibles comercialmente. La resistencia a temperatura ambiente sobre sustratos de polipropileno limpiezas se proporciona en la tabla 3 para variantes de fórmula II inventivas y las muestras de referencia 1 y 2.

5

**Tabla 3.** La resistencia de cizallamiento con un solo solapamiento sobre polipropileno en función del tiempo se mide en libras por pulgada cuadrada (psi).

Tiempo	Forma IIC I	Forma IIC II	Muestra de ref. 1
0,5 h	50,0	53,0	38,0
1 h	97,0	253,0	133,0
2 h	335,0	332,0	296,0
3 h	456,0	292,0	339,0
4 h	447,0	517,0	519,0
5 h	456,0	533,0	376,0
6 h	584,0	547,0	498,0
24 h	754,0	764,0	749,0

10

La resistencia a temperatura ambiente para variantes de fórmula II inventivas y las muestras de referencia 1 y 2 sobre sustratos de acero dulce granallado (GBMS) se proporciona en la tabla 4.

**Tabla 4.** La resistencia de cizallamiento con un solo solapamiento sobre acero dulce granallado en función del tiempo se mide en libras por pulgada cuadrada (psi).

15

Tiempo	Forma IIC I	Forma IIC II	Muestra de ref. 1
0,5 h	50	75	75
1 h	225	220	175
2 h	376	275	275
3 h	520	350	350
4 h	690	750	450
5 h	830	800	520
6 h	900	1020	650
24 h	1150	1224	850

La resistencia a temperatura ambiente para variantes de fórmula I y II inventivas y las muestras de referencia 1 sobre sustratos de acero galvanizado se proporciona en la tabla 5.

**Tabla 5.** La resistencia de cizallamiento con un solo solapamiento sobre acero galvanizado en función del tiempo se mide en libras por pulgada cuadrada (psi).

20

Tiempo	Forma IIC I	Forma IIC II	Muestra de ref. 1
0,5 h	294,0	247,0	206,0
1 h	369,0	363,0	315,0
3 h	1451,0	818,0	976,0

**Ejemplo 4. Pruebas de edad de unión por adhesivo**

25

Se realizan pruebas de cizallamiento con un solo solapamiento según la norma ASTM D1002 usando sustratos de polipropileno que tienen un grosor de 3,02 mm y un grosor de adhesivo de entre 0,03 mm y 0,06 mm a una temperatura de 23,5°C. No se realiza una preparación superficial previa. Las dimensiones de la muestra son 101,6 mm x 25,4 mm x 3,35 mm con un solapamiento de 25,4 mm x 12,5 mm con una velocidad de rampa de 10 mm por minuto. La resistencia de cizallamientos con un solo solapamiento en psi en función de la temperatura de prueba para diversas formulaciones según la tabla 2 se proporciona en las tablas 6 y 7 a los 15 y 30 días, respectivamente, con el modo de fallo del fallo de sustrato anotado como SF y el fallo de adhesivo anotado como AF.

30

**Tabla 6. Resistencia medida 15 días tras la unión a diversas temperaturas de prueba**

<b>Temp.</b>	<b>-20,0°C</b>	<b>5,0°C</b>	<b>23,0°C</b>	<b>100°C</b>
Forma IIC I	750 SF	750 SF	745 SF	750 SF
Forma IIC II	765 SF	760 SF	765 SF	760 SF
Forma IIC II EP	745 SF	760 SF	750 SF	550 SF
Muestra de ref. 1	220 AF	250 AF	750 SF	750 SF

**5 Tabla 7. Resistencia medida 30 días tras la unión a diversas temperaturas de prueba**

<b>Temp.</b>	<b>-20°C</b>	<b>5,0°C</b>	<b>23,0°C</b>	<b>100°C</b>
Forma I	436	486	493	760
Forma II	750	750	760	765
Forma II EP	740	625	690	760
Muestra de ref. 1	278	432	538	616

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una formulación de adhesivo de dos partes que comprende:
- 5 una parte de adhesivo que comprende:
- una cantidad de monómeros curables por radicales libres, conteniendo cada uno de dichos monómeros al menos un resto acrilato o al menos un resto metacrilato;
- 10 una cantidad de un polímero clorosulfonado;
- una cantidad de elastómero;
- 15 un ácido de Lewis;
- una cantidad de un monómero polifuncional que es monómero de dimetacrilato, monómero de trimetacrilato o una combinación de los mismos; y
- 20 una parte de activador presente en una razón en peso de 1:1 de dicha parte de adhesivo:dicha parte de activador, comprendiendo dicha parte de activador:
- un complejo de borano-amina; y
- 25 un aditivo termoplástico/de elastómero injertado.
- 2.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además un azirideno, a poliazirideno o una combinación de los mismos presente en al menos una de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador.
- 3.- La formulación según la reivindicación 1, en la que dichos monómeros curables por radicales libres constituyen la mayoría en peso de la formulación total.
- 30 4.- La formulación según la reivindicación 1, en la que dicha cantidad de monómero polifuncional y dichos monómeros curables por radicales libres están presentes en una razón molar de 0,001-0,5:1.
- 35 5.- La formulación según la reivindicación 1, en la que dicho polímero clorosulfonado comprende polietileno clorosulfonado, polipropileno clorosulfonado o una combinación de los mismos.
- 6.- La formulación según la reivindicación 1, en la que dicho ácido de Lewis es un ácido carboxílico.
- 40 7.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de dichos monómeros curables por radicales libres, dicho polímero clorosulfonado, dicho ácido de Lewis, dicho monómero de acrilato de dimetilo o dicho monómero de acrilato de trimetilo está presente en dicha parte de activador.
- 8.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además un estabilizador en al menos una de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador.
- 45 9.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además una carga en al menos una de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador, preferiblemente en la que dicha carga es sílice hidrófila pirógena.
- 50 10.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de un antioxidante, inhibidor de la polimerización, colorante, tixótopo, microesferas de vidrio, o una combinación de los mismos en al menos una de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador.
- 11.- La formulación según la reivindicación 1, que comprende además alquilaminas de sebo halogenadas en al menos una de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador.
- 55 12.- Un proceso de aplicación de un adhesivo a un sustrato que comprende:
- mezclar entre sí dicha parte de adhesivo y dicha parte de activador según la reivindicación 1 para formar una mezcla en la que cada una de dicha parte de adhesivo y dicha parte de activador tiene estabilidad en almacenamiento a 50°C durante 30 días de modo que la viscosidad a los 30 días está dentro del 40% de una viscosidad inicial de dicha parte de adhesivo o dicha parte de activador;
- 60 aplicar dicha mezcla a dicho sustrato; y
- 65

permitir que dicha mezcla se cure para conseguir una resistencia inicial de al menos 345 kilopascales (kPa) en el plazo de 30 minutos.

- 5 13.- El proceso según la reivindicación 12, en el que la razón en peso de 1:1 está dentro de  $\pm 10\%$  de 1:1.
- 14.- El proceso según la reivindicación 12, en el que el sustrato es un sustrato de baja energía y dicha mezcla se cura sobre el mismo para formar un recubrimiento expuesto, preferiblemente en el que el sustrato es uno de una poliolefina, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, poli(tereftalato de butileno), acero galvanizado, acero dulce granallado o vidrio.
- 10 15.- El proceso según la reivindicación 12, que comprende además poner en contacto un segundo sustrato con dicha mezcla durante el curado para crear una unión entre el sustrato y el segundo sustrato, que preferiblemente comprende además fijar el sustrato y el segundo sustrato en una posición unida y en contacto simultáneo con dicha mezcla durante un periodo de tiempo de entre 2 y 120 minutos durante el curado por radicales libres y entonces liberar el sustrato y el segundo sustrato de la fijación.
- 15