

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 269**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C08F 222/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014 PCT/IB2014/000771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014 E 14731774 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 2970718**

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

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313833494

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

17.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARD, EMER;
REILLY, SUSAN;
HEDDERMAN, PATRICIA, A.;
HERSEE, RACHEL y
MOORE, DEBORAH, A.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 806 269 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas adhesivos de cianoacrilato/catiómicamente curables de dos partes

5 Antecedentes

Campo

Se proporcionan sistemas adhesivos de cianoacrilato/catiómicamente curable de dos partes.

10

Breve análisis de la tecnología relacionada

Las composiciones curables tales como los adhesivos de cianoacrilato son bien reconocidas por su excelente capacidad de unirse rápidamente una amplia gama de sustratos, generalmente en varios minutos y dependiendo del sustrato particular, frecuentemente en varios segundos.

15

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

20

El rendimiento del adhesivo de cianoacrilato, particularmente la durabilidad, frecuentemente se vuelve sospechoso cuando se expone a condiciones de temperatura elevada y/o condiciones de alta humedad relativa. Para combatir estas deficiencias dependientes de la aplicación, se han identificado una gran cantidad de aditivos para su inclusión en formulaciones adhesivas de cianoacrilato. Las mejoras aún se considerarían beneficiosas.

25

Las composiciones catiónicamente curables generalmente son bien conocidas, un ejemplo principal entre ellas son las composiciones epoxídicas que se usan ampliamente. Se sabe que las composiciones epoxídicas una vez curadas forman enlaces robustos entre sustratos hechos de muchos tipos diferentes de materiales. Sin embargo, las composiciones epoxídicas, ya sea en una parte o dos partes, no tienen el mismo tiempo de fijación rápido mostrado por los cianoacrilatos, y pueden tender a mostrar propiedades de bajo rendimiento en sustratos construidos a partir de ciertos materiales en particular sustratos plásticos, tales como el policarbonato ("PC"), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), polimetilmetacrilato ("PMMA") y cloruro de polivinilo ("PVC"), por nombrar algunos.

30

35

También se conoce el uso de oxetanos (la contraparte de cuatro miembros de los epóxidos u oxiranos) en sistemas de curado catiónico fotoinducido. Ver J.V. Crivello y otros, "Photoinduced Cationic Ring-Opening Frontal Polymerizations of Oxetanes and Oxiranes", J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 42, 1630-46 (2004); publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2005/0092428. La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2003/0216513 se refiere a un adhesivo estructural acrílico de dos partes modificado con epoxi.

40

Sería conveniente proporcionar un sistema adhesivo que tenga tanto las características de un adhesivo instantáneo, tal como en términos de los tiempos de fijación rápidos y la capacidad de unirse a una amplia gama de sustratos tales como metales y plásticos observados con cianoacrilatos, junto con la resistencia de unión robusta vista con composiciones epoxídicas. Además, sería conveniente que un sistema adhesivo tal tenga un tiempo de fijación rápido mientras se mantiene la dureza.

45

Sumario

Se proporciona en un aspecto una composición curable de dos partes que comprende:

50

- (a) una primera parte que comprende un componente de cianoacrilato y un catalizador catiónico; y
- (b) una segunda parte que comprende un componente catiónicamente curable y un componente iniciador en la que dicho componente curable catiónico es un componente epoxi que comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en bisfenol-A, bisfenol-F, bisfenol-E, bisfenol-S y bifenilo hidrogenado funcionalizado con epoxi, y en la que el componente iniciador es un miembro seleccionado del grupo que consiste en heterociclos, piridinas, benzotiazoles, toluidinas y fenólicos,

55

donde cuando se mezclan juntos, el catalizador catiónico inicia el curado del componente catiónicamente curable. Además, el componente catiónicamente curable puede iniciar el curado del cianoacrilato. Significativamente, el componente iniciador mejora el tiempo de fijación del sistema adhesivo sin comprometer la dureza del producto de reacción curado.

60

Las composiciones, que son curables a temperatura ambiente, proporcionan un buen rendimiento en sustratos construidos a partir de una amplia variedad de materiales y proporcionan un mejor rendimiento de durabilidad sobre las composiciones de cianoacrilato convencionales y un mejor tiempo de fijación y una mejor unión a los plásticos sobre las composiciones convencionales catiónicamente curables.

65

Los aditivos para los sistemas adhesivos de cianoacrilato/catiómicamente curables de dos partes usados en el pasado para mejorar los tiempos de fijación (tales como los éteres de vinilo en sustratos de aluminio donde los tiempos de fijación se han reducido a menos de 10 minutos) pueden conducir al sistema adhesivo frecuentemente mostrando una pérdida dramática de dureza y resistencia a la tracción. La adición de ciertos iniciadores de acuerdo con la invención no solo da como resultado una mejora significativa en el tiempo de fijación en un espacio de 0 y 1 mm entre los sustratos a unir, sino que también mantiene una excelente dureza y resistencia a la tracción.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 representa un gráfico de barras de la resistencia al cizallamiento de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dibromopiridina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce en granalla y policarbonato.
- La Figura 2 representa un gráfico de barras de la resistencia al impacto lateral de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dibromopiridina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce.
- La Figura 3 representa un gráfico de barras de la resistencia al cizallamiento de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dicloropiridina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce en granalla y policarbonato.
- La Figura 4 representa un gráfico de barras de la resistencia al impacto lateral de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dicloropiridina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce.
- La Figura 5 representa un gráfico de barras de la resistencia al cizallamiento de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dimetil-para-toluidina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce en granalla y policarbonato.
- La Figura 6 representa un gráfico de barras de la resistencia al impacto lateral de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dimetil-para-toluidina, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce.
- La Figura 7 representa un gráfico de barras de la resistencia al cizallamiento de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, disulfuro de dipiridilo, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce en granalla y policarbonato.
- La Figura 8 representa un gráfico de barras de la resistencia al impacto lateral de un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes en el que se añade un iniciador, dipiridil disulfuro, a niveles de 0,1 % a 0,5 % en peso y se unen conjuntos de muestras de acero dulce.

Descripción detallada

Parte A

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

El componente de cianoacrilato debe incluirse en la composición de la Parte A en una cantidad dentro del intervalo de 50 % a 99,98 % en peso, siendo conveniente tal como 65 % a 85 % en peso, y siendo particularmente conveniente de 75 % a 97 % en peso de la composición total.

Como el catalizador catiónico a incluir en la composición de la Parte A del sistema adhesivo de dos partes, debe usarse un catalizador de anión no nucleófilo a catión duro. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen sales de litio y metales del Grupo II de la Tabla Periódica, y ácidos no nucleófilos. Tales ácidos no nucleófilos tienen un pH de menos de 1,0 cuando se mide como una solución al 10 % en peso en agua y la porción aniónica de tales ácidos participa fácilmente en reacciones de desplazamiento con haluros orgánicos. Los ejemplos de las sales metálicas del Grupo II incluyen calcio y magnesio. Los ejemplos de ácidos no nucleófilos incluyen ácidos perclóricos, fluorobórico, fluoroarsénico, fluoroantimónico y fluorofosfórico. En consecuencia, los ejemplos de sales de aniones no nucleófilos a cationes duros incluyen tetrafluoroborato de litio, di-tetrafluoroborato de calcio, di-tetrafluoroborato de magnesio, hexafluorofosfato de litio, di-hexafluorofosfato de calcio, di-hexafluorofosfato de magnesio, hexafluoroantimonato de litio y hexafluoroarsenato de litio.

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

Otro catalizador catiónico adecuado para su uso en la presente memoria en la composición de la Parte A del sistema adhesivo son los agentes de curado de trialcoxiboroxina, tales como se describen en las patentes de los Estados Unidos núms. 4,336,367 y 6,617,400. Por supuesto, también pueden usarse combinaciones de dos o más de estos catalizadores catiónicos.

También son adecuados para su uso como parte o la totalidad del catalizador catiónico, trifluoruro de boro, trifluoruro-eterato de boro, trióxido de azufre (y productos de hidrólisis de estos) y ácido metanosulfónico, que frecuentemente se usan para estabilizar los monómeros de cianoacrilato contra la polimerización aniónica (ver más adelante), un problema conocido en la estabilización de la vida útil.

Típicamente, la cantidad de catalizador catiónico se encontrará en el intervalo de 0,001 por ciento en peso hasta 10,00 por ciento en peso de la composición, convenientemente 0,01 por ciento en peso hasta 5,00 por ciento en peso de la composición, tal como 0,50 a 2,50 por ciento en peso de la composición.

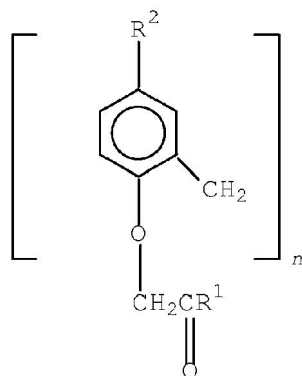
Pueden incluirse aditivos en la composición de la Parte A del sistema adhesivo para conferir propiedades físicas, tales como velocidad de fijación mejorada, estabilidad mejorada de vida en anaquel, flexibilidad, tixotropía, viscosidad aumentada, color y dureza mejorada. Tales aditivos, por lo tanto, pueden seleccionarse de aceleradores, estabilizadores de radicales libres, estabilizadores aniónicos, agentes gelificantes, espesantes [tales como PMMA], agentes que confieren tixotropía (tal como sílice pirógena), colorantes (tal como negro de carbón), agentes de endurecimiento, plastificantes y combinaciones de estos.

Estos aditivos se analizan con más detalle más adelante. Sin embargo, los aceleradores y estabilizadores se analizan aquí.

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

De los calixarenos y oxacalixarenos, muchos son conocidos, y se informan en la bibliografía de patentes. Ver, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos núms. 4,556,700, 4,622,414, 4,636,539, 4,695,615, 4,718,966, y 4,855,461.

Por ejemplo, con respecto a los calixarenos, los que están dentro de la estructura a continuación son útiles en la presente memoria:



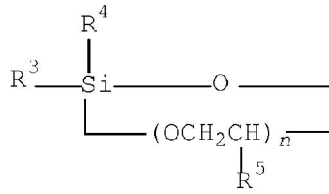
donde R¹ es alquilo, alcoxi, alquilo sustituido o alcoxi sustituido; R² es H o alquilo; y n es 4, 6 u 8.

Un calixareno particularmente conveniente es el tetrabutyl tetra[2-etoxi-2-oxoetoxi]calix-4-areno.

Se conoce una gran cantidad de éteres corona. Por ejemplo, los ejemplos que pueden usarse en la presente memoria ya sea individualmente o en combinación incluyen 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, benzo-15-corona-5-dibenzo-24-corona-8, dibenzo-30-corona-10, tribenzo-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6, dibenzo-14-corona-4, dicitclohexil-18-corona-6, dicitclohexil-24-corona-8, ciclohexil-12-corona-4, 1,2-decalil-15-corona-5, 1,2-nafto-15-corona-5, 3,4,5-naftil-16-corona-5, 1,2-metil-benzo-18-corona-6, 1,2-metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-18-corona-6, 1,2-vinilbenzo-15-corona-5, 1,2-vinilbenzo-18-corona-6, 1,2-t-butil-ciclohexil-18-corona-6, asim-dibenzo-22-corona-6 y 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigen-20-corona-7. Ver la patente de los Estados Unidos núm. 4,837,260 (Sato).

De los silacoronas, nuevamente se conocen muchos, y se informan en la bibliografía. Por ejemplo, un silacorona típico puede representarse dentro de la estructura a continuación:

5

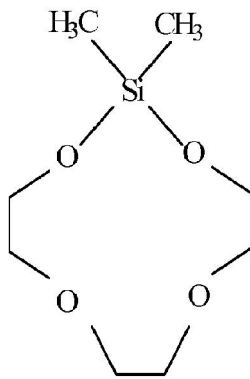


10 donde R³ y R⁴ son grupos organo que no provocan la propia polimerización del monómero de cianoacrilato, R⁵ es H o CH₃ y n es un número entero entre 1 y 4. Los ejemplos de grupos R³ y R⁴ adecuados son los grupos R, grupos alcoxí, tal como metoxi, y grupos ariloxi, tal como fenoxi. Los grupos R³ y R⁴ pueden contener halógeno u otros sustituyentes, siendo un ejemplo trifluoropropilo. Sin embargo, los grupos no adecuados como los grupos R⁴ y R⁵ son grupos básicos, tales como amino, amino sustituido y alquilamino.

15

Los ejemplos específicos de compuestos de silacorona útiles en las composiciones de la invención incluyen:

20

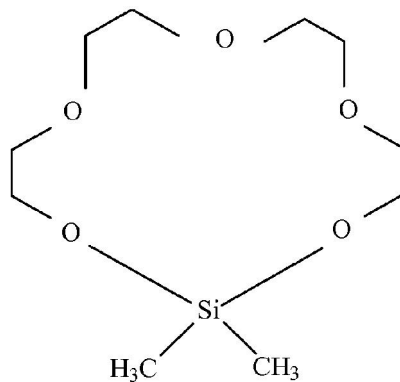


25

30

dimetilsila-11-corona-4;

35

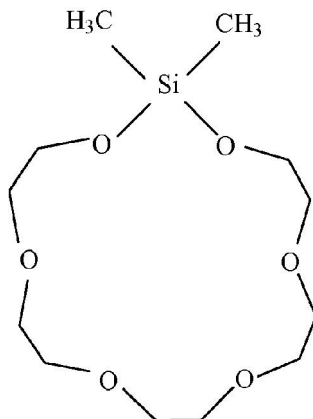


40

45

50 dimetilsila-14-corona-5;

55



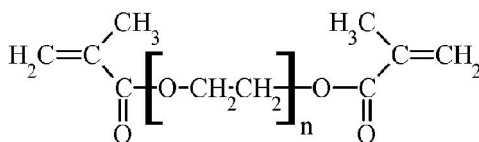
60

65

y dimetilsila-17-corona-6. Ver, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos núm. 4,906,317 (Liu).

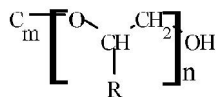
Pueden usarse muchas ciclodextrinas en relación con la presente invención. Por ejemplo, las descritas y reivindicadas en la patente de los Estados Unidos núm. 5,312,864 (Wenz), como derivados del grupo hidroxilo de una α , β o γ -ciclodextrina que es al menos parcialmente soluble en el cianoacrilato, serían opciones apropiadas para su uso en la presente memoria como un componente acelerador.

Además, los di(met)acrilatos de poli(etilenglicol) adecuados para su uso en la presente memoria incluyen aquellos dentro de la estructura a continuación:



donde n es mayor que 3, tal como dentro del intervalo de 3 a 12, siendo n 9 particularmente conveniente. Los ejemplos más específicos incluyen PEG 200 DMA (donde n es 4) PEG 400 DMA (donde n es 9), PEG 600 DMA (donde n es 14) y PEG 800 DMA (donde n es 19), donde el número (por ejemplo, 400) representa el peso molecular promedio de la porción de glicol de la molécula, excluyendo los dos grupos metacrilato, expresados en gramos/mol (es decir, 400 g/mol). Un PEG DMA particularmente conveniente es PEG 400 DMA.

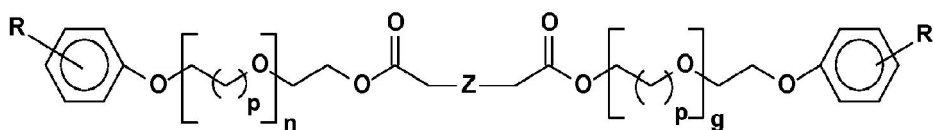
Y de los compuestos hídricos etoxilados (o alcoholes grasos etoxilados que pueden emplearse), pueden elegirse los apropiados de los que se encuentran dentro de la estructura a continuación:



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

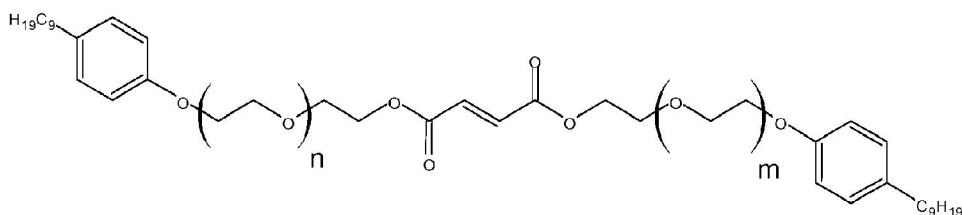
Los ejemplos comercialmente disponibles de tales materiales incluyen aquellos ofrecidos bajo el nombre comercial DEHYDOL de Cognis Deutschland GmbH & Co. KGaA, Dusseldorf, Alemania, tal como DEHYDOL 100.

Además, los aceleradores se incluyen en la estructura a continuación:



donde R es hidrógeno, alquilo C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , alquil tioéteres, haloalquilo, ácido carboxílico y ésteres de los mismos, ácidos y ésteres sulfínicos, sulfónicos y sulfurosos, ácidos fosfínicos, fosfónicos y fosforosos y ésteres de los mismos, Z es un enlace poliéter, n es 1-12 y p es 1-3 y son como se definió anteriormente, y R' es igual a R, y g es igual a n.

Un producto químico particularmente conveniente dentro de esta clase como un componente acelerador es



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

El acelerador debe incluirse en la composición en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 % a 10 % en peso, siendo conveniente el intervalo de 0,1 a 0,5 % en peso y particularmente conveniente el 0,4 % en peso de la composición total.

Los estabilizadores útiles en la composición de la Parte A del sistema adhesivo incluyen estabilizadores de radicales libres, estabilizadores aniónicos y paquetes de estabilizadores que incluyen combinaciones de estos. La identidad y la cantidad de tales estabilizadores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Ver, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 5,530,037 y 6,607,632. Los estabilizadores de radicales libres comúnmente usados incluyen hidroquinona, mientras que los estabilizadores aniónicos comúnmente usados incluyen trifluoruro de boro, trifluoruro-eterato de boro, trióxido de azufre (y productos hidrolizados de los mismos) y ácido metanosulfónico. Estos estabilizadores aniónicos también pueden servir como el catalizador catiónico o una porción de este, como se indicó anteriormente.

Parte B

Los monómeros catiónicamente curables para su uso en la composición de la Parte B del sistema adhesivo son monómeros epoxídicos y opcionalmente combinaciones de estos con monómeros de episulfuro, monómeros de oxetano o combinaciones de estos.

Los monómeros epoxídicos para su uso en la Parte B de la composición del sistema adhesivo incluyen una gran cantidad de monómeros epoxídicos, donde algunos de los monómeros epoxídicos son aromáticos, mientras que otros son alifáticos y otros son cicloalifáticos. Los ejemplos de tales monómeros epoxídicos incluyen diglicidil éteres de bisfenol F (y versiones hidrogenadas de estos), diglicidil éteres de bisfenol A (y versiones hidrogenadas de estos), diglicidil éteres de bisfenol S (y versiones hidrogenadas de estos), diglicidil éteres de bisfenol E (y versiones hidrogenadas de estos), diglicidil éteres de bifenilo (y versiones hidrogenadas de estos), diepóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno, diglicidil éter de butanodiol, diglicidil éter de neopentilglicol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, diepóxido de limoneno, óxido de α -pineno, diglicidil éter de hexanodiol, triglicidil éter de trimetilolpropano, diglicidil éter de anilina, diglicidil éter de propilenglicol, triglicidil éter de ácido cianúrico, diglicidil éter de ácido orto-ftálico, diglicidil éter de ácido dímero linoleico, diepóxido de dicitlopentadieno, glicidil éteres de tetraclorobisfenol A, glicidil éter de 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)etano, tetra glicidil éter de tetrakis(4-hidroxifenil)etano, resinas novolacas epoxídicas de fenol, resinas novolacas epoxídicas de cresol, tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano.

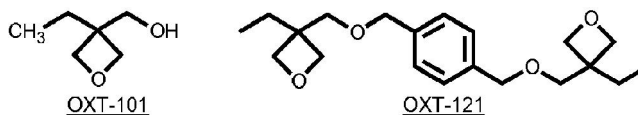
Entre las resinas epoxídicas comercialmente disponibles adecuadas para su uso se encuentran los derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como los disponibles bajo los nombres comerciales EPON 828, EPON 1001, EPON 1009 y EPON 1031, de Shell Chemical Co.; DER 331, DER 332, DER 334 y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, Nueva York; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón; polibutadienos epoxidados, tales como los vendidos bajo la designación comercial PolyBD de Sartomer, EPOLEAD PB 3600 de Daicel, JP-100 y JP-200 de Nippon Soda, cauchos de isopreno líquido epoxidado tales como KL-610, KL-613 y KL-630T de Kuraray; y poliisoprenos líquidos epoxidados tales como EPOXYPRENE 25 y EPOXYPRENE 50 de Sanyo Corporation. Otras resinas epoxídicas adecuadas incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído, estas últimas disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales DEN 431, DEN 438 y DEN 439 de Dow Chemical Company. Los análogos de cresol también están disponibles comercialmente como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba Specialty Chemicals. SU-8 es una novolaca epoxídica de tipo bisfenol A disponible de Resolution. Por supuesto, las resinas epoxídicas cicloalifáticas, tales como las disponibles bajo el nombre comercial CYRACURE, y las resinas epoxídicas hidrogenadas de bisfenol y tipo bifenilo, como se indica, tales como las disponibles bajo el nombre comercial EPALLOY, son adecuadas para su uso en la presente memoria.

Las resinas epoxídicas cicloalifáticas contienen al menos un grupo cicloalifático y al menos un grupo oxirano, frecuentemente dos grupos oxirano. Las resinas epoxídicas cicloalifáticas representativas incluyen 2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro-(3,4-epoxi)ciclohexano-m-dioxano, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, ciclohexanodióxido de vinilo, bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, exo-exo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, endo-exo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil)propano, 2,6-bis(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil-p-dioxano, 2,6-bis(2,3-epoxipropoxi)norborneno, el diglicidiléter de dímero de ácido linoleico, dióxido de limoneno, óxido de α -pineno, óxido de 3-vinilciclohexeno, dióxido de 3-vinilciclohexeno, poli(1,3-butadieno-acrilonitrilo) epoxidado, aceite de soja epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de linaza epoxidado, 2,2-bis(3,4-epoxiciclohexil)propano, dióxido de dicitlopentadieno, dióxido de tricitlopentadieno, dióxido de tetracíclopentadieno, 1,2-epoxi-6-(2,3-epoxipropoxi)hexahidro-4,7-metanoindano, p-(2,3-epoxi)ciclopentilfenil-2,3-epoxipropiléter, 1-(2,3-epoxipropoxi)fenil-5,6-epoxihexahidro-4,7-methanoindano, o-(2,3-epoxi)ciclopentilfenil-2,3-epoxipropil éter, 1,2-bis[5-(1,2-epoxi)-4,7-hexahidrometanoindano]xiljetano, glicidil éter de ciclopentilfenilo, diglicidil éter de ciclohexanodiol, hexahidroftalato de diglicidilo. Las resinas epoxídicas con funcionalidad siloxano también pueden utilizarse tales como 1,3-bis(3,4-epoxiciclohexil-2-etil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano y otros siloxanos lineales/cíclicos con funcionalidad epoxi tales como los divulgados en la patente de los Estados Unidos núm. 7,777,064. En realizaciones particulares, las resinas epoxídicas cicloalifáticas son 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y 3,4-epox-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato. Otros ejemplos de epóxidos cicloalifáticos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen los divulgados y descritos en la patente de los Estados Unidos núm. 6,429,281 (Dershem).

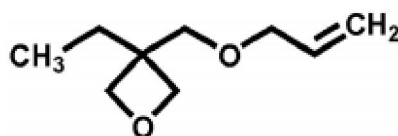
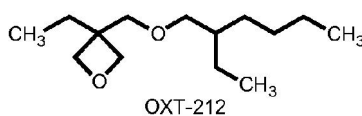
Y, por supuesto, las combinaciones de las resinas epoxídicas también son convenientes para su uso en la presente memoria.

El monómero episulfuro puede ser simplemente la versión de anillo de tres miembros que contiene azufre total o parcial del monómero epoxídico base.

Los monómeros de oxetano pueden elegirse de

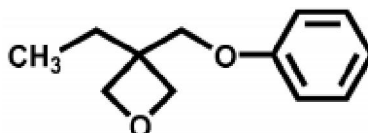


15 **A** **B**



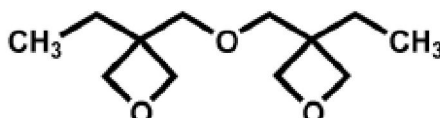
30 3-Aliloximetil-3-
etiloxetano (AOX)

D



40 3-Etil-3-[(fenoxi)-
metil]oxetano (POX)

E



50 bis(1-Etil-3-oxetanil-
metil)éter (DOX)

F

Los oxetanos etiquetados como A-C están disponibles de Toa Gosei Co., Ltd., Japón.

55 También pueden incluirse éteres vinílicos. El monómero de éter vinílico puede seleccionarse de una gran cantidad de materiales, tales como los disponibles comercialmente bajo el nombre comercial VEctomer de Vertellus Performance Materials Inc., Greensboro, NC. Los ejemplos incluyen éter vinílico VEctomer 4010 [Bis-(4-vinil oxi butil) isoftalato], éter vinílico VEctomer 4060 [Bis(4-vinil oxi butil) adipato] y éter vinílico VEctomer 5015 [Tris(4-viniloxibutil)trimelitato].

60 El monómero de epoxi, episulfuro, oxetano y/o éter vinílico puede ser uno que esté funcionalizado con uno o más grupos alcóxisilano. Los ejemplos de tales materiales incluyen los disponibles comercialmente en Gelest Inc., Morrisville, PA.

65 Como se analizó anteriormente, pueden incluirse aditivos en una o ambas composiciones de la Parte A o de la Parte B para influir en una variedad de propiedades de rendimiento.

Se incluyen aditivos para mejorar el tiempo de fijación en sistemas adhesivos híbridos catiónicamente curables/epoxi en dos partes, que incluyen heterociclos aromáticos tales como piridinas, toluidinas y benzotiazoles, en particular benzotiazoles 2-sustituídos donde el sustituyente 2 es un grupo alquilo, un alqueno, un alquilbencilo, un alquilamino, un alcoxi, un alquilhidroxi, un éter, un tioalquilo, un tiolalcoxi o una sulfonamida, con la condición de que una porción amida del grupo sulfonamida no tenga un grupo terc butilamino o morfolino, más específicamente materiales tales como 3,5-dibromopiridina, 3,5-dicloropiridina, N,N-dimetil-p-toluidina, 2,2-dipiridil disulfuro, 5-cloro-2-metil benzotiazol, 2-metil-mercaptobenzotiazol, N,N-dihidroetil-p-toluidina y t-butilbenzotiazol sulfonamida. También pueden usarse fenólicos como 4-metil-2,2-diterciarbutilfenol y 4-metoxifenol.

Estos aditivos pueden usarse en una cantidad de más de 0 a 5 % en peso, tal como 0,1 a 2 % en peso.

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

Con respecto a las sílices, la sílice puede tener un diámetro promedio de partícula en el tamaño de nanopartículas; es decir, tener un diámetro promedio de partícula del orden de 10-9 metros. Las nanopartículas de sílice pueden dispersarse previamente en resinas epoxídicas, y pueden seleccionarse de las disponibles bajo el nombre comercial NANOPOX, de Nanoresins, Alemania. NANOPOX es un nombre comercial para una familia de productos de resinas epoxídicas reforzadas con nanopartículas de sílice que muestran una excelente combinación de propiedades del material. La fase de sílice consiste en nanoesferas de SiO₂ sintético modificadas superficialmente con menos de 50 nm de diámetro y una distribución de tamaño de partícula extremadamente estrecha. Las nanoesferas de SiO₂ son dispersiones libres de aglomerados en la matriz de resina epoxídica que dan como resultado una baja viscosidad para resinas que contienen hasta 50 % en peso de sílice.

Un ejemplo comercialmente disponible de los productos NANOPOX particularmente convenientes para su uso en la presente memoria incluye NANOPOX A610 (una dispersión del 40 por ciento en peso en una matriz de resina epoxídica cicloalifática). Se considera que los productos NANOPOX tienen un tamaño de partícula de 5 nm a 80 nm, aunque el fabricante informa menos de 50 nm.

El componente de sílice debe estar presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 60 por ciento en peso, tal como 3 a 30 por ciento en peso, convenientemente 5 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los flexibilizadores (también llamados plastificantes) contemplados para su uso en la presente memoria incluyen polialcanos o polisiloxanos ramificados que pueden reducir la T_g de la composición. Tales flexibilizadores incluyen, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, politioles, polisulfuros. Si se usan, los flexibilizadores están típicamente presentes en el intervalo de 0,5 por ciento en peso hasta 30 por ciento en peso de la composición.

Los flexibilizadores también pueden ser reactivos; es decir, pueden funcionalizarse para que reaccione en el producto de reacción curado. En tales casos, pueden usarse resinas funcionalizadas con hidroxilo, ya que tienden a reaccionar conjuntamente con componentes catiónicamente curables, tales como las resinas epoxídicas, y de este modo pueden modificar las propiedades mecánicas de los productos curados.

Por ejemplo, los dioles de poliéster alifático funcionalizados con hidroxilo proporcionan una flexibilidad mejorada a la composición curada. Un ejemplo comercialmente disponible del diol es K-FLEX A307, que es de King Industries. El fabricante informa que K-FLEX A307 es un diol de poliéster alifático, saturado, lineal, de baja viscosidad, 100 % sólidos con grupos hidroxilo primarios. Se promociona que K-FLEX A307 se ha diseñado como un modificador de flexibilidad para sistemas de acrílico/isocianatos y acrílico/melamina. Las aplicaciones comerciales se anuncian como OEM automotriz, repintado automotriz, aeroespacial, mantenimiento industrial y recubrimientos plásticos.

Otros incluyen PolyTHF 650/1400/2000/2900 (vendido bajo el nombre comercial TERATHANE), dioles y trioles de policaprolactona (Aldrich), dioles de polidimetilsiloxano-policaprolactona (tal como WAX 350 OH D de Wacker), K-PURE CDR-3441, CDR-3319 (King Industry), polibutadienos terminados en hidroxilo primarios o secundarios/polibutadienos hidrogenados (Cray Valley, tales como materiales PolyBd/Krasol), y aceites de ricino hidrogenados, tales como THIXCIN R y THIXCIN E (Elementis Specialties), y la serie POLYCIN (Vertellus Specialties Inc.). Otros flexibilizadores útiles incluyen resinas protegidas con metacrilato de poliuretano y precursores de estos materiales, tales como el copolímero de ácido 3-metil-5-pentanodiol-adípico.

Los endurecedores contemplados para su uso particularmente en la composición de la Parte A incluyen polímeros elastoméricos seleccionados de copolímeros elastoméricos de un monómero de alqueno inferior y (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico o (iii) acetato de vinilo, tales como cauchos acrílicos; poliéster uretanos; acetatos de etilen-vinilo; cauchos fluorados; polímeros de isopreno-acrilonitrilo; polietilenos clorosulfonados; y se descubrió que los homopolímeros de acetato de polivinilo son particularmente útiles. [Ver la patente de los Estados Unidos núm. 4,440,910 (O'Connor)]. Los polímeros elastoméricos se describen en la patente '910 como

homopolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico; copolímeros de otro monómero polimerizable, tal como alquenos inferiores, con un éster de alquilo o alcoxi de ácido acrílico; y copolímeros de ésteres de alquilo o alcoxi de ácido acrílico. Otros monómeros insaturados que pueden copolimerizarse con los ésteres de alquilo y alcoxi de acrílico incluyen dienos, compuestos insaturados que contienen halógeno reactivo y otros monómeros acrílicos tales como acrilamidas.

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

Recientemente, DuPont ha proporcionado al mercado bajo la designación comercial VAMAC, VMX 1012 y VCD 6200, que son cauchos hechos de etileno y acrilato de metilo. Se considera que el caucho VAMAC VMX 1012 posee poco o ningún ácido carboxílico en la cadena principal del polímero. Al igual que el caucho VAMAC VCS, los cauchos VAMAC VMX 1012 y VCD 6200 están sustancialmente libres de auxiliares de procesamiento, tales como los agentes de liberación octadecil amina, ésteres de fosfato orgánicos complejos y/o ácido esteárico, y antioxidantes, tal como difenilamina sustituida, mencionada más arriba. Todos estos polímeros elastoméricos VAMAC son útiles en la presente memoria.

Además, los copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo [ver la patente de los Estados Unidos núm. 4,102,945 (Gleave)] y copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo [ver la patente de los Estados Unidos 4,444,933 (Columbus)] puede incluirse en la composición de la Parte A.

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

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

Curiosamente, dependiendo de la relación de polietileno/acetato de polivinilo, las solubilidades de estos elastómeros LEVAMELT cambian en diferentes monómeros y también la capacidad de fortalecer los cambios como resultado de la solubilidad.

Los elastómeros LEVAMELT están disponibles en forma de gránulos y son más fáciles de formular que otros agentes de endurecimiento elastoméricos conocidos.

Las resinas de recubrimiento de superficies de la marca VINNOL disponibles comercialmente de Wacker Chemie AG, Munich, Alemania representan una amplia gama de copolímeros y terpolímeros derivados de cloruro de vinilo que se promueven para su uso en diferentes aplicaciones industriales. Los componentes principales de estos polímeros son diferentes composiciones de cloruro de vinilo y acetato de vinilo. Los terpolímeros de la línea de productos VINNOL contienen adicionalmente grupos carboxilo o hidroxilo. También pueden usarse estos copolímeros y terpolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo.

Las resinas de recubrimiento de superficies VINNOL con grupos carboxilo son terpolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácidos dicarboxílicos, que varían en términos de su composición molar y grado y proceso de polimerización. Se informa que estos terpolímeros muestran una excelente adhesión, particularmente sobre sustratos metálicos.

Las resinas de recubrimiento de superficies VINNOL con grupos hidroxilo son copolímeros y terpolímeros de cloruro de vinilo, hidroxiacrilato y dicarboxilato, que varían en términos de su composición y grado de polimerización.

Las resinas de recubrimiento de superficies VINNOL sin grupos funcionales son copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo de composición molar variable y grado de polimerización.

Partículas de caucho, especialmente partículas de caucho que tienen un tamaño promedio de partícula relativamente pequeño (por ejemplo, menos de 500 nm o menos de 200 nm), también puede incluirse, particularmente en la composición de la Parte B. Las partículas de caucho pueden tener o no una envoltura común a las estructuras de núcleo-envoltura conocidas. En el caso de las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura, tales partículas generalmente tienen un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C, por ejemplo, menor que -30 °C) rodeado por una envoltura compuesta de un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea mayor que las temperaturas ambiente, por ejemplo, mayor que 50 °C). Por ejemplo, el núcleo puede estar compuesto de un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos, o similares) mientras que la envoltura puede estar compuesta de un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta. Otros polímeros de tipo caucho que pueden usarse también adecuadamente para el núcleo, que incluyen, elastómero de polibutilacrilato o polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, particularmente polidimetilsiloxano reticulado).

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

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

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

Los procedimientos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núms. 4,419,496, 4,778,851, 5,981,659, 6,111,015, 6,147,142 y 6,180,693.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-envoltura pueden prepararse como una mezcla maestra donde las partículas de caucho se dispersan en una o más resinas epoxídicas tales como un diglicidil éter de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho típicamente se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones pueden combinarse con la resina epoxídica o la mezcla de resinas epoxídicas deseada y el agua y otras sustancias volátiles eliminadas mediante destilación o similares. Un procedimiento para preparar tales mezclas maestras se describe con más detalle en la publicación de patente internacional núm. WO 2004/108825. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de caucho puede ponerse en contacto con un medio orgánico que tiene una solubilidad parcial en agua y después con otro medio orgánico que tiene una solubilidad parcial en agua menor que el primer medio orgánico para separar el agua y proporcionar una dispersión de las partículas gomosas en el segundo medio orgánico. Esta dispersión puede mezclarse después con la(s) resina(s) epoxídica(s) deseada(s) y las sustancias volátiles eliminarse mediante destilación o similares para proporcionar la mezcla maestra.

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

Por ejemplo, el núcleo puede formarse predominantemente a partir de materias primas de polibutadieno, poliácrlato, mezcla de polibutadieno/acrilonitrilo, polioles y/o polisiloxanos o cualquier otro monómero que proporcione una baja temperatura de transición vítrea. Las envolturas externas pueden estar formadas predominantemente a partir de materias primas de polimetilmetacrilato, poliestireno o cloruro de polivinilo o cualquier otro monómero que proporcione una temperatura de transición vítrea más alta.

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

- 5 El caucho de la envoltura del núcleo fabricado de esta manera puede dispersarse en una matriz de resina termoestable, tal como una matriz epoxídica o una matriz fenólica. Los ejemplos de matrices epoxídicas incluyen los diglicidil éteres de bisfenol A, F o S, o bifenol, epóxidos novalac y epóxidos cicloalifáticos. Los ejemplos de resinas fenólicas incluyen fenoxias basadas en bisfenol-A. El material de la matriz normalmente es líquido a temperatura ambiente.
- La dispersión de caucho de la envoltura del núcleo puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 5 a 50 % en peso, siendo conveniente de 15 a 25 % en peso en función de consideraciones de viscosidad.
- 10 Cuando se usan, estos cauchos de la envoltura del núcleo permiten la dureza en la composición y, frecuentemente, de manera predecible -- en términos de neutralidad de temperatura hacia el curado -- debido a la dispersión uniforme sustancial, que generalmente se observa en los cauchos de la envoltura del núcleo a medida que se ofrecen a la venta comercialmente.
- 15 Se considera que muchas de las estructuras de caucho del núcleo-envoltura disponibles de Kaneka, tales como las disponibles bajo el nombre comercial KANEACE, tienen un núcleo hecho de un copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, donde el butadieno es el componente principal en las partículas separadas por fases, dispersas en resinas epoxídicas. Otras mezclas maestras disponibles comercialmente de partículas de caucho de núcleo-envoltura dispersas en resinas epoxídicas incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión de 30 por ciento en peso de partículas de núcleo-envoltura en una resina epoxídica aromática basada en diglicidil éter de bisfenol A; las partículas de núcleo-envoltura tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona reticulado sobre el que se ha injertado un copolímero de acrilato con funcionalidad epoxi); el núcleo de elastómero de silicona representa el 65 por ciento en peso de la partícula de núcleo-envoltura), disponible de Wacker Chemie GmbH.
- 20
- 25 En el caso de aquellas partículas de caucho que no tienen dicha envoltura, las partículas de caucho pueden basarse en el núcleo de tales estructuras.
- 30 Preferentemente, las partículas de caucho son de tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño promedio de partícula puede ser de 0,03 a 2 μ o de 0,05 a 1 μ . En ciertas realizaciones de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio de menos de 500 nm. En otras realizaciones, el tamaño promedio de partícula es menor que 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo de 25 a 200 nm o de 50 a 150 nm.
- 35 Las partículas de caucho generalmente están compuestas de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C, por ejemplo, menor que -30 °C). Por ejemplo, las partículas de caucho pueden estar compuestas de un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos, o similares) y polisiloxanos. Las partículas de caucho pueden contener grupos funcionales tales como grupos carboxilato, grupos hidroxilo o similares y pueden tener una estructura de copolímero aleatorio o de copolímero en bloque lineal, ramificado, reticulado.
- 40
- 45 Por ejemplo, las partículas de caucho pueden formarse predominantemente a partir de materias primas de dienos tales como butadieno, (met)acrilatos, nitrilos etilénicamente insaturados tal como acrilonitrilo y/o cualquier otro monómero que cuando se polimeriza o copolimeriza, produce un polímero o copolímero que tiene una baja temperatura de transición vítrea.
- 50 Las partículas de caucho pueden usarse en forma seca o pueden dispersarse en una matriz, como se indicó anteriormente.
- Típicamente, la composición puede contener de 5 a 35 por ciento en peso (en una realización, de 15 a 30 por ciento en peso) de partículas de caucho.
- 55 Pueden usarse ventajosamente combinaciones de diferentes partículas de caucho en la presente invención. Las partículas de caucho pueden diferir, por ejemplo, en el tamaño de partícula, las temperaturas de transición vítrea de sus respectivos materiales, si, en qué medida y por qué se funcionalizan los materiales, y si se tratan sus superficies y cómo se tratan.
- 60 Una porción de las partículas de caucho puede suministrarse en forma de un lote maestro donde las partículas se dispersan de manera estable en una matriz de resina epoxídica y otra porción puede suministrarse a la composición adhesiva en forma de un polvo seco (es decir, sin ninguna resina epoxídica u otro material de matriz). Por ejemplo, la composición adhesiva puede prepararse mediante el uso tanto de un primer tipo de partículas de caucho en forma de polvo seco que tiene un diámetro promedio de partícula de 0,1 a 0,5 μ como de un segundo tipo de partículas de caucho dispersadas establemente en una matriz de diglicidil éster de bisfenol A líquido a una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso que tiene un diámetro promedio de partícula de 25 a
- 65

200 nm. La relación en peso de partículas de caucho de primer tipo: segundo tipo puede ser de 1,5:1 a 0,3:1, por ejemplo.

La composición química de las partículas de caucho puede ser esencialmente uniforme en cada partícula. Sin embargo, la superficie externa de la partícula puede modificarse por reacción con un agente de acoplamiento, agente oxidante o similar para mejorar la capacidad de dispersar las partículas de caucho en la composición adhesiva (por ejemplo, reducir la aglomeración de las partículas de caucho, reducir la tendencia de las partículas de caucho a depositarse fuera de la composición adhesiva). La modificación de la superficie de las partículas de caucho también puede mejorar la adhesión de la matriz de resina epoxídica a las partículas de caucho cuando se cura el adhesivo. Las partículas de caucho pueden irradiarse alternativamente para cambiar el grado de reticulación del (de los) polímero(s) que constituyen las partículas de caucho en diferentes regiones de la partícula. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden tratarse con radiación gamma de manera que el caucho esté más reticulado cerca de la superficie de la partícula que en el centro de la partícula.

Las partículas de caucho que son adecuadas para su uso en la presente invención están disponibles de fuentes comerciales. Por ejemplo, pueden usarse partículas de caucho suministradas por Eliokem, Inc., tales como NEP R0401 y NEP R401S (ambas basadas en copolímero de acrilonitrilo/butadieno); NEP R0501 (basado en copolímero de acrilonitrilo/butadieno carboxilado; CAS No. 9010-81-5); NEP R0601A (basado en polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo; CAS No. 70131-67-8); y NEP R0701 y NEP 0701S (basadas en copolímero de butadieno/estireno/2-vinilpiridina; CAS No. 25053-48-9). También aquellos disponibles bajo el nombre comercial PARALOID, tal como PARALOID 2314, PARALOID 2300 y PARALOID 2600, de Dow Chemical Co., Philadelphia, PA, y aquellos disponibles bajo el nombre comercial STAPHYLOID, tal como STAPHYLOID AC-3832, de Ganz Chemical Co., Ltd., Osaka, Japón.

Las partículas de caucho que se han tratado con un gas reactivo u otro reactivo para modificar las superficies externas de las partículas, por ejemplo, creando grupos polares (por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos de ácido carboxílico) en la superficie de la partícula, también son adecuadas para su uso en la presente invención. Los gases reactivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, ozono, Cl₂, F₂, O₂, SO₃ y gases oxidativos. Los procedimientos de modificación de la superficie de las partículas de caucho mediante el uso de tales reactivos son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núms. 5,382,635; 5,506,283; 5,693,714; y 5,969,053. Las partículas de caucho modificadas en la superficie adecuadas también están disponibles de fuentes comerciales, tales como los caucho vendidas bajo el nombre comercial VISTAMER por Exousia Corporation.

Cuando las partículas de caucho se proporcionan inicialmente en forma seca, puede ser ventajoso asegurarse de que tales partículas estén bien dispersas en la composición adhesiva antes de curar la composición adhesiva. Es decir, los aglomerados de las partículas de caucho se rompen preferentemente para proporcionar partículas de caucho individuales discretas, que pueden lograrse mediante la mezcla íntima y completa de las partículas de caucho seca con otros componentes de la composición adhesiva. Por ejemplo, las partículas de caucho seca pueden mezclarse con resina epoxídica y molerse o fundirse durante un período de tiempo efectivo para dispersar esencialmente de manera completa las partículas de caucho y romperse cualquiera de las aglomeraciones de las partículas de caucho.

Además, Nanoresins ofrece comercialmente productos bajo los nombres comerciales ALBIDUR (resinas epoxídicas que contienen partículas de caucho de sílica de envoltura de núcleo; tales como EP 2240, EP2240A, EP 5340); ALBIFLEX (resinas de copolímero en bloque de epoxi-siloxano); y ALBIPOX (resinas epoxídicas que contienen aductos de caucho epoxi-nitrilo-butadieno). Varios de estos tipos de endurecedores también pueden ser útiles en la parte B de la composición. Un ejemplo de una de estas partículas de caucho de envoltura de núcleo está comercialmente disponible de Chemtura Corporation, Middlebury, CT bajo el nombre comercial BLENDEX. En particular, BLENDEX 338, que es un modificador de impacto ABS de caucho ultra alto basado en un caucho de polibutadieno.

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

También pueden incluirse otros aditivos en la composición de la Parte A. Por ejemplo, el ácido fosfórico puede incluirse en la composición de la Parte A. Cuando se incluye a niveles en el intervalo de 50 ppm a 1.000 ppm, tal como 100 a 500 ppm, y se aplica a al menos un sustrato de aluminio para unir en un conjunto unido, puede observarse una resistencia y retención de resistencia mejoradas. Más específicamente, la humedad, el envejecimiento al calor y las pruebas de inmersión en disolventes muestran que la adición de ácido fosfórico a los sistemas adhesivos de cianoacrilato/catiónicamente curables de dos partes de la invención, puede conducir a mejoras drásticas del adhesivo con excelentes propiedades tanto en metales como en plásticos, particularmente en la durabilidad del aluminio.

En la práctica, cada una de las composiciones de la Parte A y la Parte B se alojan en recipientes de contención separados en un dispositivo antes de su uso, donde en uso las dos partes se expresan a partir de los recipientes

mezclados y aplicados sobre una superficie de sustrato. Los recipientes pueden ser cámaras de un cartucho de doble cámara, donde las partes separadas avanzan a través de las cámaras con émbolos a través de un orificio (que puede ser uno común o adyacente) y a continuación a través de una boquilla dispensadora de mezclado. Los vasos pueden ser bolsas coaxiales o una al lado de la otra, que pueden cortarse o desgarrarse y el contenido de los mismos mezclarse y aplicarse sobre una superficie de sustrato.

La invención se apreciará más fácilmente mediante una revisión de los ejemplos que siguen.

Ejemplos

La referencia a CA o cianoacrilato en los Ejemplos se refiere a etil-2-cianoacrilato, a menos que se indique lo contrario.

Con referencia a la Tabla 1, se exponen cuatro tipos diferentes de sistemas adhesivos, dos son sistemas de una parte y dos son sistemas de dos partes, con una lista proporcionada de componentes generales de cada uno. En cuanto al sistema adhesivo híbrido de epoxi y cianoacrilato de dos partes, se prepararon dos versiones: una donde el trifluoruro de boro-eterato -- un estabilizador aniónico en LOCTITE 401 -- sirvió como el catalizador catiónico y una segunda donde el tetrafluoroborato de litio sirvió como el catalizador catiónico. Estas versiones se denominarán I y II en la Tabla 2.

Tabla 1

CA	Epoxi 1K ⁺⁺	Epoxi 2K ⁺⁺⁺		Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	
		Parte A	Parte B	Parte A	Parte B
LOCTITE 401 ⁺	DER 331	DER 331	Mercaptano	LOCTITE 401	Epoxídico cicloalifático
	CARDURA E10	--	--	Catalizador Catiónico	--
	AEROSIL R202	--	--	--	--
	AJICURA PN 23	--	--	--	--

⁺ LOCTITE 401, 60-100 % de ECA, 5-10 % de espesante, según se informa en una hoja de datos de seguridad del material ("MSDS") para el producto
⁺⁺ Basado en LOCTITE 3621, 10-30 % de polímero de fenilo con formaldehído, glicidil éter, 10-30 % de resina de epiclorohidrin-4,4'-isopropilideno difenol, 10-30 % de aducto de amina, 10-30 % de neodecanoato de 2,3-epoxipropilo, 5-10 % de sílice pirógena tratada, según se informa en una MSDS para el producto
⁺⁺⁺ Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX, una resina epoxídica de bisfenol-A-epiclorohidrina que contiene dos partes de epoxi, según se informa en un envase para el producto

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

Tabla 2

Sistema adhesivo	Resistencia al cizallamiento por tracción en el sustrato anotado/24 horas a temperatura ambiente [Nmm ²]					
	GBMS	A1	PVC	PMMA	ABS	PC
CA	18,19	7,20	5,33	6,75	9,20	9,14
Epoxi 1K	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado	Sin curado
Epoxi 2K	20,06	9,72	1,62	0,70	1,37	2,76
Híbrido de epoxi y CA 2K I (de acuerdo con la presente invención)	14,69	16,10	6,73	8,76	10,06	5,9
Híbrido de epoxi y CA 2K II (de acuerdo con la presente invención)	22,5	9,4	9,5 SF*	11,8 SF*	12,2 SF*	11,2

*SF = falla del sustrato

La Tabla 2 ilustra las propiedades físicas convenientes (tal como en términos de resistencia al cizallamiento por tracción) a través de una variedad de sustratos para la realización del sistema adhesivo híbrido de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes, en comparación con los otros sistemas adhesivos identificados. El sistema adhesivo de epoxi de una parte se basa en un curador

epoxídico latente y, como tal, requiere la aplicación de calor para que tenga lugar el curado. Tales adhesivos de epoxi de una parte no se curan a temperatura ambiente. Se sabe que el cianoacrilato y los sistemas adhesivos de epoxi de dos partes se curan a temperatura ambiente.

5 Los cianoacrilatos son bien conocidos por su capacidad de unirse rápidamente a temperatura ambiente a una amplia gama de sustratos, tales como metales y plásticos. Los productos epoxi de dos partes también se unen muy bien a los metales a temperatura ambiente, pero su capacidad para unirse a sustratos plásticos no coincide con la de los cianoacrilatos. Los adhesivos de epoxi de dos partes, por otro lado, son conocidos por su excelente durabilidad en sustratos metálicos cuando se someten a condiciones ambientales adversas, tal como alta temperatura o alta temperatura más alta humedad. En tales condiciones, los cianoacrilatos no funcionan muy bien, particularmente cuando se comparan con productos epoxi de dos partes. Como se muestra en los Ejemplos, la realización del sistema adhesivo híbrido de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes se cura a temperatura ambiente en una gama de sustratos metálicos o plásticos, pero exhibe una durabilidad extrema en condiciones ambientales adversas.

15 Con referencia a la Tabla 3, tres de los cuatro sistemas adhesivos expuestos en la Tabla 1 se aplicaron a los sustratos metálicos indicados que se aparearon de manera superpuesta, desplazada y se curaron a temperatura ambiente. (Se sabe que el cuarto -- un epoxi de una parte -- no se cura a temperatura ambiente, por lo que no se sometió a pruebas de durabilidad aquí). Los conjuntos curados se expusieron después a las condiciones indicadas. La resistencia al cizallamiento por tracción se observó y registró para cada uno.

Tabla 3

Prueba de durabilidad			
Sistema adhesivo	Sustrato	Condiciones	
		1 semana a 150 °C	1 semana a 65 °C/95 % de HR
CA	GBMS	0	8,43
	A1	0	0
Epoxi 2K	GBMS	30,0	5,65
	A1	4,05	0,92
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	GBMS	17,46	21,21
	A1	9,31	2,6

25 La Tabla 3 ilustra las propiedades físicas convenientes (tal como en términos de pruebas de durabilidad, particularmente bajo condiciones de elevación de temperatura moderada y alta humedad) a través de dos sustratos metálicos para la realización híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes, en comparación con los otros sistemas adhesivos identificados, particularmente los cianoacrilatos. Se sabe que los cianoacrilatos tienen una baja durabilidad térmica y de humedad y se ha observado que los adhesivos de epoxi de dos partes muestran un bajo rendimiento en condiciones de envejecimiento por humedad, aunque un excelente rendimiento de envejecimiento al calor. La formulación híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes demuestra una durabilidad mejorada en relación con un cianoacrilato, al tiempo que muestra una unión mejorada en una variedad de tipos de sustrato y un mejor rendimiento de envejecimiento por humedad en relación con el epoxi de dos partes.

30 Para demostrar aún más la capacidad de unión a múltiples sustratos de la realización híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes y con referencia a la Tabla 4, los diversos sistemas adhesivos enumerados se mezclaron y aplicaron a los sustratos indicados y se curaron a temperatura ambiente ya sea durante 24, 48, 72 o 168 horas. Como se ve, se evalúan cuatro sistemas adhesivos de epoxi de dos partes y se comparan con un cianoacrilato y un sistema adhesivo híbrido de epoxi y cianoacrilato de dos partes. Se observaron y registraron las mediciones de resistencia al cizallamiento por tracción. La Tabla 4 ilustra los beneficios del sistema adhesivo híbrido de epoxi y cianoacrilato de dos partes sobre un epoxi de dos partes, ya que ofrece adhesión a una gama más amplia de sustratos, en particular los plásticos. La Tabla 4 también demuestra que la realización híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes tiene una adhesión similar a un cianoacrilato sobre los diversos sustratos, pero como muestra la realización híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes tiene una durabilidad superior en comparación con un cianoacrilato.

65

Tabla 4

Sistema adhesivo		Programa de curado (horas) a RT	Resistencia al cizallamiento por tracción sobre el sustrato indicado [Nmm ²]					
Tipo	Nombre		GBMS	AI	PVC	ABS	PC	PMMA
CA	LOCTITE 454 ⁺	24	20,68	3,75	7,87	8,04	7,85	-
Epoxi 2K	Adhesivo de potencia ARALDITE FUSION ^{**}	72	17,28	10,39	3,35	1,34	3,69	-
	ARALDITE 2011 ^{***}	72	21,78	18,23	5,12	0,77	9,64	-
	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX [^]	72	20,06	6,23	2,16	1,66	2,97	0,71
	HYSOL 3430 *	168	24,52	18,09	4,85	3,33	4,32	-
	DP-100 **	168	21,65	6,96	1,85	4,03	3,58	-
	DP-105 ***	168	22,03	9,18	2,97	1,46	0,62	-
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm. 2	72	20,40	9,03	8,41	6,60	6,17	4,93

⁺ Según lo informado en una MSDS, ECA, 60-100 %, sílice pirógena tratada, 5-10 %
^{**} Como se informa en la tarjeta del envase del producto, resina epoxídica de bisfenol A-epiclorhidrina; resina epoxídica de bisfenol F; mezcla de polimercaptanos; y alquilaminofenol, amino éteres.
^{***} Según lo informado en la MSDS del fabricante,
[^] Como se informa en la tarjeta del envase del producto, resina epoxídica de bisfenol A-epiclorhidrina
* Según lo informado en una MSDS del fabricante, resina epoxídica de bisfenol A, 30-40 %, polímero de fenol con glicidiléter formaldehído, 30-40 %, polímero de diglicidiléter bisfenol A, 20-40 % en la Parte A y 2,2'-[1,2-etanodiolbis(oxi)]bis(etanolol), 10-20 %, N,N-dimetildipropiltriaina, 1-10 %, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanamina, 1-5 % en la parte B
** Según lo informado en la MSDS del fabricante, 3M, resina epoxídica, 100 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 80-95 %, 2,4,6-trisdimetilamino(metil)fenol, 7-13 % y bis[(dimetilamino)-N-metil]fenol, 0,1-0,5 % en la Parte B
*** Según lo informado en la MSDS del fabricante, 3M, resina epoxídica, 70-80 %, resina epoxídica, 20-30 %, organosilano, 0,5-1,5 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 60-70 %, mezcla de poliamina-polimanocaptano, 30-40 %, bis[(dimetilaminoetil)éter, 1-3 % y 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 0,5-1,5 % en la Parte B

Con referencia a la Tabla 5, los diversos sistemas adhesivos se mezclaron, según fue apropiado, y se aplicaron a sustratos de acero dulce en granalla y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de temperatura elevada (aquí, 150 °C) durante los períodos de tiempo indicados para determinar la durabilidad térmica y la resistencia al calor. Las mediciones de envejecimiento al calor se observaron y registraron a temperatura ambiente después del envejecimiento durante los períodos de tiempo indicados. Con respecto a LOCTITE 454, los datos presentados aquí de envejecimiento a 120 °C como los datos a 150 °C no mostraron fuerza de unión medible. Y con respecto a HYSOL 3430, los datos presentados aquí son de envejecimiento a 150 °C después de un curado de 7 días a temperatura ambiente.

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

Tabla 5

Sistema adhesivo		Tiempo/Semanas						
Tipo	Identidad	24 horas iniciales	1	2	3	4	5	6
CA	LOCTITE 454	20,68	-	-	4,15	-	-	-
Epoxi 2K	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	26,35	27,57	-	22,83	-
	ARALDITE 2011	21,78	-	-	-	-	-	21,17
	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX	20,06	30,00	-	28,03	-	-	23,20
	3430	22,27	28,72	-	34,9	-	-	32,62
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm. 3	20,83	17,46	-	13,78	-	19,64	21,66

Con referencia a la Tabla 6, los diversos sistemas adhesivos se mezclaron, según fue apropiado, y se aplicaron a sustratos de acero dulce en granalla y se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente. Los conjuntos curados se sumergieron en agua mantenida a una temperatura de 60 °C durante los períodos de tiempo indicados. Las mediciones de resistencia al cizallamiento por tracción (en Nmm²) se observaron y registraron.

Tabla 6

Sistema adhesivo		Tiempo/Semanas						
Tipo	Identidad	24 horas iniciales	1	2	3	4	5	6
CA	LOCTITE 454	20,68	-	-	-	-	-	-
Epoxi 2K	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	26,35	27,57	-	22,83	-
	ARALDITE 2011	21,78	14,48	-	11,42	-	21,78	14,48
	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX	20,06	3,02	-	2,64	-	-	2,79
	3430	22,27	-	16,27	-	5,34	-	5,53
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm. 2	20,13	21,76	-	24,46	-	-	22,87

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

Con referencia a la Tabla 7, los diversos sistemas adhesivos se aplicaron a sustratos de acero dulce en granalla y se curaron a temperatura ambiente durante un período de 24 horas. Los conjuntos curados se evaluaron para determinar la resistencia al cizallamiento por tracción a temperatura ambiente y se expusieron a, y se probaron en condiciones de temperatura elevada (aquí, 120 °C y 150 °C) para evaluar la resistencia al calor.

Tabla 7

Sistema adhesivo		Propiedad física		
		Resistencia al cizallamiento por tracción (Nmm ²) a RT	Resistencia al calor (Nmm ²) a 120 °C	Resistencia al calor (Nmm ²) a 150 °C
Tipo	Identidad			
CA	LOCTITE 454	20,68	12,1	0
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm. 2	22,01	8,5	5,4
	Muestra núm. 6	22,5	10,6	5,0
	Muestra núm. 7	18,6	10,5	5,1
Epoxi 2K	DP-100	21,65	0,5	0,8
	Epoxi Reparación 5 Min* UNIBOND	15,92	1,77	0
	HYSOL 3430	22,27	1,9	1,8
	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX	20,06	1,39	0
	Gel epoxídico 5 minutos DEVCON **	22,5	1,9	1,2
	HYSOL E-00CI***	20,8	0,3	0,4
	ARALDITE 2015 ⁺	16,50	3,43	
	ARALDITE 2012 ⁺⁺	21,99	1,8	1,7
	E-20HP ⁺⁺⁺	26,68	2,2	2,1
DP-110 [^]	21,85	1,9	1,8	
<p>* Como se informa en la tarjeta del envase del producto, resina epoxídica de bisfenol A-epiclorohidrina</p> <p>** Según lo informado en la MSDS del fabricante, resina de diglicidil éter de bisfenol A, 60-100 % en la Parte A y un material designado como "Secreto comercial", 60-100 % en la Parte B</p> <p>*** Como se informó en una MSDS, resina epoxídica, 60-100 % en la Parte A y endurecedor de olimercaptan, 60-100 %, amina terciaria, 5-10 %, y amina alifática, 1-5 % en la Parte B</p> <p>⁺ Según lo informado en la MSDS del fabricante, 1,2-etanodiamina, N-(2-aminoetil)-dietilentriamína, 3-7 %, 1,2-etanodiamina, N,N'-bis(2-aminoetil)-trietilentetramina, 0,1-1 %, 1-piperazinaetanamina aminoetilpiperazina, 1-5 %, fenol, 4,4'-(1-metiletilideno)bis-, polímero con (clorometil)oxirano, aducto de amina terminada en dietilentriamína, 1-5 %, ácido penanoico, caucho sintético 4,4'-azobis(4-ciano-, polímero con 1,3-butadieno, 1-piperazina etanamina y 2-propenonitrilo), 10-30 %, cuarzo, 0,1-1 %, oxirano, glicidil éter de 2,2'[1,4-butanodiolbis(oximetileno)]bis-butanodiol, 3-7 %, fenol, 4,4'-(1-metilen)bis-, polímero con polímero de diglicidil éter de (clorometil)oxirano bisfenol A, 30-60 %, ácido 2-propenoico, 2-[[3-hidroxi-2,2-bis[[[(1-oxo-2-propenil)oxi]metil]propoxi]metil]-2-[[[(1-oxo-2-propenil)oxi]metil]-1,3-propanodiol éster, 1-5 % y fenol, 4-(1,1-dimetiletil)-polímero con (clorometil)oxirano y resina epoxídica de 4,4'-(1-metilideno)bis[fenol]bisfenol A, 1-5 %</p> <p>⁺⁺ Según lo informado en la MSDS del fabricante, diglicidiléter de butanodiol, 3-7 %, resina de diglicidiléter de bisfenol A, 60-100 %, y polímero de acrilonitrilo butadieno estireno, 3-7 % en la Parte A y N'-(3-aminopropil)-N, N-dimetil-1,3-propano diamina, 1-5 %, acetato de n-butilo, 1-5 %, 1-(Dimetilaminoetil)-4-metilpiperazina, 1-5 %, polímero epoxídico de mercaptano alifático, 60-100 % y 1,2-bis (2-mercaptoetoxi)etano, 1-5 % en la Parte B</p> <p>⁺⁺⁺ Como se informó en una MSDS, resina de epiclorohidrin-4,4'-isopropilideno difenol, 60-100 % y ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster metílico, polímero, 10-30 % en la Parte A</p> <p>[^] Como se informa en la MSDS del fabricante, resina epoxídica, 60-100 %, polímero de metacrilato/butadieno/estireno, 10-30 %, terfenilo hidrogenado, 5-10 %, y polifenilos hidrogenados, <1,5 % en la Parte A y polímero de mercaptano, 60-80 %, resina de poliamida, 10-30 %, terfenilo hidrogenado, 5-10 %, resina epoxídica, 1-5 %, polifenilos hidrogenados, 1-5 %, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol, 1-5 % y negro de carbón, 0,1-1 % en la Parte B</p>				

La Tabla 7 indica que los epoxi de dos partes demuestran un bajo rendimiento de resistencia al calor. Más específicamente, a temperaturas de 120 °C y 150 °C, después de curar a temperatura ambiente durante 24 horas, los epoxi de dos partes prácticamente no mostraron resistencia al calor. La realización híbrida de epoxi y cianoacrilato de dos partes del sistema adhesivo curable de cianoacrilato/catiónico de dos partes muestra excelentes valores de resistencia al calor cuando se prueba a 120 °C, a la vez que conserva un buen rendimiento de resistencia al calor cuando se prueba a 150 °C. LOCTITE 454 también exhibe un excelente rendimiento de resistencia al calor a 120 °C, pero no se observa resistencia al calor medible a 150 °C.

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

5 La Tabla 8 a continuación muestra las Muestras núms. 1-7, en las que se ha variado la identidad del componente elastomérico de la composición de la Parte A (por ejemplo, VAMAC MR, LEVAMELT 900 y VINNOL 40/60). La composición de la Parte B también se ha variado, mediante el uso de diferentes monómeros/diluyentes/flexibilizadores/partículas de envoltura de núcleo para que muestre un rendimiento diferente en términos de adhesión a metales y plásticos, durabilidad térmica y resistencia a la humedad.

10 **Tabla 8**

Parte A								
Constituyentes	Muestras núms./Amt (% en peso)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Etil CA	86,45	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	73,0	89
VAMAC MR	10	-	-	-	-	-	-	-
LEVAMELT 900	-	10	10	10	10	10	-	10
VINNOL 40/60	-	-	-	-	-	-	20	-
BF ₃ *(ppm)	25	25	25	25	25	25	40	55
MSA* (ppm)	500	20	20	20	20	20	20	40
LiTFB	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Parte B								
Constituyentes	Muestras núms./Amt (% en peso)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CYRACURE 6110	72	60	60	60	60	55	50	30
YL-7007*	-	-	-	-	-	-	-	30
K FLEX A 307**	10	20	10	10	10	10	10	20
VAMAC MR	10	-	-	-	-	-	-	-
POLYBD 600E*	-	20	20	20	20	15	30	20
BLENDX 360	-	-	10	-	-	10	-	-
DIANAL PB 204**	-	-	-	10	-	10	-	-
Difenil metano	8	-	-	-	-	-	-	-
PARALOID 2314	-	-	-	-	10	-	10	-
* Añadido como una solución de reserva + Copolímero de acrilato de metilo y etileno y ácido acrílico ** Copolímero de etileno y acetato de vinilo en una relación de 90:10 + Resina de episulfuro de bisfenol A hidrogenada de Japón Epoxy Resin ** Flexibilizador de diol de poliéster comercialmente disponible de King Industrys, CT * Polibutadieno epoxidado comercialmente disponible de Cray Valley, Beaumont, TX ** Resina acrílica termoplástica comercialmente disponible de Dianal America, Inc., Pasadena, TX								

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

Tabla 9

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

* SF = falla del sustrato

La Tabla 9 demuestra la adhesión superior en una gama de tipos de sustrato metálico y plástico de la realización de la composición híbrida de cianoacrilato/epoxi de dos partes del sistema adhesivo de cianoacrilato/catiónico curable de dos partes en comparación con las composiciones de epoxi de dos partes. Ver además la Figura 1.

Con referencia a la Tabla 10, las composiciones de la Parte A y la Parte B de las Muestras núms. 2, 3, 4 y 6 se mezclaron juntas y se aplicaron a sustratos de acero dulce en granalla y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de temperatura elevada (aquí, 150 °C) durante los períodos de tiempo indicados para determinar la durabilidad térmica y la resistencia al calor. Se observaron y registraron las mediciones de envejecimiento al calor (resistencias al cizallamiento por tracción a diferentes intervalos de tiempo) y se compararon con los adhesivos de cianoacrilato y epoxi 2K mostrados en la Tabla 10.

La Tabla 10 ilustra que la realización híbrida de cianoacrilato y epoxi de dos partes del sistema adhesivo de cianoacrilato/catiónico curable de dos partes demuestra buenas propiedades de envejecimiento al calor cuando se envejece a 150 °C con un rendimiento similar a los productos de epoxi de dos partes disponibles comercialmente. La Tabla 10 también demuestra la poca durabilidad térmica de los cianoacrilatos, incluso con LOCTITE 454 envejecido al calor a 120 °C en lugar de 150 °C.

Tabla 10

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

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

Con referencia a la Tabla 11, las composiciones de la Parte A y la Parte B de las Muestras núms. 2, 3 y 4 se mezclaron juntas y se aplicaron a sustratos de acero dulce en granalla y se curaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Los conjuntos curados se expusieron a condiciones de envejecimiento al calor y la humedad (aquí, 65 °C/95 % de HR) durante los períodos de tiempo indicados para determinar la resistencia al calor y la humedad. Se observó y registró el rendimiento de envejecimiento al calor y la humedad, y se comparó con los productos epoxi de dos partes como se muestra en la Tabla 11.

Los datos presentados en la Tabla 11 y mostrados gráficamente en la Figura 3 demuestra la resistencia mejorada a la humedad de las composiciones de la invención en comparación con los sistemas adhesivos de epoxi de dos partes. No se presentan datos para un sistema adhesivo de cianoacrilato debido a las bajas fuerzas de unión logradas.

Tabla 11

Sistema adhesivo		Resistencia al cizallamiento por tracción [Nmm ²] después del envejecimiento a 65 °C/95 % de HR				
Tipo	Identidad	Inicial	1 semana	3 semanas	5 semanas	6 semanas
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm. 2	20,13	20,35	21,49	22,48	22,49
	Muestra núm. 3	20,83	21,21	24,21	19,93	18,04
	Muestra núm. 4	20,52	19,48	23,04	24,4	18,4
Epoxi 2K	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX	20,06	5,65	6,25	4,11	2,56
	3430	21,96	27,38	23,92	13,84	11,04

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

Tabla 12

Sistema adhesivo		Resistencia al cizallamiento por tracción [Nmm ²] después de la inmersión en agua a 60 °C				
Tipo	Identidad	Inicial	1 semana	3 semanas	5 semanas	6 semanas
Híbrido de epoxi y CA 2K (de acuerdo con la presente invención)	Muestra núm, 2	20,13	21,76	24,46	23,67	22,87
Epoxi 2K	ARALDITE FUSION	17,28	29,56	27,57	22,83	21,3
	Epoxi 5 Minutos Pro PATTEX	20,06	3,02	2,64	2,02	2,79
	HYSOL 3430	22,27	16,27	5,34	5,53	6,63

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

Se tamizaron varios compuestos a niveles de 0,1 % a 0,5 % para determinar su utilidad potencial para mejorar el tiempo de fijación en un sistema adhesivo híbrido de cianoacrilato/epoxi de dos partes, que incluye 3,5-dibromopiridina, 3,5-dicloropiridina, N,N-dimetil-p-toluidina, 2,2-dipiridil disulfuro, 5-cloro-2-metilbenzotiazol, 2-metilmercaptobenzotiazol, N,N-dihidroetil-p-toluidina, 4-metil-2,2-ditertiarilbutilfenol, 4-metoxifenol y t-butilbenzotiazol sulfonamida. Estos compuestos se presentaron en la Parte B de la composición, que también incluía BLENDX 338 en una cantidad del 15 % y K-FLEX A307 en una cantidad del 28,2 %. Las composiciones así formadas se compararon con una composición de control en la que ninguno de estos compuestos estaba presente.

La Tabla 13 muestra composiciones preparadas con 3,5-dibromopiridina añadidas en la composición de la Parte B en cantidades que comienzan en 0,1 %, progresando a 0,5 %.

Tabla 13

Parte A						
Constituyentes	Muestras núms./Amt (% en peso)					
	9	10	11	12	13	14
Etil CA	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1
Espesante	20	20	20	20	20	20
BF ₃ ⁺ (ppm)	10	10	10	10	10	10
Ácido Fosfórico	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Catalizador Catiónico	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
Parte B						
Constituyentes	Muestras núms./Amt (% en peso)					
	9	10	11	12	13	14
CYRACURE 6110	100	99,9	99,8	99,7	99,6	99,5
3,5-Diaminopiridina	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
* Añadido como una solución de reserva						

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos con 3,5-dibromopiridina añadida a la composición de la Parte B en cantidades que comienzan en 0,1 %, progresando a 0,5 %.

Tabla 14

Propiedades físicas		Muestras núms.					
		9	10	11	12	13	14
Tiempo de fijación en Al (minutos)	Espacio 0	20-22	10-12	8-10	5-6	2-3	2-3
	Espacio de 1 mm	45-60	40-45	24-27	3-5	5-6	14-17
Exotérmicas	Tiempo de gelificación (minutos)	19-21	13-16	18-22	16-19	18-21	5-7
	Temp (°C)	29,3-29,7	28,8-41	27,6-30,1	28,6-32,2	28,4-35,2	39-44,9
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	GBMS	16,3	18,4	18,5	16,7	14,3	10,8
	PC	4,9	4,6	5,0	5,0	5,0	4,5
Resistencia al impacto lateral (Joules)	MS	10,6	9,2	9,0	7,0	3,7	2,2

Los datos presentados en la Tabla 14 se ilustran gráficamente en las Figuras 1 y 2. Como puede verse, no se observó una disminución apreciable en la resistencia a la tracción cuando se usó 3,5-dibromopiridina en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 1) Sin embargo, la resistencia al impacto lateral pareció disminuir, al menos en sustratos de acero dulce, cuando se usaron cantidades crecientes de 3,5-dibromopiridina en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 2.) Aquí, para mejorar los tiempos de fijación en espacios separados de 0 y 1 mm, mientras se mantiene la dureza, 0,3 % parecía ser el nivel óptimo.

La Tabla 15 muestra los resultados obtenidos con 3,5-dicloropiridina añadida a la composición de la Parte B en cantidades que comienzan en 0,1 %, progresando a 0,5 %. Aquí, las composiciones para las Muestras núms. 15-20 son iguales que para las Muestras núms. 9-14, aparte de la piridina. (Las Muestras núms. 9 y 15 son iguales).

Tabla 15

Propiedades físicas		Muestras núms.					
		15	16	17	18	19	20
Tiempo de fijación en Al (minutos)	Espacio 0	20-22	8-10	4-5	2-3	2-3	1,5-2
	Espacio de 1 mm	45-60	40-45	30-35	17-20	6-8	4-6
Exotérmicas	Tiempo de gelificación (minutos)	19-21	11-15	13-15	14-19	13-15	5-6
	Temp (°C)	29,3-29,7	40,7-52,7	32,7 - 44,8	34,8 - 45	38,8 - 47,2	40,9 - 44,9
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	GBMS	16,3	17,7	13,2	14,6	13,3	--
	PC	4,9	6,1	5,4	5,1	5,7	--
Resistencia al impacto lateral (Joules)	MS	10,6	7,0	10,0	3,7	4,8	2,1

Los datos presentados en la Tabla 15 se ilustran gráficamente en las Figuras 3 y 4. Como puede verse, no se observó una disminución apreciable en la resistencia a la tracción cuando se usó 3,5-dicloropiridina en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 3.) Sin embargo, como con el uso de 3,5-dibromopiridina, la resistencia al impacto lateral pareció disminuir, al menos en sustratos de acero dulce, cuando se usaron cantidades crecientes de 3,5-dicloropiridina en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 4.) Aquí, para mejorar los tiempos de fijación en espacios separados de 0 y 1 mm, mientras se mantiene la dureza, algo más del 0,2 % pero menos del 0,3 % parece ser un nivel óptimo.

La Tabla 16 muestra los resultados obtenidos con DMPT añadido a la composición de la Parte B en cantidades que comienzan en 0,1 %, progresando a 0,5 %. Aquí, las composiciones para las Muestras núms. 21-26 son iguales que para las Muestras núms. 9-14, aparte de la piridina. (Las Muestras núms. 9 y 21 son iguales).

Tabla 16

Propiedades físicas		Muestras núms.					
		21	22	23	24	25	26
Tiempo de fijación en Al (minutos)	Espacio 0	20-22	6-8	4-5	2-3	1-2	<1
	Espacio de 1 mm	45-60	>40	21-24	12-15	<2	<2
Exotérmicas	Tiempo de gelificación (minutos)	19-21	12-13	15-25	19	5-6	3-4
	Temp (°C)	29,3-29,7	25,1-26,6	28,8 - 30,2	29,1	37,1 - 37,6	40,0-42,9
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	GBMS	16,3	17,6	17,7	17,1	18,7	11,1
	PC	4,9	3,4	5,4	5,1	5,7	--
Resistencia al impacto lateral (Joules)	MS	10,6	10,6	12,1	12,1	12,1	8,8

Los datos presentados en la Tabla 16 se ilustran gráficamente en las Figuras 5 y 6. Como puede verse, DMPT conduce a una mejora en los tiempos de fijación, mientras que no se observó una disminución apreciable en la resistencia a la tracción cuando se usó DMPT en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 5.) Sin embargo, la resistencia al impacto lateral también pareció disminuir aquí, al menos en sustratos de acero dulce, cuando se usaron cantidades crecientes de DMPT en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 6.) Aquí, para mejorar los tiempos de fijación en espacios separados de 0 y 1 mm, mientras se mantiene la dureza, 0,4 % parece ser un nivel óptimo.

La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos con disulfuro de dipiridilo ("DPDS") añadido a la composición de la Parte B en cantidades que comienzan en 0,1 %, progresando a 0,5 %. Aquí, las composiciones para las Muestras núms. 27-32 son iguales que para las Muestras núms. 9-14, aparte de la piridina. (Las Muestras núms. 9 y 27 son iguales).

Tabla 17

Propiedades físicas		Muestras núms.					
		27	28	29	30	31	32
Tiempo de fijación en Al (minutos)	Espacio 0	20-22	6-9	4-6	3-4	1-2	1-1,5
	Espacio de 1 mm	45-60	>30	25-30	30-35	5-6	2-4
Exotérmicas	Tiempo de gelificación (minutos)	19-21	17-19	16-18	17-20	6-7	2-3
	Temp (°C)	29,3-29,7	28,3-31,2	35,4-39,4	32,2-35,8	51,0-61,1	55,0-67,0
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	GBMS	16,3	18,1	16,3	15,7	15,8	11,2
	PC	4,9	5,7	5,7	6,2	5,8	3,8
Resistencia al impacto lateral (Joules)	MS	12,1	11,0	11,1	11,0	4,7	2,6

Los datos presentados en la Tabla 17 se ilustran gráficamente en las Figuras 7 y 8. Como puede verse, DPDS conduce a una mejora en los tiempos de fijación, mientras que no se observó una disminución apreciable en la

resistencia a la tracción cuando se usó DMPT en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 7.) Sin embargo, la resistencia al impacto lateral también pareció disminuir aquí, al menos en sustratos de acero dulce, cuando se usaron cantidades crecientes de DMPT en la composición de la Parte B. (Ver la Figura 8.) Aquí, para mejorar los tiempos de fijación en espacios separados de 0 y 1 mm, mientras se mantiene la dureza, 0,4 % parece ser un nivel óptimo.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable de dos partes que comprende:
 (a) una primera parte que comprende un componente de cianoacrilato y un catalizador catiónico; y
 (b) una segunda parte que comprende un componente curable catiónico y un componente iniciador, en la que dicho componente curable catiónico es un componente epoxi que comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en bisfenol-A, bisfenol-F, bisfenol-E, bisfenol-S y bifenilo hidrogenado funcionalizado con epoxi, y en la que el componente iniciador es un miembro seleccionado del grupo que consiste en heterociclos, piridinas, benzotiazoles, toluidinas y fenólicos y en la que cuando se mezcla el catalizador catiónico se inicia el curado del componente curable catiónico.
2. La composición de la Reivindicación 1, en la que el componente de cianoacrilato comprende $H_2C=C(CN)-COOR$, en el que R se selecciona de grupos alquilo C_{1-15} , alcoxilalquilo C_{2-15} , cicloalquilo C_{3-15} , alqueno C_{2-15} , aralquilo C_{7-15} , arilo C_{6-15} , alilo C_{3-15} y haloalquilo C_{3-15} .
3. La composición de la Reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico comprende sales de litio y metales del Grupo II de la Tabla Periódica y ácidos no nucleófilos.
4. La composición de la Reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico es un ácido no nucleófilo que tiene un pH de menos de 1,0 cuando se mide como una solución al 10 % en peso en agua.
5. La composición de la Reivindicación 1, en la que el catalizador catiónico es un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácidos fluorobórico, fluoroarsénico, fluoroantimónico y fluorofosfórico; tetrafluoroborato de litio, di-tetrafluoroborato de calcio, di-tetrafluoroborato de magnesio, hexafluorofosfato de litio, di-hexafluorofosfato de calcio, di-hexafluorofosfato de magnesio, hexafluoroantimonato de litio y hexafluoroarsenato de litio; sales de triflato de lantánido, sales de aril yodonio, sales de aril sulfonio, triflato de lantano, triflato de iterbio, trimetoxiboroxina, acetyl acetato de trimetoxiboroxina-aluminio, complejos de trihaluro de amina-boro, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de tri-aril sulfonio, sales de di-aril yodonio y sales de diazonio; agentes de curado de trialcóxiboroxina; y combinaciones de estos.
6. La composición de la Reivindicación 1, en la que el componente curable catiónico se selecciona de un componente epoxi, un componente episulfuro, un componente oxetano, un componente éter vinílico y combinaciones de estos.
7. La composición de la Reivindicación 1, en la que la primera parte está alojada en una primera cámara de una jeringa de doble cámara y la segunda parte está alojada en una segunda cámara de la jeringa de doble cámara.
8. La composición de la Reivindicación 1, en la que la primera parte comprende además ácido fosfórico.
9. La composición de la Reivindicación 1, en la que la segunda parte comprende además al menos uno de un plastificante, una carga y un endurecedor.
10. La composición de la Reivindicación 11, en la que el endurecedor es un miembro seleccionado del grupo que consiste en (1) (a) productos de reacción de la combinación de etileno, acrilato de metilo y monómeros que tienen sitios de curado de ácido carboxílico, (2) (b) dipolímeros de etileno y acrilato de metilo, (3) combinaciones de (a) y (b), (4) copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, (5) y copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, (6) copolímeros de polietileno y acetato de polivinilo, y combinaciones de estos.
11. La composición de la Reivindicación 1, en la que la primera parte y la segunda parte están presentes en una relación de aproximadamente 1:1 en volumen.
12. La composición de la Reivindicación 1, en la que la primera parte y la segunda parte están alojadas cada una en una cámara separada de un recipiente de doble cámara.
13. La composición de la Reivindicación 1, en la que el componente iniciador se selecciona del grupo que consiste en 3,5-dibromopiridina, 3,5-dicloropiridina, N,N-dimetil-p-toluidina, 2,2-dipiridil disulfuro, 5-cloro-2-metilbenzotiazol, 2-metil-mercaptobenzotiazol, N,N-dihidroetil-p-toluidina, t-butilbenzotiazol sulfonamida, 4-metil-2,2-diterciariibutilfenol y 4-metoxifenol.

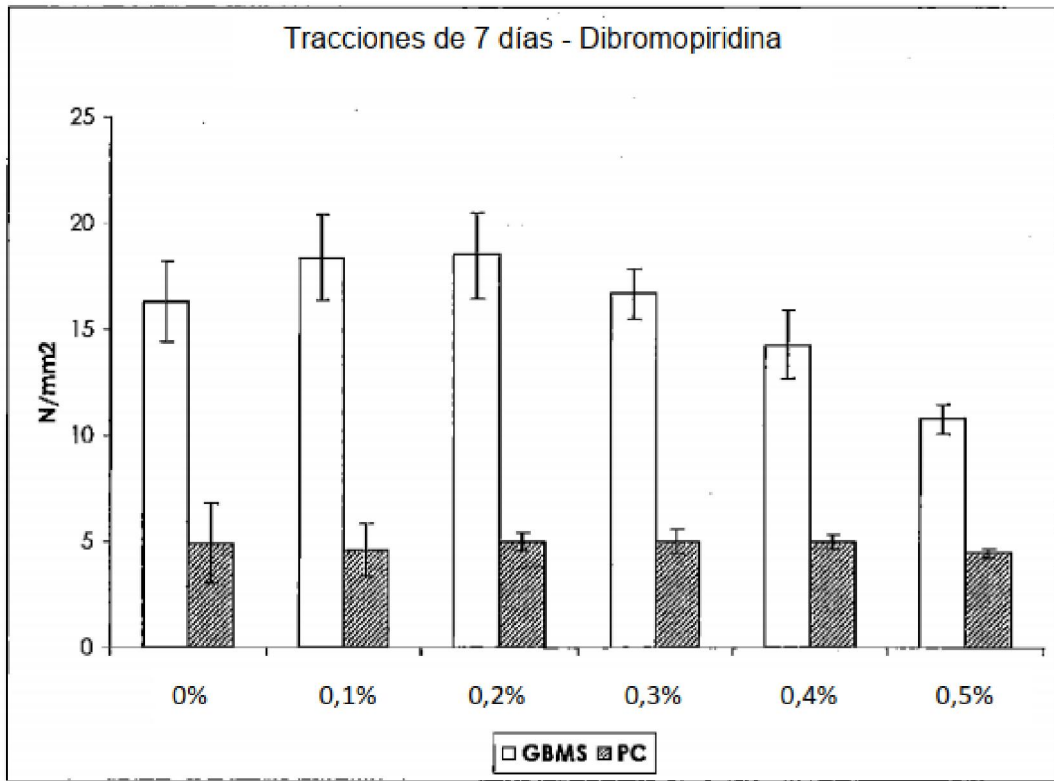


Figura 1

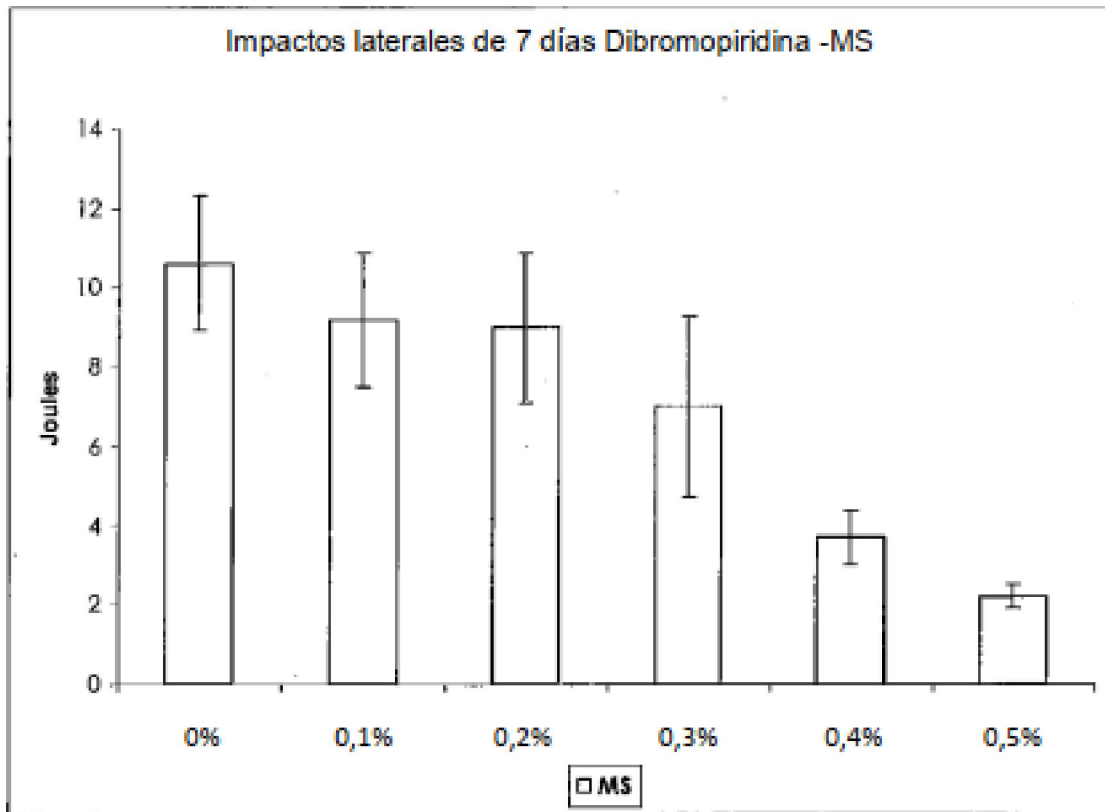


Figura 2

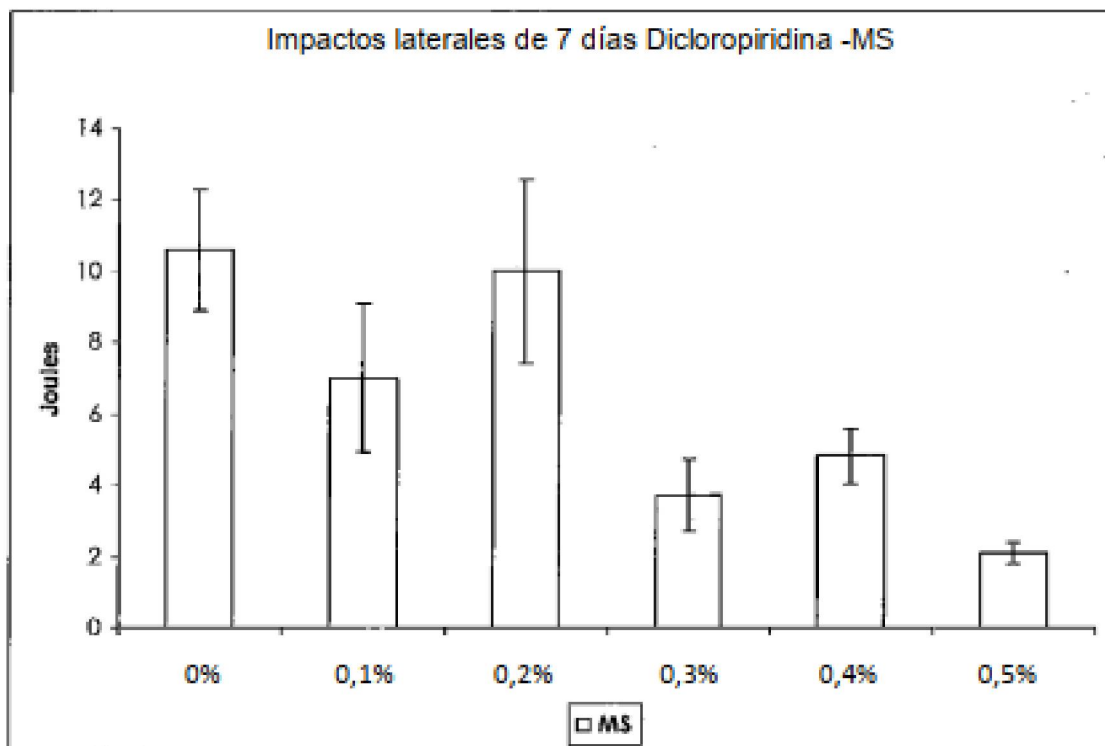


Figura 3

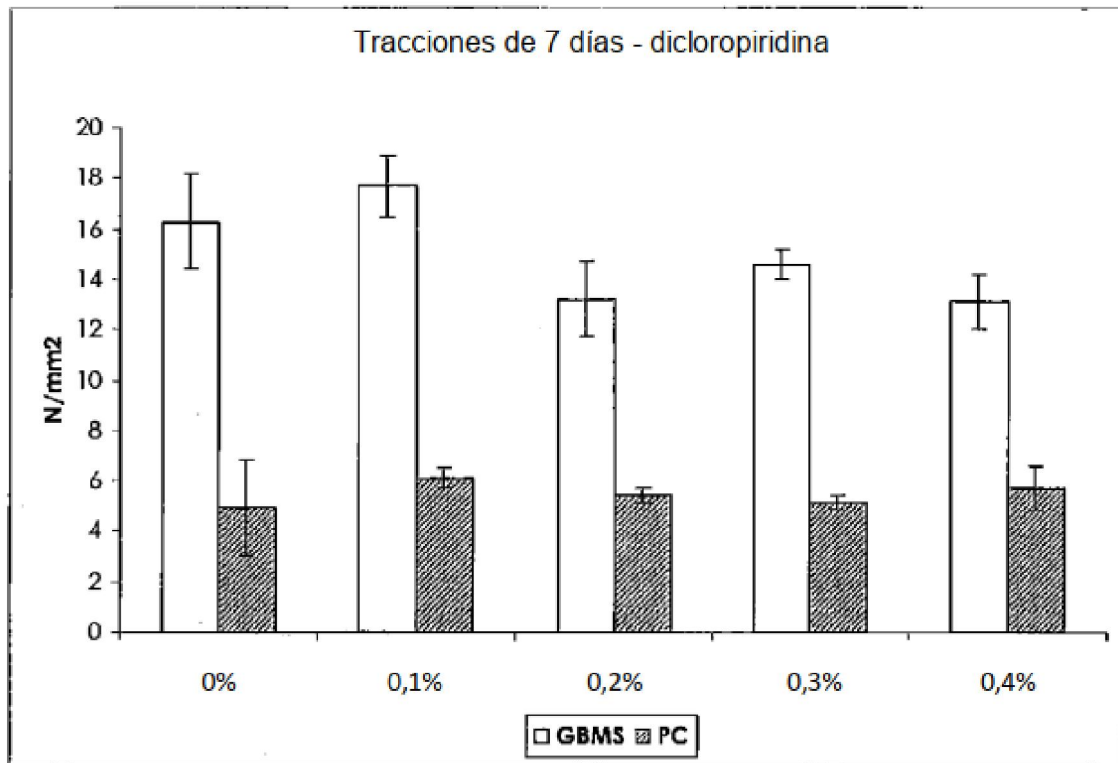


Figura 4

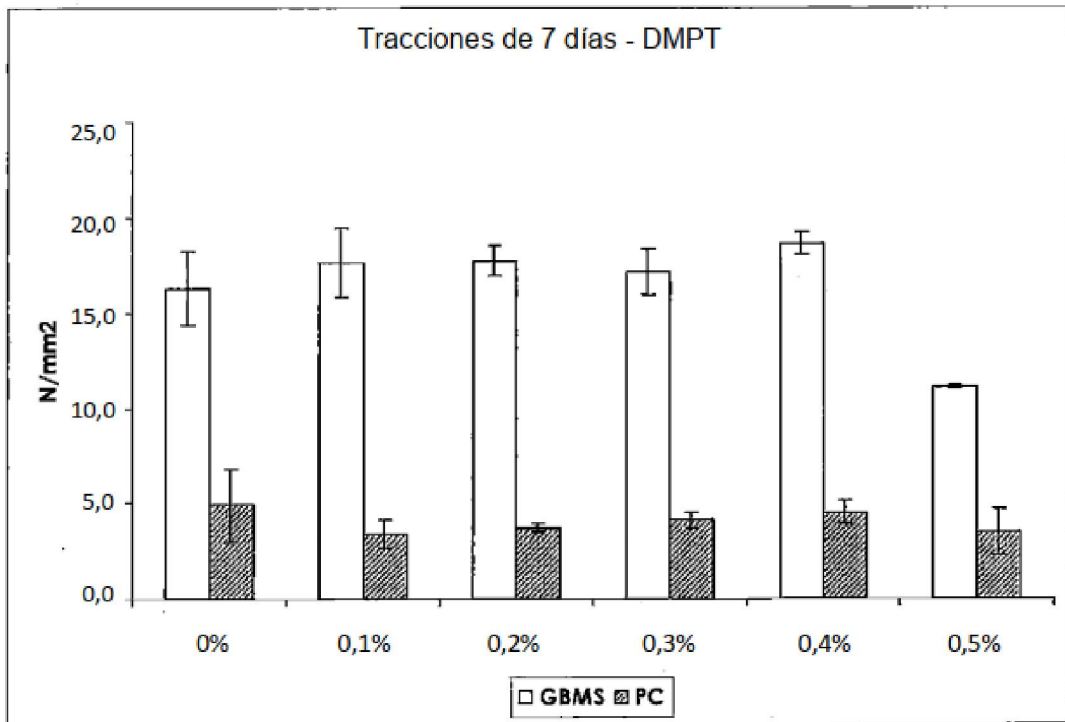


Figura 5

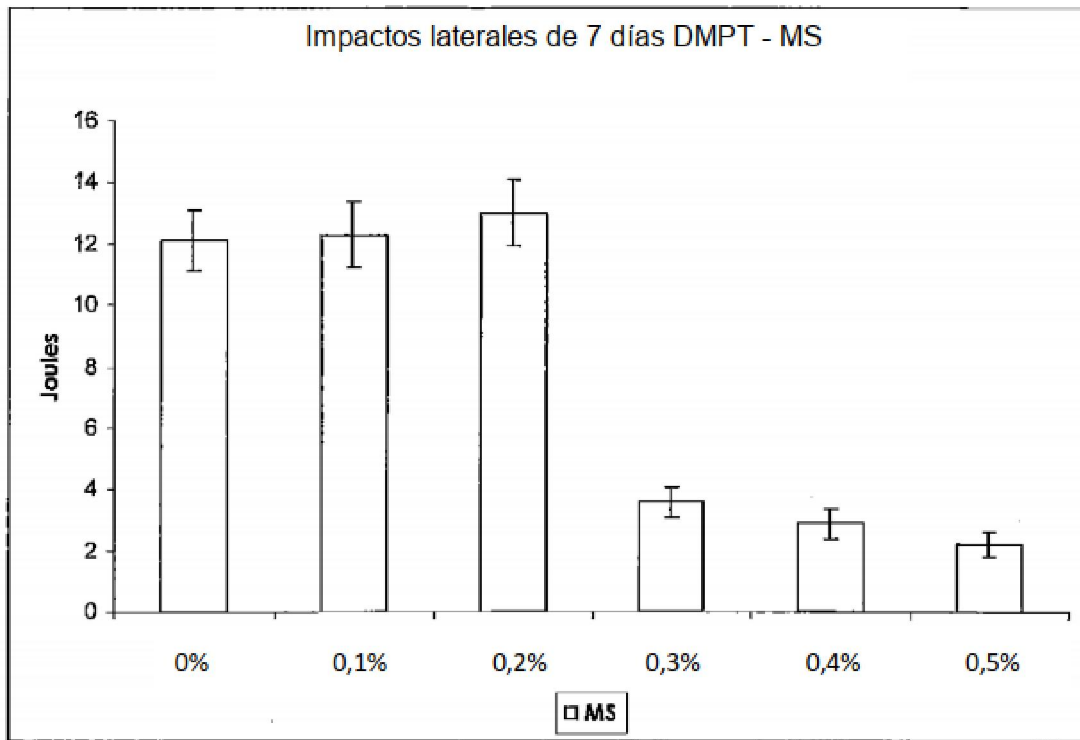


Figura 6

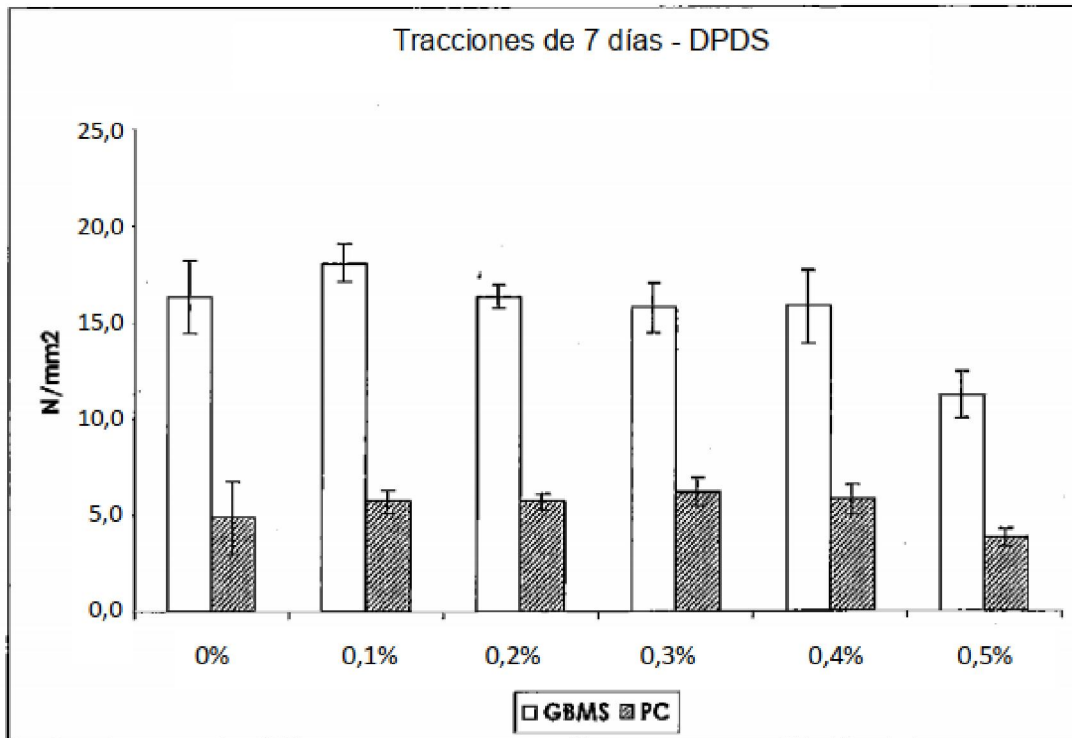


Figura 7

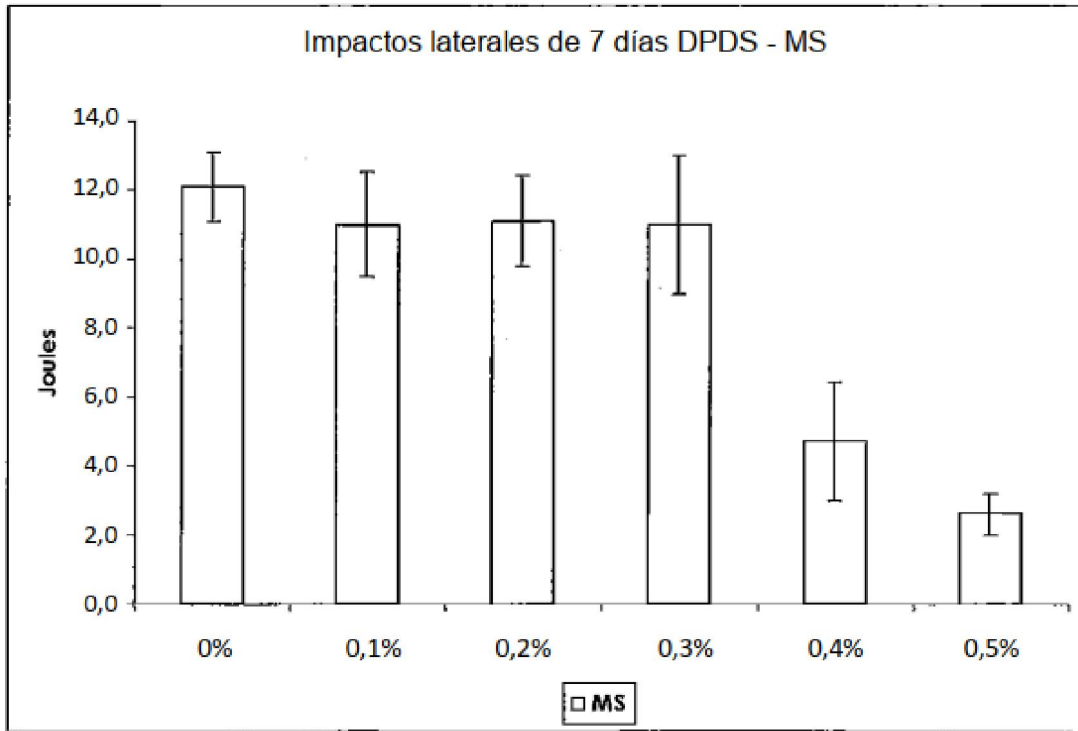


Figura 8