

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 168**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2019** **PCT/EP2019/069781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2020** **WO20020877**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2019** **E 19740593 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3827036**

54 Título: **Composición para adhesivo estructural**

30 Prioridad:

24.07.2018 FR 1856878

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2024

73 Titular/es:

JACRET (100.0%)
2 Chemin des Gliettes
95500 Le Thillay, FR

72 Inventor/es:

DAVID, RÉGIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 980 168 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para adhesivo estructural

5 La presente invención, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 29, se refiere al campo de los adhesivos estructurales acrílicos (a base de acrilato o metacrilato) y a sus aplicaciones.

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

15 Los adhesivos estructurales se utilizan así en muchos campos industriales, aunque tienen ciertas desventajas. De hecho, la unión creada durante la polimerización del adhesivo (fraguado) suele ser rígida cuando es necesaria una buena resistencia mecánica. Así, si la elasticidad del adhesivo es insuficiente, se puede constatar una ruptura cuando las dos piezas unidas entre sí están sometidas a fuerzas que las alejan una de otra. Existen adhesivos con buena elasticidad, pero suelen tener frecuentemente baja resistencia mecánica. La Solicitante ha desarrollado y descrito (documentos WO2008080913 y WO2008125521) adhesivos que resuelven este problema, mediante el uso combinado de monómeros de (met)acrilatos, copolímeros de bloques, elastómeros y core-shells (partículas formadas por una carcasa o envoltura termoplástica y un núcleo elastomérico).

Los adhesivos estructurales se componen de dos elementos:

25 • una composición (resina) que contiene monómeros de (met)acrilatos, es decir a base de monómeros ésteres de acrilato o de metacrilato y un agente catalizador que permite la polimerización y el fraguado del adhesivo.

30 Estos dos elementos se almacenan en dos compartimentos diferentes y se mezclan cuando se vaya a aplicar el adhesivo. El agente catalizador es un iniciador de polimerización por radicales libres, particularmente a base de peróxido, y es bien conocido en la técnica.

Los monómeros de (met)acrilatos (monómeros de acrilatos o metacrilatos) pueden obtenerse en particular mediante esterificación de un alcohol y de un ácido metacrílico o acrílico.

35 Tales monómeros son conocidos en la técnica e incluyen en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de glicidiléter, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo, o metacrilato de hidroxietilo.

40 El metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo son los monómeros que se utilizan generalmente en los adhesivos estructurales acrílicos.

El problema de estos monómeros, utilizados generalmente en estos adhesivos estructurales, es su importante olor después de la polimerización, lo que hace difícil su uso en aplicaciones industriales tales como la automoción.

45 Generalmente se buscarán prestaciones que permitan su uso en varias industrias:

- Cizallamiento (Min 14 MPa en aluminio (Al), preferiblemente al menos 17 MPa)
- Pelado (Min 10 N/mm en Al, preferiblemente al menos 12 N/mm)
- 50 • Alargamiento (min 80 %, preferiblemente al menos 100 %)
- Reología utilizable para ciertas formulaciones en juntas gruesas.
- 55 • Resistencia térmica de la cola: temperatura de transición vítrea (T_g), medida a 1 Hz, superior a 80°C.

De manera más específica, y para determinadas aplicaciones, conviene desarrollar adhesivos estructurales acrílicos bi-componentes, que tienen un olor más débil que los adhesivos convencionales, y que conservan esencialmente las propiedades mecánicas de los adhesivos de la técnica anterior:

- 60 • una resistencia al pelado superior a 10 N/mm sobre aluminio, preferiblemente superior a 13 N/mm, o incluso superior a 15 N/mm, y

- preferiblemente, una resistencia al cizallamiento superior a 15 MPa, preferiblemente superior a 18 MPa sobre aluminio y/o
- preferentemente un alargamiento a la ruptura superior a 80 %, preferentemente superior a 100 %.

5 Por lo tanto, la solicitante desea obtener una buena resistencia al pelado y preferiblemente al menos una buena resistencia al cizallamiento y/o un buen alargamiento a la ruptura.

10 La Solicitante ha podido determinar que no basta simplemente con sustituir los monómeros de metacrilatos utilizados convencionalmente en la técnica por los nuevos monómeros existentes en el mercado para obtener resultados satisfactorios, sino que la obtención de prestaciones mecánicas requiere de nuevos desarrollos y un cambio drástico en las proporciones de los demás componentes de la resina.

15 Así, el documento WO2008080913 menciona el uso de copolímeros de bloques en cantidades comprendidas entre 10 y 30 % en peso, pero especifica que las cantidades preferidas están comprendidas entre 15 y 25 % en peso, o incluso entre 18 y 25 % en peso. Los ejemplos describen una adición de tales componentes entre 21 y 30 % en peso.

20 El documento WO2008125521 describe el uso de core-shells (partículas formadas por una envoltura termoplástica que rodea un núcleo elastomérico), en una cantidad comprendida entre 2 y 20 % en peso de la composición, preferiblemente entre 5 y 15 % en peso.

El documento US20170306191 describe composiciones que contienen un promotor de adhesión a base de un éster de fosfato y una poliamina de alto peso molecular como acelerador de la polimerización.

25 El documento DE 33 23 733 describe adhesivos ópticos a base de éster-éter que endurecen a la luz, que utilizan diferentes monómeros como se han mencionado, pero se refiere a otras aplicaciones distintas a las consideradas, en particular en lo que respecta a las propiedades mecánicas.

30 Metacrilatos VISIOMER: Reactive Diluents for Replacing Styrene in Composite and Gel Coat Applications menciona el Glyfoma, pero no proporciona ninguna información que permite saber a qué corresponde este monómero (sin fórmula) ni los problemas de disolución de los copolímeros de bloques.

35 El documento US2006155045A1 describe adhesivos (met)acrílicos de bajo olor, en particular que utilizan metacrilato de tetrahidrofurfurilo. Estos adhesivos también contienen un copolímero de bloques de estireno y butadieno y/o isopreno y/o etileno-propileno-dieno.

40 La solicitante ha demostrado en particular que la utilización de nuevos monómeros de poco olor (en particular, Glyfoma) que existen en el mercado conduce a composiciones que presentan una reología inaceptable y son inutilizables desde el punto de vista industrial, cuando se utilizan solos como sustitutos para el metacrilato de metilo. En efecto, se observa un problema de viscosidad demasiado elevada y/o de formación de gel, así como una heterogeneidad en determinadas mezclas, ligado a la presencia de aglomerados de los copolímeros de bloques. Por otro lado, la Tg de la mezcla es demasiado baja para un número importante de aplicaciones. Para resolver este problema técnico, la Solicitante ha determinado que es preferible:

- 45 • limitar la cantidad de copolímeros de bloques utilizados en la mezcla a cantidades inferiores a las ejemplificadas en los documentos citados anteriormente,
- aumentar la cantidad de core-shells y/o de elastómeros,
- 50 • preferentemente, asegurarse que las composiciones contengan al menos 35 % o incluso al menos 40 % de polímeros (polímeros líquidos, copolímeros de bloques, core-shells), lo que es favorable para obtener las prestaciones mecánicas deseadas.
- 55 • añadir monómeros complementarios al monómero de bajo olor utilizado. En particular, se escogerán monómeros cuya Tg sea superior a 105°C, y en particular el metacrilato de isobornilo (Tg 150°C). También se pueden usar ácido metacrílico (Tg 185°C), que también tiene propiedades de promotor de la adhesión. La Solicitante ha mostrado también que estos monómeros desempeñan un papel regulador de la reología y permiten así obtener composiciones utilizables en aplicaciones industriales para las que es necesario utilizar grandes juntas adhesivas (industria del automóvil, naval o aeronáutica).
- 60 • utilizar un endurecedor (segundo componente que se añade a la resina que contiene los monómeros para inducir la polimerización) que preferiblemente comprende poco o ningún plastificante, y un contenido de agua reducido; en particular, es posible utilizar un endurecedor que contiene un silano epoxidado tal como se

describe en los documentos WO2011033002 o US20120252978, lo que aumentará la densidad de los enlaces de la red polimérica formada y aumentará su Tg,

Sorprendentemente, La Solicitante ha mostrado que, en ciertos casos, se tuvo que aumentar el porcentaje de core-shells y reducir el porcentaje de copolímeros de bloques en comparación con lo que se enseña o ejemplifica en estas demandas de la técnica anterior a fin de obtener prestaciones mecánicas similares a aquellas descritas en estos documentos.

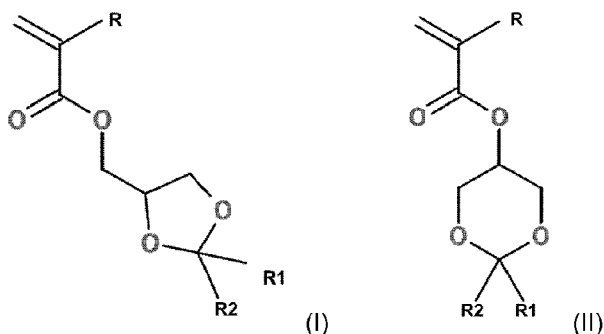
La Solicitante también ha mostrado que es posible aumentar significativamente el porcentaje de polímeros (core-shells, copolímeros de bloques, elastómeros) en la composición a fin de mejorar diversas propiedades de la composición y del adhesivo (en particular la resistencia al pelado, al envejecimiento o la resistencia a la humedad).

Así, aumentar la cantidad de mezcla elastómero - core-shell permite resolver los problemas de heterogeneidad, obtener una composición homogénea que integra los copolímeros de bloques y presenta una reología aceptable (no demasiado líquida).

Así, en una primera realización, la invención se refiere a una composición utilizable en un adhesivo estructural, comprendiendo dicha composición (en peso):

(a) Entre 35 % y 60 % de al menos un monómero de (met)acrilato, del cual

i. al menos 20 % de una molécula de fórmula general (I), de una molécula de fórmula general (II) o de una mezcla de moléculas de fórmula general (I) y (II)



en la que R, R1 y R2 son respectivamente e independientemente H o CH₃,

ii. al menos 5 % de uno o más monómeros de (met)acrilato diferentes,

(b) 15 a 30 % de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico

(c) entre 9 y 15 % de un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero o mezclas de tales copolímeros de bloques

(d) entre 5 y 25 % de un elastómero, escogido entre polibutadieno no funcionalizado, polibutadieno funcionalizado con terminaciones carboxilo, polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinilo, polibutadieno metacrilado, poliisopreno, policloropreno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, y mezclas de estos elementos;

siendo la suma de los porcentajes de los compuestos (b), (c) y (d) al menos igual a 35 %.

En otra realización, la composición es tal que el compuesto (a) está presente entre 35 y 55 % en peso, siendo la suma de los porcentajes de los compuestos (b), (c) y (d) al menos igual a 40 %.

También se prefiere que ningún otro monómero de (met)acrilato añadido esté en una cantidad superior al 15 %, preferiblemente superior al 10 %, incluso si su mezcla puede ser del orden de 15 a 20 %.

La composición también puede contener otros elementos. La suma de las proporciones de los componentes presentes en la composición es igual a 100 %.

Se prefiere cuando la composición contiene entre 25 % y 35 % del monómero de fórmula general (I) o (II).

También se prefiere que la composición contenga entre 10 % y 20 % de al menos otro monómero.

Se puede añadir cualquier monómero de (met)acrilato a la composición. Preferiblemente, se prefiere que este otro monómero de (met)acrilato o éster (met)acrílico sea tal que la parte alcohólica tenga una cadena lineal (cadena lateral hidrocarbonada) de al menos 6 átomos de carbonos (de cadena larga).

Sin embargo, se prefiere que este monómero se escoja del grupo que consiste en metacrilato de isobornilo (MAISOBOR), metacrilato de 2-etilhexilo (MA2EH), acrilato de 2-etilhexilo (A2EH), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), metacrilato de laurilo, ésteres a base de polietilenglicol, y mezclas de estos monómeros.

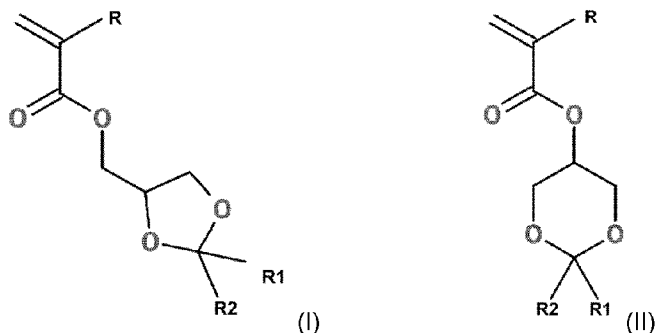
En particular, la composición contiene entre 1 y 10 %, preferentemente entre 5 y 10 %, de metacrilato de isobornilo (MAISOBOR).

En particular, la composición contiene al menos 5 % de acrilato de 2-etilhexilo o de metacrilato de 2-etilhexilo. En particular, la composición contiene al menos 5 % de acrilato de 2-etilhexilo y no más de 10 % de este compuesto.

En una realización preferida, se prefiere cuando las partículas (a), el copolímero de bloques elastomérico (b) y el elastómero (c) contienen butadieno (véase también más adelante).

La solicitud también describe, no incluida en el objeto de las reivindicaciones, una composición utilizable en un adhesivo estructural, comprendiendo dicha composición (en peso):

- (a) Entre 40 % y 60 % de al menos un monómero de (met)acrilato, del cual al menos 20 % de una molécula de fórmula general (I), de una molécula de fórmula general (II) o de una mezcla de moléculas de fórmula general (I) y (II)



en la que R, R₁ y R₂ son respectivamente e independientemente H o CH₃,

- (b) al menos 20 % de las partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico (core shell)

- (c) entre 8 y 13 % de un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero.

- (d) entre 5 y 10 % de un elastómero.

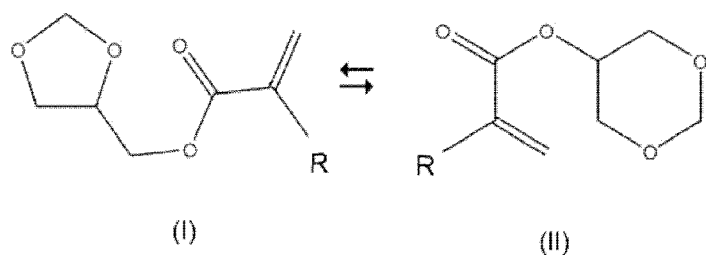
La composición también puede contener otros elementos. La suma de las proporciones de los componentes presentes en la composición es igual a 100 %.

La composición contiene por lo tanto al menos 20 % de una molécula de fórmula general (I), de una molécula de fórmula general (II) o de una mezcla de moléculas de fórmula general (I) y (II).

De manera general, el adhesivo estructural es un adhesivo bi-componentes, que se forma a partir de dicha composición (también denominada resina) y de un agente catalítico que comprende un cebador de polimerización radicalaria, preferiblemente del tipo peróxido. La mezcla de la resina y del agente catalizador conduce a la polimerización de los monómeros de (met)acrilato (monómeros de metacrilato o monómeros de acrilato).

Cuando R₁ y R₂ son hidrógenos y los sustituyentes R son idénticos, las dos moléculas (I) y (II) son isómeros entre sí y, por lo tanto, estas dos moléculas generalmente están presentes ambas en disolución.

En disolución, se observa por lo tanto el equilibrio.



Se pasa de la fórmula (I) a la fórmula (II) vía la forma de cadena abierta (apertura del anillo entre los dos átomos de oxígeno).

5 Cuando R es CH₃ y R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno, los monómeros son ésteres obtenidos por reacción del formal de glicerina y del ácido metacrílico (ácido 2-metil-2-propenoico). El formal de glicerina se obtiene a partir de glicerina y de formaldehído.

10 Cuando R es H y R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno, los monómeros son ésteres obtenidos por reacción del formal de glicerina y del ácido acrílico (ácido propenoico). Se recuerda que el formal de glicerina es una mezcla de 5-hidroxi-1,3-dioxano y de 4-hidroximetil-1,3-dioxolano (resp. CAS 4740-78-7 y 5464-28-8).

15 En una realización particular, la composición según una u otra realización presentada anteriormente, tiene al menos 20 % de una mezcla de moléculas (I) y (II) en las que el compuesto R es un CH₃, los compuestos R₁ y R₂ son átomos de hidrógeno. Tal mezcla está compuesta, por lo tanto, de metacrilato de 1,3-dioxan-5-ilo (CAS 132977-93-6) y de metacrilato de 1,3-dioxan-4-ilmetilo (CAS 10525-59-4). Tal mezcla es comercializada por la compañía Evonik Industries AG, Darmstadt, Alemania, con la denominación VISIOMER® GLYFOMA.

20 Las proporciones relativas de estas dos moléculas, isómeros la una de la otra, están generalmente comprendidas entre 60:40 y 40:60.

25 La composición también puede contener moléculas (I) y (II) en las que R, R₁ y R₂ son CH₃. Esto incluye el metacrilato de isopropilidenglicerol (CAS 7098-80-8), comercializado en particular con la denominación Bisomer® IPGMA por la compañía GEO Specialty Chemicals, Inc, Ambler, PA, Estados Unidos.

Tales moléculas de fórmula general (I) y (II) son bien conocidas en la técnica y se describen en particular en las solicitudes de patente US2014128536A1 y WO2017134002.

30 Así, de manera preferida, la composición contiene al menos 20 % de una mezcla de metacrilato de 1,3-dioxan-5-ilo (CAS 132977-93-6) y de moléculas de metacrilato de 1,3-dioxolan-4-ilmetilo. Estos compuestos revisten especial interés ya que no están incluidos en la lista CMR (basada en la lista de sustancias cancerígenas y/o mutagénicas y/o tóxicas para la reproducción contenida en el anexo VI del Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo del 16 de diciembre de 2008).

35 En otra realización, la composición tiene al menos 20 % de metacrilato de isopropilidenglicerol.

En otra realización, la composición contiene al menos 20 % de una mezcla de metacrilato de 1,3-dioxan-5-ilo, de metacrilato de 1,3-dioxolan-4-ilmetilo y de metacrilato de isopropilidenglicerol.

40 En una realización particular, la composición contiene menos de 45 % en peso de los monómeros de fórmula (I) o (II).

45 En esta realización, se prefiere añadir otro monómero de (met)acrilato. También se pueden añadir mezclas de tales otros monómeros. Preferiblemente se añade al menos 5 %, y como máximo 20 %, aunque no se puede excluir que se pueda utilizar más para determinadas aplicaciones. Se prefiere añadir mezclas de tales otros monómeros de manera que ninguno individualmente supere 10 % en peso en la composición, aunque puede llegar hasta 15 % para el metacrilato de isobornilo.

50 Preferiblemente, se prefiere que este otro monómero de (met)acrilato o éster (met)acrílico sea tal que la parte alcohólica tenga una cadena lineal (cadena lateral hidrocarbonada) de al menos 6 átomos de carbonos (de cadena larga).

En una realización particular, la composición contiene entre 20 % y 30 % de moléculas de fórmula (I) o (II) (incluyendo las mezclas), y al menos 15 %, preferentemente al menos 20 % de otro monómero éster (met)acrílico de cadena larga.

55 En otra realización, se puede tener más de 30 % de moléculas de fórmula (I) o (II) (incluyendo las mezclas). En esta forma de realización, se añade preferentemente al menos alrededor de 10 %, preferentemente al menos 12 %, de otro monómero de éster (met)acrílico de cadena larga.

Entre los monómeros de éster (met)acrílico distintos de los de fórmula (I) o (II), se pueden añadir así metacrilato de isobornilo (MAISOBOR), metacrilato de 2-etilhexilo (MA2EH) y acrilato de 2-etilhexilo (A2EH), 2-metacrilato de hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), metacrilato de laurilo, ésteres a base de polietilenglicol, o mezclas de estos monómeros.

Así, en una realización particular, se usa

- una mezcla de GLYFOMA y A2EH
- una mezcla de GLYFOMA, A2EH y HEMA
- una mezcla de GLYFOMA, MAISOBOR, A2EH y HEMA
- una mezcla de IPGMA y A2EH
- una mezcla de IPGMA, A2EH y HEMA
- una mezcla de IPGMA, MAISOBOR, A2EH y HEMA
- una mezcla de GLYFOMA, IPGMA y A2EH
- una mezcla de GLYFOMA, IPGMA, A2EH y HEMA
- una mezcla de GLYFOMA, IPGMA, MAISOBOR, A2EH y HEMA.

También se puede utilizar, en pequeñas cantidades (menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso), un monómero escogido del grupo que consta del metacrilato de metilo, del metacrilato de etilo, del metacrilato de tetrahidrofurfurilo, del metacrilato de fenoxietilo, del metacrilato de glicidiléter, del metacrilato de bencilo, del metacrilato de ciclohexilo y del metacrilato de trimetilciclohexilo. Preferiblemente, sin embargo, no se añade tal monómero o se utiliza menos de 2 % o incluso menos de 1 % en peso.

En una realización particular, la resina contiene entre 2 % y 5 %, o incluso hasta 10 % tal como se ha indicado anteriormente, en peso de un monómero mencionado anteriormente, en particular de metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. El uso de estos compuestos en estas proporciones permite mejorar las prestaciones mecánicas, limitando al mismo tiempo la aparición de olores no deseados.

En otra realización, la composición (resina) no contiene metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. De hecho, estos monómeros desprenden un fuerte olor durante la polimerización, pero también son inflamables y tienen limitaciones y restricciones de uso según la directiva europea REACH.

La composición contiene de 8 a 30 % de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico. En una realización particular, se puede utilizar entre 15 y 25 % de tales partículas. En esta realización, se aumentará entonces la cantidad de elastómero de modo que la suma de estos compuestos (b) y (d) sea superior a 27 %, preferiblemente superior a 29 %, o incluso superior a 30 %.

Estas partículas (b) se denominan "core-shell" en inglés, son bien conocidas por el experto en la técnica, y están formadas por una carcasa termoplástica "dura", preferentemente a base de polimetilmetacrilato (PMMA), y de un núcleo elastomérico generalmente a base de butadieno, a menudo copolimerizado con estireno, o de base acrílica. Para la realización de las composiciones aquí descritas son especialmente adecuados y preferidos los core-shell a base de butadieno (núcleo que contiene butadieno). Se puede citar, en particular, en la implementación de la invención, los polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), y sus mezclas.

Estas partículas contienen un núcleo elastomérico reticulado, rodeado por una carcasa termoplástica, a menudo un polímero de metacrilato de metilo (PMMA). Las patentes US 3.985.703, US 4.304.709, US 6.433.091, EP 1256615, US20140364541 o US 6.869.497 describen en particular tales partículas, que por lo tanto son bien conocidas por los expertos en la técnica.

En particular, se prefieren partículas modificadoras de impacto, y en particular los MBS modificadores de impacto. En una realización preferida, estos MBS tienen una baja reticulación del polímero que forma el núcleo. Además, estos MBS, además de su resistencia al impacto, presentan preferentemente también una resistencia al agrietamiento por impactos.

Los polímeros core-shell están disponibles en varias compañías. Se pueden citar así a GE Plastics o Arkema (París, Francia). Las partículas preferidas son en particular del tipo Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920, C859 o XT100 de Arkema, siendo preferidas los MBS C301, C303H y XT100. También se puede utilizar Durastrength D300 o D340 de Arkema, que tiene un núcleo acrílico rodeado por una envoltura de PMMA. El XT100 es un core-shell de base de MMA-butadieno-estireno. Asimismo, también se pueden usar los MBS desarrollados por Rohm y Haas (Filadelfia, PA, Estados Unidos), en particular el Paraloid™ BTA 753.

Estas partículas se pueden utilizar solas o en mezcla. Así, en una realización particular de la invención, se utiliza una mezcla de partículas MBS (en particular C303H, C301, XT100) y de partículas que tienen una envoltura de PMMA y un núcleo de acrilonitrilo (especialmente las partículas D340).

Generalmente, se añade como máximo 27 % o como máximo 26 % en peso de tales partículas (b). Así, en una realización preferida, la cantidad de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico (core shell) (b) es inferior o igual a 26 %.

En una realización preferida, las partículas (b) se eligen entre partículas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo, y mezclas de las mismas. Se prefieren especialmente partículas que contienen butadieno y en particular partículas de metacrilato-butadieno-estireno.

La composición también contiene entre 8 y 15 % de un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero o una mezcla de tales copolímeros de bloques.

Preferiblemente, la composición comprende entre 8 y 14 % en peso, preferiblemente entre 9 y 12 % del o de los copolímeros de bloques elastoméricos (c).

Preferiblemente, la composición comprende entre 9 y 12 % del o de los copolímeros de bloques elastoméricos (c).

En las dos formas de realización, el segundo monómero se elige preferentemente entre isopreno y butadieno. Así, el copolímero de bloques (c) que contiene estireno y al menos un segundo monómero se elige preferentemente del grupo formado por SIS, SBS, SIBS, SEBS, y sus mezclas.

Cuando la composición contiene un copolímero de bloques que contiene estireno e isopreno, puede ser un copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS) o un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS). En particular, se puede utilizar SIS D1114 (Kraton Polymers), que contiene alrededor de 19 % de poliestireno.

Así, cuando la composición contiene un copolímero de bloques que contiene estireno y butadieno, puede ser un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), tal como Kraton D1102 o D1152, o un copolímero de estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS) tal como Kraton D1171 o Kraton MD6455 (compañía Kraton Polymers) descrito por el Dr. Donn DuBois et al., en el congreso Adhesives & Sealants Council Meeting, Louisville, KY, 9-12 de octubre de 2005.

Cuando la composición contiene un copolímero de bloques que contiene estireno y etileno, puede ser un SEBS (copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno) o un SEPS (copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno). Estos compuestos están disponibles en la gama Kraton G (Kraton Polymers).

Preferiblemente, el estireno está presente en una proporción comprendida entre 15 y 50 %, más preferiblemente entre 22 y 40 %, incluso más preferiblemente a alrededor de 28-33 % en peso del copolímero de SBS. Está presente en una proporción comprendida entre 12 y 24 %, más preferiblemente alrededor de 18-19 % en peso en los copolímeros SIS o SIBS.

Cuando la composición contiene una mezcla de dos copolímeros de bloques (por ejemplo un SIS y un SIBS), la proporción relativa SIS/SIBS varía preferiblemente en una proporción de 4: 1 (en peso en la composición) a 1,5: 1. La proporción preferida de SIS con respecto al segundo copolímero de bloques es de alrededor de 3: 1 o 3.3: 1. Sin embargo, también se puede utilizar una mezcla de SIS y SBS en las mismas proporciones relativas que la mezcla SIS/SIBS. También se puede utilizar una mezcla de SIS, SIBS y SBS. A una de estas mezclas también se le puede añadir otro copolímero de bloques.

Los copolímeros de bloques SIS, SBS o SIBS utilizables según la invención son bien conocidos por el experto en la técnica. Son producidos en particular por la compañía Kraton Polymers (Houston, Texas, USA). Así, se puede usar el SIS Kraton D1160 descrito en el documento US 20050238603 o el Kraton D1161, el SBS Kraton D1102 descrito en el documento US 5.106.917 y el SIBS Kraton MD6455 o Kraton MD 6460.

El experto en la técnica sabe seleccionar otros copolímeros de bloques SIS, SIBS, SBS utilizables en la composición según la invención, entre los existentes, en función en particular de su facilidad de disolución en los monómeros utilizados, o de su resistencia mecánica en tracción.

En una realización particular, la composición según la invención contiene un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno e isopreno y al menos un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno y butadieno, es decir, una mezcla de SIS/SIBS, una mezcla de SIS/SBS, o una mezcla de SIS/SIBS/SBS. Preferiblemente, la composición contiene una mezcla de SIS/SIBS. En otra realización, la composición contiene sólo SBS y no contiene un copolímero de bloques que contiene estireno e isopreno.

En otra realización, la composición según la invención contiene sólo un copolímero de bloques elastomérico, que contiene estireno e isopreno, es decir, un SIS.

En otra realización, la composición según la invención contiene sólo un copolímero de bloques elastomérico SIBS.

La composición también contiene entre 5 y 25 % de un elastómero (d), preferentemente entre 10 y 25 %. Como se ha visto anteriormente, es preferible que la concentración de elastómero se adapte en función de la concentración de partículas (b).

Este elastómero está preferentemente funcionalizado (presentando en sus extremos un doble enlace, en particular funciones de metacrilato para mejorar los enlaces con los monómeros). En algunos casos, se elige un elastómero líquido. Preferentemente se utiliza al menos un elastómero funcionalizado, solo o en mezcla con al menos un elastómero no funcionalizado. Se recuerda que un elastómero es un polímero que tiene propiedades "elásticas" (es decir, la capacidad de volver a su forma original después de haber sido deformado), después de la reticulación. Soporta por lo tanto deformaciones muy grandes antes de romperse.

Los elastómeros utilizados en (d) son del tipo homopolímero de polibutadieno (que entonces se elige preferentemente líquido y funcionalizado), o poliisopreno. También se puede utilizar policloropreno (Neoprène AD10, DuPont, USA). También es posible utilizar elastómeros de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, particularmente cuando están funcionalizados. Las funcionalidades están portadas por las cadenas terminales, y los grupos funcionales que se pueden utilizar son grupos carboxilo (COOH), amina (NH o NH₂), metacrilato de vinilo o epoxi. Por lo tanto, un polibutadieno (homopolímero) funcionalizado con terminaciones vinílicas es particularmente ventajoso.

Por lo tanto, es posible utilizar un polibutadieno funcionalizado tal como HYPRO™ VTB 2000x168 (terminaciones de vinilo), solo o mezclado con un policloropreno o un polibutadieno no funcionalizado tal como HYPRO™ CTB 2000x162 (terminaciones de carboxilo) (Emerald Performance Materials (EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, USA). También es posible utilizar HYPRO™ VTBX o CTBX (copolímeros de butadieno-acrilonitrilo) que tienen respectivamente funcionalidades de carboxilo y de vinilo, y más particularmente HYPRO™ VTBX 1300x43 o 1300x33.

También se pueden usar Ricacryl 3801 de Sartomer (polibutadieno metacrilado). También se puede utilizar policloropreno (Neoprène AD10, DuPont, USA). Estos elastómeros se pueden utilizar solos o en mezclas (así se puede utilizar en particular una mezcla de polibutadieno funcionalizado y de policloropreno, o una mezcla de polibutadieno funcionalizado y de polibutadieno no funcionalizado tal como Hycar CTB 2000x162 (EPM)).

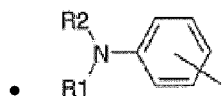
Este elastómero (d) está presente favorablemente en una cantidad comprendida entre 5 y 10 % en peso en la composición según la invención, preferentemente entre 6 y 8 %, más preferentemente entre 6,5 y 7,6 %.

La composición también puede contener una amina terciaria de fórmula III:



en la que:

- el grupo R3 es un grupo electro-donador por resonancia que comprende al menos un grupo aromático susceptible de formar con el radical:



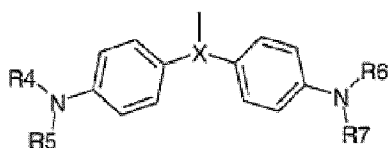
- y en combinación con dicho cebador de polimerización radicalaria, un sistema conjugado que presenta absorción en la región visible del espectro electromagnético, para generar una coloración de dicho polímero o de dicho cemento durante la reacción de polimerización de dicho monómero,

- los grupos R1 y R2 son respectiva e independientemente:

- grupos alquilo de C1 a C16, preferentemente de C1 a C5, lineales o ramificados,
- grupos arilo o arilalquilo de C5 a C30, preferiblemente de C5 a C10,
- grupos alquilideno de C2 a C15, preferiblemente de C2 a C5.

En una realización preferida, dicho grupo R3 comprende al menos una amina terciaria unida a un grupo aromático, lo que permite en particular mejorar la activación. Así, la composición según la invención contiene poliaminas terciarias, estando los grupos amina terciaria portados por grupos aromáticos. Esta arquitectura particular permite colorear el adhesivo durante la fase de polimerización.

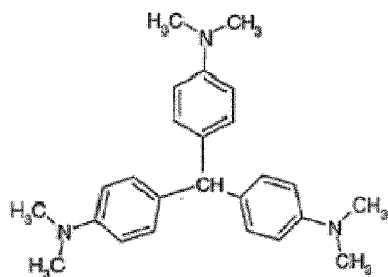
En una realización preferida, el grupo R3 comprende al menos dos aminas terciarias unidas a dos grupos aromáticos distintos y tiene en particular la forma:



en la que:

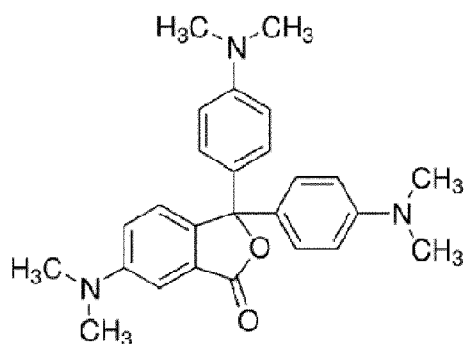
- X se elige entre: CH, N y
- R4, R5, R6 y R7 se eligen entre:
 - grupos alquilo de C1 a C16, preferentemente de C1 a C5, lineales o ramificados,
 - grupos arilo o arilalquilo de C5 a C30, preferiblemente de C5 a C10,
 - grupos alquilideno de C2 a C15, preferiblemente de C2 a C5.

Se prefiere en particular utilizar, como acelerador de la polimerización en el ámbito de la invención, una poliamina que responde a la fórmula:



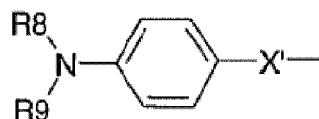
Esta triamina terciaria es la 4,4',4''-metilidinetris(N,N-dimetilanilina). También se le denomina "leuco cristal-violeta", "leuco" o "LCV". La simetría de la molécula y la presencia de tres posibles sitios activos para activar el cebador de la polimerización radical hace que esta poliamina sea particularmente interesante.

En otra realización, se utiliza el cristal lactona violeta (CAS 1552-42-7), de fórmula



Otras aminas que responden a la fórmula (I) se describen en el documento WO 03/086327. Estas poliaminas de alto peso molecular también se pueden utilizar para producir una composición según la invención. También es posible mezclar varias poliaminas en una composición según la invención, o añadir otros activadores de la polimerización, aunque, en una realización particular, la composición no comprende otros activadores de la polimerización más que las aminas de fórmula (I).

Se puede utilizar una amina de fórmula (I) que es una diamina terciaria de fórmula (I) en la que el grupo R3 tiene la forma:



en la que - X' se elige entre: CH₂, O, O-C₆F₄-O, N-H, N-R y

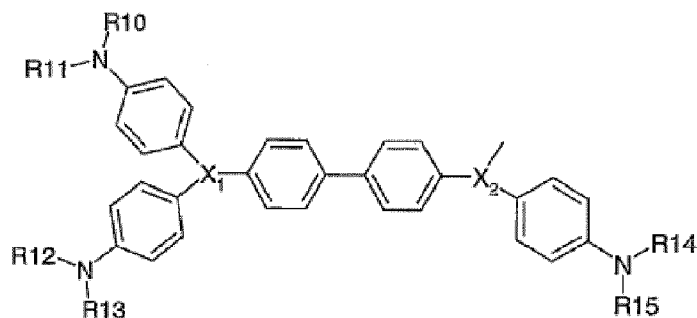
- R8, R9 y R son respectiva e independientemente:

grupos alquilo de C₁ a C₁₆, preferentemente de C₁ a C₅, lineales o ramificados,

grupos arilo o arilalquilo de C₅ a C₃₀, preferiblemente de C₅ a C₁₀,

grupos alquilideno de C₂ a C₁₅, preferentemente de C₂ a C₅.

La amina de fórmula (I) también se puede elegir de manera que R3 tenga la forma



- escogiéndose X₁ y X₂ de entre: N y CH,

- siendo R10 a R15 independientemente:

grupos alquilo de C₁ a C₁₆, preferentemente de C₁ a C₅, lineales o ramificados,

grupos arilo o arilalquilo de C₅ a C₃₀, preferiblemente de C₅ a C₁₀,

grupos alquilideno de C₂ a C₁₅, preferentemente de C₂ a C₅.

Una amina terciaria de este tipo, que sirve como acelerador de la polimerización, se añade en una cantidad entre 0,1 y 2 % en peso en la composición, preferiblemente entre 0,2 y 1,5 % en peso.

Tales aminas terciarias se describen en el documento WO2009115610.

La composición (resina) también puede comprender un promotor de adhesión a base de éster de fosfato. Esto también es muy favorable cuando la composición contiene una amina terciaria de alto peso molecular de fórmula (III) descrita anteriormente.

Se prefiere que el promotor de adhesión a base de éster de fosfato esté metacrilado. En particular, se utiliza un promotor de adhesión a base de un éster de fosfato, que es el éster de fosfato de 2-hidroxietilo de metacrilato. En particular, puede adquirirse con el nombre Genorad 40 (Rahn AG, Zürich, Suiza). Tales promotores de adhesión son bien conocidos en la técnica y se describen en particular en el documento US 4.223.115. Así, se pueden citar el fosfato de 2-metacrililoioxietilo, el fosfato de bis-(2-metacrililoioxietilo), el fosfato de 2-acrililoioxietilo, el fosfato de bis-(2-acrililoioxietilo), el fosfato de metil-(2-metacrililoioxietilo), el (fosfato de 2-metacrililoioxietilo), una mezcla de ésteres mono- y difosfato de 2-hidroxietilo de metacrilato (en particular el conocido con el nombre T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)) y los compuestos aparentados o derivados. Se añade entre 1 y 6 % en peso de este promotor de adhesión, preferentemente entre 2 y 4 %.

La composición puede comprender también otro compuesto seleccionado entre sacarina y un monómero de acrilato metálico. Esto también es muy favorable cuando la composición contiene una amina terciaria de alto peso molecular de fórmula (III) descrita anteriormente y el promotor de adhesión a base de éster de fosfato.

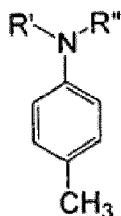
La sacarina es un edulcorante autorizado a nivel europeo con el número E-954, también denominado 1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona, y se puede utilizar como tal o a través de uno de sus derivados (véase el documento WO 87/000536).

La composición también puede contener un monómero de acrilato o metacrilato metálico (sal metálica (o similar) del ácido acrílico o metacrílico), y en particular a base de zinc. La presencia de este compuesto en la composición permite en particular mejorar las prestaciones mecánicas del adhesivo, así como influir en los tiempos de gelificación y/o exotérmicos. Como compuesto (e), se puede utilizar en particular monómeros diacrilato de zinc, dimetacrilato de zinc, monometacrilato de zinc, diacrilato de hierro, dimetacrilato de hierro, monometacrilato de hierro, diacrilato de calcio, dimetacrilato de calcio, monometacrilato de calcio, diacrilato de magnesio, dimetacrilato de magnesio, monometacrilato de magnesio. La cantidad de esta sal en la composición está comprendida entre 0,5 y 3 % en peso.

Estos compuestos (amina terciaria de alto peso molecular, promotor de adhesión, sacarina o monómero de acrilato o metacrilato metálico) se pueden usar entre sí o de forma independiente (es decir, no es necesario que estén todos presentes en la resina). En particular, los promotores de adhesión, la sacarina y/o el monómero de acrilato o metacrilato metálico pueden estar presentes en una resina que no comprendería la amina terciaria de alto peso molecular.

Las aminas de alto peso molecular, tales como se describen anteriormente, tienen una función como aceleradores de polimerización en las composiciones aquí descritas, lo que permite acelerar la formación de gel de los adhesivos que usan tales composiciones y modificar el pico de exotermia. Como se describe en el documento WO2009115610, la presencia de otros compuestos permite también obtener efectos técnicos interesantes.

Sin embargo, puede resultar interesante controlar la formación de gel y retrasarla. Esto se puede conseguir añadiendo a una composición según la invención una amina elegida del grupo de las anilinas, las toluidinas y los fenoles, sustituidos o no. Se prefieren particularmente las para-toluidinas de fórmula:



Los grupos R' y R'' que se pueden utilizar son en particular, por separado e independientemente, grupos alquilo de C₁ a C₆, grupos OH, grupos C_nH_{2n+1}OH, grupos OC_nH_{2n+1} con n menor o igual a 4, grupos OOCCH₃ o similares, grupos OR en los que R es un alquilo de C₁ a C₆. Las aminas (d) particularmente adecuadas son en particular N-(2-hidroxietil)-N-metil-para-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina, N-metil-N-hidroxietil-p-toluidina, o N,N-bis-(2-hidroxietil)-3-metilanilina, o 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol. La cantidad de estas aminas en la composición está comprendida entre 0,5 y 3 % en peso.

Esta amina elegida del grupo de las anilinas, las toluidinas y los fenoles, sustituidos o no, puede estar presente también en la composición en ausencia de la amina terciaria de alto peso molecular.

La composición también puede contener otros elementos, en particular los que se describen a continuación.

Se puede así utilizar un acelerador de polimerización, que sirve para favorecer la polimerización y el endurecimiento del adhesivo cuando se añade el catalizador. Se conoce de la técnica anterior el uso de aminas terciarias, preferiblemente aromáticas, tales como dimetil para-toluidina (DMPT) y/o 2,2'-(p-tolilimino)dietanol o dimetilanilina (DMA). Estos elementos se añaden en menos de 1 %.

La composición también puede contener otros monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo o estireno. También se pueden utilizar monómeros multifuncionales, preferentemente monómeros trifuncionales del tipo SR350 (trimetacrilato de trimetilolpropano) o SR368 (triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato).

La composición también puede contener un monómero ácido tal como un monómero ácido polimerizable por radicales libres conocido en la técnica anterior del tipo ácido carboxílico insaturado, ácido maleico, ácido crotonico, ácido isoftálico, ácido fumárico. Se utilizan preferentemente el ácido metacrílico o el ácido acrílico. Se añade entre 2 y 10 % de este compuesto, preferentemente entre 3 y 7 %.

La composición también puede contener acrilato de isobornilo (IBXA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo (POA), acrilato de tetrahydrofurfurilo (THFA), isobutoximetilacrilamida (IBMA). Se pueden añadir mezclas de estos compuestos, en particular una mezcla de HEMA y HPMA. Se añade entre 2 y 10 % de este compuesto, preferentemente entre 3 y 7 %.

La composición también puede contener, en sus realizaciones preferidas, al menos un compuesto adicional tal como un agente reológico. El agente reológico sirve para garantizar una buena viscosidad de la composición según la invención, de modo que se pueda aplicar fácilmente sobre las superficies a unir. Se pueden utilizar poliamidas tales como Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japón) o elementos pulverulentos a base de sílice o equivalentes (sílice pirogénica o humo de sílice sin tratar).

La composición también puede contener iones metálicos y/o 1-acetil-2-fenilhidrazina (entre 0,1 % y 5 % en peso).

Se pueden añadir también otros elementos a la composición según la invención tales como cargas minerales (TiO₂, CaCO₃, Al₂O₃, fosfato de zinc), agentes resistentes a los rayos ultravioleta (tales como 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy), parafina. Inhibidores de la polimerización de radicales libres tales como BHT o benzoquinonas como naftoquinona, hidroquinona o etilhidroquinona también se pueden añadir para aumentar la vida útil de la composición.

Ejemplos de composiciones preferidas son (porcentajes en peso)

- Éster de (met)acrilato total; 45-50 %, de los cuales
 - GLIFOMA 24-36 %
 - Otros monómeros (solos o en mezcla): 19-25 %
- Copolímero en bloques (preferiblemente SBS, SIS, SIBS solo o en mezcla): 9-14 %, de los cuales
 - SBS: 11-14 %
 - SIS, SIBS o mezcla: 9-12,5 %
- Elastómero (preferiblemente polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinílicas): 6-7,6 %
- Core-shell: 20-27 %
- Otros elementos (ácido metacrílico, promotor de adhesión, amina, cargas): 7,5-9,5 %

En particular,

- Éster de (met)acrilato total; 45-50 %, de los cuales
 - GLIFOMA 35-42 %
 - Otros monómeros (solos o en mezcla): 9-14 %
- SBS: 11-14 %

- Elastómero (preferiblemente polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinílicas): 7-7,5 %
- Core-shell: 20-26 %
- 5 • Otros elementos (ácido metacrílico, promotor de adhesión, amina, cargas): 7,5-8 %
- Éster de (met)acrilato total; 45-50 %, de los cuales
 - GLIFOMA 24-36 %
 - 10 ◦ Otros monómeros (solos o en mezcla): 13-22 %
- SIS, SIBS o mezcla: 9-13 %
- 15 • Elastómero (preferiblemente polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinílicas): 6-7,6 %
- Core-shell: 24-27 %
- Otros elementos (ácido metacrílico, promotor de adhesión, amina, cargas): 7,5-9,5 %
- 20 • Éster de (met)acrilato total; 45-50 %, de los cuales
 - GLIFOMA 24-36 %
 - 25 ◦ Otros monómeros (solos o en mezcla): 12-20 %, de los cuales
 - MAISOBOR 5-8 %
 - A2EH : 6-7 %
 - 30 ▪ HEMA : 0-5 %
- SIS, SIBS o mezcla: 9-14 %
- 35 • Elastómero (preferiblemente polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinílicas): 13-18 %
- Core-shell: 17,5-20 %
- Otros elementos (ácido metacrílico, promotor de adhesión, amina, cargas): csp 100 %

La invención también se refiere a un adhesivo estructural bi-componentes que comprende:

- a. Una composición tal como la descrita anteriormente, y que es la resina polimerizable, y
- 45 b. Un agente catalizador de polimerización, destinado a ser añadido a dicha composición para iniciar la polimerización de los monómeros de meta(acrilato), comprendiendo este agente catalizador un agente iniciador de polimerización por radicales libres y opcionalmente un silano epoxidado.

50 Los silanos epoxidados son bien conocidos en la técnica anterior. La solicitud WO 02/051899 cita así una lista de silanos epoxidados que pueden usarse en el agente catalizador. En el ámbito de la composición según la invención, se puede así utilizar un silano epoxidado seleccionado entre el β -(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, el β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-trietoxisilano, el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, el γ -glicidoxi-propilmetil-dimetoxisilano, el γ -glicidoxipropil-metildietoxisilano, el γ -glicidoxipropil-metiltriethoxisilano, el 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano (GLYEO) y el 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano (GLYMO).

55 El β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-trietoxisilano, vendido en particular con el nombre Coatosil 1770 (Momentive Performance Materials, Wilton, CT, Estados Unidos) es particularmente adecuado para una implementación con una composición tal como se describe anteriormente. También se pueden usar oligómeros de epoxisilano funcionales tales como el CoatOsil MP 200 cross linker (Momentive Performance Materials). El silano epoxidado está generalmente
60 comprendido entre 1 y 30 %, preferiblemente entre 5 y 20 % (en peso) del agente catalizador.

Utilizando un silano epoxidado, es posible así obtener composiciones que comprenden menos de 20 % de agente plastificante en el agente catalizador. En determinadas realizaciones, las composiciones según la invención contienen

menos de 15 %, o incluso menos de 12 % o menos de 10 % (en peso) de un agente plastificante. Se entiende que la expresión "menos de xxx %" comprende el límite superior y significa que contiene "como máximo xxx %". En una realización particular, no se añade ningún plastificante al agente catalizador.

El agente iniciador de la polimerización por radicales libres es bien conocido por el experto en la técnica. Por lo tanto, se trata de un agente oxidante que reacciona con los compuestos reductores (aminas) presentes en la resina. Este agente puede ser así un peróxido, tal como peróxido de benzoílo (agente preferido) y cualquier otro peróxido de diacilo, un hidroperóxido tal como hidroperóxido de cumeno, un peréster tal como peroxibenzoato de P-butilo o peroxibenzoato de tercbutilo, un hidroperóxido de cetona tal como hidroperóxido de metil-etil-cetona. También puede ser una sal orgánica de un metal de transición, tal como naftenato de cobalto, o un compuesto que contiene un cloruro lábil, tal como cloruro de sulfonilo.

De manera habitual, el agente catalizador contiene entre 0,5 y 50 % (en peso) de este agente iniciador de polimerización, más preferiblemente entre 5 y 40 %, lo más preferible entre 10 % y 20 % en peso. En una realización preferida, el agente catalizador contiene alrededor de 20 % en peso del agente iniciador de la polimerización. El agente preferido es el peróxido de benzoílo. Si se desea disminuir la velocidad de polimerización para aumentar la duración de aplicación del adhesivo, se pueden usar alrededor de 10 % en peso de agente iniciador de polimerización. El agente catalizador también puede contener cargas, en particular cargas minerales, tales como sílice, carbonato de calcio o titanio. También puede contener agentes estabilizantes, agentes espesantes, agentes desburbujeantes o agentes colorantes.

En una realización particular, el agente catalizador también contiene una resina epoxi (o resina epoxi). Tales agentes se describen en la técnica anterior y, en particular, en el documento WO 2003/097756. Esta resina epoxi está presente en una cantidad comprendida entre 10 y 60 % (en peso) en el agente catalizador, preferiblemente entre 15 y 45 %, más preferiblemente entre 20 y 30 %.

La expresión "resina epoxi" cubre un número importante de compuestos, y en particular óxido de octadecileno, metacrilato de glicidilo, éter diglicídico de bisfenol A, dióxido de vinilciclohexeno, carboxilato de 4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, epoxi-cresol-novolacas y epoxi-fenol-novolacas, resinas epoxi a base de bisfenol A. Otros compuestos que pueden usarse en la composición según la invención se citan en el documento WO 2003/097756.

Se utilizan preferentemente resinas epoxi líquidas a base de bisfenol A, que son relativamente económicas, en particular el éter diglicídico de bisfenol A.

La invención también se refiere a un dispositivo, y en particular a un cartucho para la aplicación de un adhesivo estructural bi-componentes como se describe anteriormente, que comprende

- i. un compartimento que contiene la resina (met)acrílica que contiene monómeros de acrilatos o metacrilatos según la fórmula (I), fórmula (II), o una mezcla de moléculas de fórmulas (I) y (II)
- ii. otro compartimento que contiene el agente catalizador de polimerización.

Los dos compuestos se ponen en contacto entre sí y se aplica su mezcla sobre la superficie de uno de los dos materiales a ensamblar, después se aplica el otro material sobre el primero.

Para mejorar la mezcla de los dos componentes (resina y agente catalizador), se puede utilizar un sistema de boquilla dinámica, en el que el interior de la boquilla contiene un tornillo sin fin que permite mezclar bien los dos componentes para optimizar la polimerización y la homogeneidad de la resina.

También se pueden utilizar sistemas de boquillas de mezcla estáticas en las que la geometría mejora la mezcla (por ejemplo, una geometría cuadrada que consta de una serie de elementos izquierdos y derechos dispuestos alternativamente con inversores de flujo intermitentes).

La invención también se refiere al uso combinado de una resina como se describe anteriormente y de un agente catalizador que comprende un iniciador de polimerización radical del tipo peróxido en un método para la adhesión de un material a un segundo material, en particular cuando al menos un material es metálico.

La invención también se refiere a un método para unir un primer material a un segundo material, que comprende las etapas que consisten en

- i. Aplicar una composición (resina) como se describe anteriormente, mezclada con un agente catalizador de polimerización sobre el primer material, y
- ii. Aplicar el segundo material sobre el primer material,

uniéndose los dos materiales entre sí después de la polimerización de la resina.

Sin embargo, cabe señalar que las resinas descritas también son adecuadas para unir otros materiales, como por ejemplo materiales compuestos, vidrio, en particular para unir diferentes materiales.

5 La utilización de una composición según la invención y de un agente catalizador permite por lo tanto unir metales, plásticos y materiales compuestos sobre materiales compuestos y encuentra así su aplicación particularmente en el campo de la construcción de silos, barcos, automóviles o remolques de camiones. También se puede utilizar en el ámbito de la construcción de automóviles, o en el sector ferroviario.

10 Así, la composición permite la adhesión de un material a otro material, siendo uno u otro material en particular un metal, un plástico, madera o un material compuesto. Por lo tanto, la composición se puede utilizar en una u otra de las siguientes aplicaciones: metal/metal, metal/material compuesto, metal/plástico, metal/madera, madera/plástico, madera/material compuesto, madera/madera, plástico/material compuesto, plástico/plástico, vidrio/policarbonato, vidrio/poliamida, o material compuesto/material compuesto.

15 La composición según la invención también es particularmente interesante cuando es necesario unir un material a un material compuesto o metálico.

20 Los adhesivos estructurales de metacrilato flexibles de altas prestaciones mecánicas obtenidos con la composición según la invención son resilientes, resistentes a golpes y a vibraciones. Permiten realizar ensamblajes por unión entre materiales de una misma naturaleza química, o diferentes, por ejemplo: hormigón, madera, cerámica, vidrio, ferritas, aluminio, aluminio anodizado, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, metales pintados, acero, cobre, zinc, abs, pvc, poliéster, acrílicos, poliestireno, gelcoat poliéster o epoxi, materiales compuestos, materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, laminados, en nidos de abejas, y cualquier material pintado o lacado. Los adhesivos

25 estructurales obtenidos con la composición según la invención son particularmente interesantes para unir acero galvanizado o acero electrolgalvanizado.

También pueden llenar espacios importantes entre sustratos de grosores, rugosidades y planitudes diferentes y variables con una mejor distribución de tensiones.

30 La flexibilidad de esta composición permite así absorber las fuerzas de dilataciones diferenciales entre los sustratos en longitudes importantes de varios metros, reduciendo y eliminando los defectos geométricos (ángulo, rugosidad, planitud).

35 Las aplicaciones y sectores de actividad en cuestión comprenden en particular:

Unión de refuerzos, raíles, estructuras, vigas, rigidizadores, paneles, tabiques, fijaciones, soportes, elementos de carrocería, ménsulas de refuerzo, insertos, elementos cilíndricos y cónicos, bisagras, marcos, etc. Unión con recuperación de laminación sobre tabique, unión con relleno que necesita una alta resistencia mecánica.

40 En particular la unión de cualquier elemento estructural o mecánico unidos en construcción naval, automoción, ferrocarril (e infraestructuras), aeronáutica, aeroespacial, equipos electrónicos, electromecánicos, electrodomésticos, estructuras militares, rótulos, señal de tráfico (y publicidad), mobiliarios urbanos, carpinterías exteriores (ventanas, ventanales, puertas vidrieras, puertas de entrada y de garaje), turbinas eólicas, contenedores, obras de arte e

45 infraestructuras (en particular, puentes colgantes, plataformas petrolíferas marinas, terminales de aeropuertos), construcción y fijación de fachadas de edificios y de paneles solares.

Ejemplos

50 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin restringir su alcance. Las composiciones descritas son también objeto de la invención.

Ejemplo 1: materias primas utilizadas y metodología

55 Se utilizan los siguientes elementos:

Composición (resina)

60 monómero de éster de (met)acrilato: véase más abajo

elastómero líquido funcionalizado: HYPRO™ VTB 2000x168 (EPM, USA) monómero ácido: ácido metacrílico (AMA)

65 promotor de adhesión: fosfato de metacrilato Genorad 40 (Rahn AG)

acelerador de polimerización: N-(2-hidroxietil)-N-metil-para-toluidina (MHPT, CAS 2842-44-6)

toluidina (d): N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina (PTE)

Dimetacrilato de zinc: SR 708 (Sartómero)

Cargas: iones metálicos, agentes de reología, agentes pulverulentos.

Copolímero SBS: Kraton D1102 (Polímeros Kraton)

Copolímero SIS: Kraton D1114 (Polímeros Kraton)

Copolímero SIBS: Kraton D1171 (Polímeros Kraton)

agente de reología: Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

partículas poliméricas elastoméricas (core shells, MBS): Cleartrength C303H, XT100 (Arkema), FM50 Sundow Polymers

Agente catalizador

Peróxido de benzoílo a 20 %, con o sin silano epoxidado (véase el documento WO2011033002).

Proporción de mezcla de la composición: catalizador = 10:1

La resistencia al cizallamiento por tracción (RC) se mide según la norma ISO 4587. Brevemente, se utilizan muestras de aluminio 2024T3 con dimensiones de 100 x 25 x 1,6 mm (L x l x e). Dos muestras se unen una encima de otra, siendo la superficie de superposición de 25 x 12 mm (300 mm²), con un grosor de la junta adhesiva de alrededor de 200 a 400 µm. Se mide entonces la fuerza necesaria para romper la adherencia tirando de las dos muestras.

Se utiliza la norma ISO 527 para realizar los ensayos que permiten medir el alargamiento a la rotura AR. El alargamiento se observa según un método bien conocido por el experto en la técnica descrito en particular por la norma ISO 527, siendo la velocidad de estiramiento del adhesivo constante y de 50 mm/min.

La resistencia al pelado en T (RP) se evalúa según la norma ISO 14173. Se utilizan muestras de aluminio 2024T3 con unas dimensiones de 200 x 25 x 1,6 mm que se unen con un solape de 150 x 25 mm y una junta adhesiva de espesor de aproximadamente 500 µm.

Ejemplos

Ejemplo 1. Ensayo de disolución de copolímeros de bloques en diferentes monómeros

Se evaluó la capacidad de mezcla de diferentes monómeros con copolímeros de bloques SBS y SIS.

La referencia fue el monómero MAM (metacrilato de metilo) que tiene una proporción (Monómero/(mezcla SIS-SIBS o mezcla SBS)) de 65/35.

Se ha observado que THFMA (metacrilato de tetrahidrofurfurilo), MAISOBOR, BZMA (metacrilato de bencilo), MA2EH, cHMA (metacrilato de ciclohexilo), A2EH, LAUMA (metacrilato de laurilo) tienen más o menos las mismas proporciones de mezcla que la referencia (62,5/37,5 a alrededor de 75/25). Por otro lado, era complicado obtener porcentajes de copolímeros de bloques compatibles con los datos de la técnica anterior al mezclarlos con IGPMA (mezcla casi imposible) o GLYFOMA (no más de 20 % de copolímeros de bloques), debido a la viscosidad de la mezcla no es utilizable desde un punto de vista práctico.

Ejemplo 2. Reproducción de composiciones de la técnica anterior con monómeros seleccionados

Utilizando los monómeros identificados en el Ejemplo 1, para el cual la mezcla con los copolímeros de bloques es posible, se ensayaron composiciones similares a las composiciones de la técnica anterior (descritas en particular en el documento WO2008125521A1).

Los ejemplos en esta solicitud describen composiciones que comprenden

- Monómero de (met)acrilato 50-60 %
- Copolímeros de bloques (SBS, SIS, SIBS o mezclas): entre 15 y 22 %

- Elastómero (polibutadieno funcionalizado): entre 7-10 %
- core-shells: 10-15 %
- Otros compuestos: csp 100 %

Se llevaron a cabo composiciones que presentaban las mismas proporciones de componentes, utilizando los siguientes monómeros de metacrilato: THFMA, MAISOBOR, BZMA, MA2EH, cHMA, LAUMA.

Las resistencias al cizallamiento estaban comprendidas entre 3,2 y 17,4 MPa.

Las resistencias al pelado estaban comprendidas entre 1,6 y 9,6 N/mm.

La composición con una resistencia al pelado de 9,6 N/mm tenía una resistencia al cizallamiento de 7,3 MPa.

La composición con una resistencia al cizallamiento de 17,4 MPa tenía una resistencia al pelado de 3,3 N/mm.

También se prepararon composiciones en las que se realizaron mezclas de monómeros (MAISOBOR y MA2EH en diversas proporciones, BZMA y MA2EH, o MAISOBOR, BZMA y MA2). Las cantidades de copolímeros de bloques, core-shells o elastómeros eran similares a las de la técnica anterior (véase arriba).

Las resistencias al cizallamiento estaban comprendidas entre 11,2 y 16,3 MPa.

Las resistencias al pelado estaban comprendidas entre 2,1 y 7,7 N/mm.

La composición con una resistencia al pelado de 7,7 N/mm tenía una resistencia al cizallamiento de 12,6 MPa.

La composición con una resistencia al cizallamiento de 16,3 MPa tenía una resistencia al pelado de 2,1 N/mm.

Así, se elaboraron composiciones que contienen MAISOBOR (29 %), MA2EH (27,2 %), 17,8 % de SBS, 7,5 % de VTB, 10 % de coresheils, y se obtuvo una resistencia al pelado inferior de 3,2 N/mm.

Utilizando una mezcla de BZMA (41,1 %) y MA2EH (14,4 %), SBS (18,1 %), VTB (7,7 %), core-shells (11,2 %), se obtuvo una resistencia al pelado de 5,9 N/mm.

Así, el simple hecho de sustituir, al metacrilato de metilo, monómeros (o mezclas de monómeros) que tienen un olor menos fuerte que el metacrilato de metilo, en las composiciones de la técnica anterior no permite preservar las propiedades mecánicas de estas composiciones de la técnica anterior. De manera general, se observa que es muy complicado obtener una buena resistencia al pelado, superior a 10 N/mm.

Ejemplo 3 Composiciones que tienen poco olor y buenas propiedades mecánicas

Para obtener composiciones con poco olor y prestaciones mecánicas similares a las de las composiciones de la técnica anterior (documentos WO2008125521A1 o WO2008080913), los inventores aumentaron la cantidad de "core-shell" y disminuyeron las cantidades de copolímeros de bloques.

Sorprendentemente, estos cambios de proporciones y la utilización de monómeros que no habían sido seleccionados según los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 permiten obtener resultados similares a los de la técnica anterior y mucho mejores que los obtenidos sólo según el Ejemplo 2.

Tabla 1 Resultados obtenidos con diversas composiciones. ND: no determinado

	1	2	3	4	5
GLYFOMA	51,4	42,2	36,2	25,9	35,8
IPGMA					
MAISOBOR				6,3	
MA2EH				12,6	
A2EH		9,6	8,3		8,3
HEMA			5	4,5	5
SBS D1102	9,8	13,6	11,8		
SIS D1114				7	9,2

ES 2 980 168 T3

	1	2	3	4	5	
SIBS D1171				2,2	2,9	
VTB2000x168	6,8	7	6,1	9,9	6,1	
AMA	4,5	4,6	4	5,3	4	
GENORAD 40	2,1	2,1	3	3,1	3	
MHPT	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	
PTE	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	
XT100 (MBS)	24,6	20,2	25	22,7	25	
Total	100	100	100	100	100	
Rc (MPa)	22	18,3	ND	20,5	ND	
Rp (N/mm)	12	14	10,8	10,4	17	
AR (%)	12	117	ND	40	192	
	6	7	8	9	10	
GLYFOMA	29,4	24,1	26,1	24,5		
IPGMA					27,6	
MAISOBOR	8	10	10,1	15	8	
MA2EH						
A2EH	6,7	10	7,4	5	10	
HEMA	5	5	4,7	5	4	
SBS D1102						
SIS D1114	7,2	8,2	7,1	7,9	7,4	
SIBS D1171	2,2	2,6	2,2	2,5	2,3	
VTB2000x168	7,6	7,5	7,1	7,5	7,5	
AMA	4	4	3,8	4	4	
GENORAD 40	3	3	5	3	3,5	
MHPT	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	
PTE	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	
XT100 (MBS)	26,4	25	26	25	25	
Total	100	100	100	100	100	
Resultados mecánicos						
Rc (MPa)		ND	ND	ND	19	14,4
Rp (N/mm)		15,7	14	17	14,7	10,6
AR (%)		146	153	80	56	220

Los resultados presentados anteriormente muestran claramente que el aumento en el porcentaje de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico (core-shells) más allá de 20 %, y la disminución en la cantidad de copolímeros de bloques (SBS, SIS, SIBS), utilizando al menos 20 % de compuestos de fórmula general (I) o (II), solos o con otros monómeros de metacrilato, permite obtener composiciones que tienen una resistencia al pelado superior a 10 N/mm, y una buena resistencia al cizallamiento y/o un buen alargamiento a la ruptura.

En la mayoría de los casos, se obtienen al mismo tiempo una buena resistencia al pelado, una buena resistencia al cizallamiento y un buen alargamiento a la ruptura, aunque en algunos casos sólo se puede observar una buena resistencia al pelado y una buena resistencia al cizallamiento sin alargamiento significativo a la ruptura, o una buena resistencia al pelado, un buen alargamiento a la ruptura y una resistencia al cizallamiento un poco menos significativa.

Además, los adhesivos obtenidos tienen poco olor en comparación con los adhesivos de la técnica anterior obtenidos con metacrilato de metilo como monómero. En particular, el uso de GLYFOMA o IGPMA permite reducir

considerablemente (prácticamente eliminar) los olores, haciendo así que estos adhesivos sean fácilmente utilizables en las líneas de producción (automóvil, electrónica, etc.).

También se prepararon otras composiciones.

5

Tabla 2 Resultados obtenidos con diversas composiciones.

	11	12	13	14	15
GLYFOMA	29,7	28,1	28,1	31,8	30,5
MAISOBOR	7,3	5,2	1,0	-	7,6
A2EH	6,8	6,5	6,5	6,5	7,0
HEMA	4,7	4,0	3,1	5,1	4,9
SBS D1102				13,9	
SIS D1114	7,5	7,2	7,2	-	7,8
SIBS D1171	2,3	2,2	2,2	-	2,4
VTB2000x168	13,1	18,0	25,0	18	13,6
AMA	5,2	5,8	5,0	2,9	5,4
GENORAD 40	3,0	3,0	3,0	3	3,5
MHPT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PTE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
XT100 (MBS)	19,4	19,0	17,9	17,8	-
C303H (MBS)	-	-	-	-	16,3
Total	100	100	100	100	100
Rc (MPa)	20,1	17,5	17,0	20,4	19,1
Rp (N/mm)	14,5	16,3	16,7	11,5	10,2
AR (%)	100,4	155,2	136,9	117,8	110,3

Los ejemplos anteriores muestran que los rendimientos observados se pueden mantener haciendo variar las cantidades de monómeros y de los otros compuestos. Las Tg también son aceptables (por encima de 80°C). Así, siguiendo las enseñanzas de la solicitante (naturaleza y proporciones de los componentes a utilizar), el experto en la técnica puede adaptar las diferentes proporciones manteniendo las prestaciones tales como se describen anteriormente.

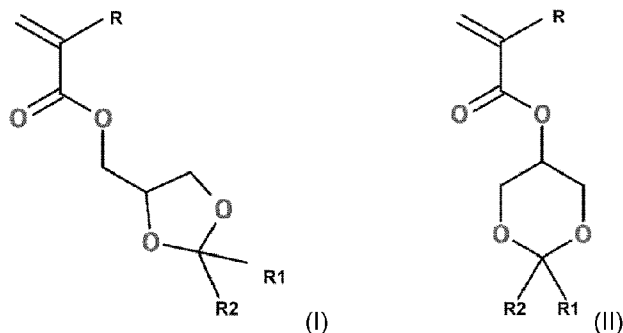
10

REIVINDICACIONES

1. Composición utilizable en un adhesivo estructural, comprendiendo dicha composición (en peso):

5 a) Entre 35 % y 60 % de al menos un monómero de (met)acrilato, del cual

i. al menos 20 % de una molécula de fórmula general (I), de una molécula de fórmula general (II) o de una mezcla de moléculas de fórmula general (I) y (II)



en la que R, R1 y R2 son respectiva e independientemente H o CH₃,

ii. al menos 5 % de uno o más monómeros de (met)acrilato diferentes,

15 (b) de 8 a 30 % de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico

(c) entre 9 y 15 % de un copolímero de bloques elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero o mezclas de tales copolímeros de bloques

(d) entre 5 y 25 % de un elastómero, escogido entre polibutadieno no funcionalizado, polibutadieno funcionalizado con terminaciones carboxilo, polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinilo, polibutadieno metacrilado, poliisopreno, policloropreno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, y mezclas de estos elementos;

siendo la suma de los porcentajes de los compuestos (b), (c) y (d) al menos igual a 35 %.

25 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho monómero de fórmula (I) o y (II) es una mezcla de metacrilato de 1,3-dioxan-5-ilo, de metacrilato de 1,3-dioxolan-4-ilmetilo.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que contiene entre 25 y 35 % del monómero de fórmula general (I) o (II) y al menos 10 % de otro monómero.

30 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el otro monómero se selecciona entre los grupos constituidos por metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de laurilo, ésteres a base de polietilenglicol, y mezclas de estos ésteres.

35 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que contiene al menos 5 % de acrilato de 2-etilhexilo.

40 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las partículas (b), el copolímero de bloques elastomérico (c) y el elastómero (d) contienen butadieno.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que contiene de 15 a 25 % de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico (b).

45 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que contiene entre 9 y 12 % del copolímero de bloques elastomérico (c).

9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que contiene entre 10 y 25 % del elastómero (d).

50 10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que las partículas (b) se seleccionan entre las partículas acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo, y sus mezclas.

55 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la cantidad de partículas formadas por una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico (core shell) (b) es menor o igual a 26 %.

12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que el segundo monómero del copolímero de bloques elastomérico (c) se selecciona entre el isopreno y el butadieno.
- 5 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que el copolímero de bloques elastomérico (c) se selecciona entre SIS, SBS, SIBS, SEBS, y sus mezclas.
- 10 14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que dicho elastómero (d) se selecciona entre el polibutadieno no funcionalizado, el polibutadieno funcionalizado con terminaciones carboxilo, el polibutadieno funcionalizado con terminaciones vinilo), el poliisopreno, el policloropreno, y mezclas de estos elementos.
- 15 15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que comprende también una amina seleccionada entre el grupo formado por las toluidinas, las anilinas y los fenoles sustituidos o no.
- 20 16. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que contiene también lactona de cristal violeta o 4,4',4"-metilidinetris (N,N-dimetilanilina).
- 25 17. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que comprende también un promotor de adhesión a base de un éster de fosfato, preferentemente metacrilado.
- 30 18. Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que dicho promotor de adhesión a base de éster de fosfato es el éster de fosfato de 2-hidroxietilo de metacrilato o una mezcla de ésteres mono- y difosfato de 2-hidroxietilo de metacrilato.
- 35 19. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada por que comprende además un monómero de acrilato metálico.
- 40 20. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada por que contiene también al menos un compuesto adicional seleccionado entre un agente de reología, un monómero ácido, un trimetacrilato de trimetilolpropano, y un triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietil).
- 45 21. Adhesivo estructural bi-componente que comprende:
 - a. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 20, y
 - b. Un agente catalizador de polimerización, destinado a ser añadido a dicha composición con el fin de iniciar la polimerización de monómeros de meta(acrilato), que comprende un agente iniciador de la polimerización por radicales libres.
- 50 22. Adhesivo estructural bi-componentes según la reivindicación 21, caracterizado por que el iniciador de la polimerización por radicales libres presente en el agente catalítico de polimerización es un peróxido, en particular peróxido de benzoilo y que contiene entre 5 y 40 % (preferiblemente entre 10 y 20 %) en peso del agente iniciador de polimerización.
- 55 23. Adhesivo estructural bi-componentes según la reivindicación 21 o 22, caracterizado por que dicho agente catalizador de polimerización contiene también un silano epoxidado, estando comprendido dicho silano epoxidado entre 1 y 30 % en peso.
- 60 24. Adhesivo estructural bi-componentes según una de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que el agente catalizador de polimerización contiene además una resina epoxi.
- 65 25. Adhesivo estructural bi-componentes según una de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado por que el agente catalizador de polimerización contiene además cargas minerales.
26. Cartucho para aplicar un adhesivo estructural bi-componentes según una de las reivindicaciones 21 a 25, que comprende
 - i. un compartimento que contiene dicha resina (met)acrílica que contiene monómeros de acrilatos o metacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 20
 - ii. otro compartimento que contiene dicho agente catalizador de polimerización
27. Uso combinado de una resina según una de las reivindicaciones 1 a 20 y de un agente catalizador que comprende un cebador de polimerización radical de tipo peróxido en un método de adhesión de un material sobre un segundo material.
28. Uso según la reivindicación 27, caracterizado por que al menos un material es metálico.

29. Método para unir un primer material sobre un segundo material, que comprende las etapas de

- i. Aplicar una composición según una de las reivindicaciones 1 a 20, mezclada con un agente catalizador de polimerización, que comprende un agente iniciador de polimerización por radicales libres, sobre el primer material, y
- ii. Aplicar el segundo material sobre el primer material,

5

uniéndose los dos materiales entre sí después de la polimerización de la resina.