



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 213**

51 Int. Cl.:  
**C09J 4/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02797024 .3**

96 Fecha de presentación : **10.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1448738**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Adhesivos para unir materiales compuestos.**

30 Prioridad: **10.07.2001 US 902436**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.01.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.01.2010**

73 Titular/es: **IPS CORPORATION**  
**455 W. Victoria Street**  
**Compton, California 40220, US**

72 Inventor/es: **Briggs, Paul, C.;**  
**Minato, Misaki y**  
**Osae, Samuel**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 332 213 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**

Adhesivos para unir materiales compuestos.

**5 Antecedentes del invento****Campo del invento**

10 Este invento se refiere a adhesivos. Más particularmente, este invento se refiere a adhesivos basados en metacrilato que curan a temperatura ambiente en dos partes que se usan para unir una amplia variedad de materiales, que incluyen plásticos termoestables, termoplásticos, metales, madera, materiales cerámicos y otros materiales y combinaciones de materiales. Este invento implica una mejora significativa en la capacidad de los adhesivos para unir ciertos materiales compuestos difíciles de unir con una preparación superficial requerida mínima. Otra característica de este invento es el alto grado de comportamiento elástico de los adhesivos curados y la capacidad de los materiales adhesivos curados para conservar una alta proporción de su comportamiento elástico después de la exposición a temperaturas elevadas o envejecimiento a largo plazo.

**Antecedentes del invento**

20 Las tres clases comunes de adhesivos reactivos que curan a temperatura ambiente en dos partes son epoxies, poliuretanos y acrílicos. La discusión de estos adhesivos de la técnica anterior y los adhesivos del invento hace resaltar las aplicaciones estructurales, en las que se consigue una unión muy fuerte entre dos elementos estructurales de un montaje y la unión es a menudo suficientemente fuerte para causar fallos del material antes de que falle el montaje. Sin embargo, todos estos materiales adhesivos, pueden ser y se usan para tener ventaja en aplicaciones de menos demanda, también, en cuyo caso una o más de las ventajas del adhesivo particular cumple una necesidad de unión específica.

25 Los adhesivos epoxi, que son los más recientes, mejor conocidos y entre los adhesivos estructurales más comunes en el uso general, consisten en un componente adhesivo de resina epoxi y una amina, poliamida, o componentes endurecedores de poliamida y amina combinadas. Los epoxies que curan más rápidos pueden formularse con endurecedores de polimercaptano que se usan generalmente en combinación con endurecedores de poliamida y amina.

30 Los adhesivos de poliuretano consisten generalmente en un polioliol terminado en isocianato y un componente endurecedor o curativo que consiste en un polioliol o amina o una combinación de polioliolos y aminas.

35 Los adhesivos de epoxi y poliuretano curan tras mezclarse cuando el componente endurecedor se hace reaccionar con el componente de resina de poliuretano o epoxi en un procedimiento de polimerización por adición.

40 Los adhesivos acrílicos o de metacrilato que se usan en las mismas aplicaciones como epoxies y poliuretanos consisten generalmente en una disolución de polímero en monómero de un elastómero o resina termoplástica o una combinación de los mismos en un monómero tal como metacrilato de metilo. El endurecimiento se consigue cuando una combinación de un peróxido y una amina se introduce en la disolución de polímero en monómero para iniciar una reacción de curado por radicales libres. Generalmente, el componente adhesivo contiene tanto la amina como el componente peróxido y el peróxido co-reactivo o el componente amina se mezcla con el adhesivo antes de la unión.

45 Cada una de las tres clases de adhesivos reactivos comunes tiene ventajas y desventajas características. Por ejemplo, los epoxies tienen tendencia a caracterizarse como seguros y relativamente fáciles de mezclar y aplicar, pero tienen tendencia a ser algo rígidos y susceptibles a la limpieza de la superficie a ser unida. Los poliuretanos se consideran generalmente por ser mucho más flexibles y elásticos, pero sufren también de sensibilidad a la contaminación superficial y humedad. Ambos tipos de estos adhesivos tienen la limitación que los productos que curan rápido tienen tendencia a tener un tiempo de trabajo abierto corto después del mezclado, y los productos con tiempo abierto más aceptable tienen tiempos de cura muy largos. Esta limitación se impone por el mecanismo de reacción lineal que es característico de la reacción de polimerización por adición por la que cura.

50 En términos de las características del adhesivo curado y unión resultante, se consideran los epoxies por ser muy fuertes debido a sus altos módulos o rigidez y alta resistencia al cizallamiento del recubrimiento resultante. Se recomiendan generalmente para unir metales debido a su afinidad por las superficies metálicas y altas resistencias al cizallamiento. Sin embargo, su naturaleza rígida limita su utilidad en aplicaciones que requieren flexibilidad en la unión del adhesivo. Los epoxies tienen también una capacidad limitada para unir materiales termoplásticos.

55 Los poliuretanos son generalmente mucho más elásticos, tenaces y flexibles que los epoxies. La elasticidad, tenacidad y flexibilidad son beneficiosas cuando las uniones del adhesivo se someten a fuerzas de pelado o impacto y cuando las uniones y montajes unidos se someten a tensiones de fatiga dinámica. Sin embargo, los poliuretanos no son tan útiles como epoxies para unir metales y son generalmente más adecuados para unir materiales plásticos en aplicaciones que se someten a tensiones de impacto y de flexión.

60 Los adhesivos de metacrilato o acrílicos en dos partes superan dos de los mayores inconvenientes de los epoxies y poliuretanos. Son mucho más tolerantes con superficies sin limpiar o sin preparar y tienen un perfil de curado mucho más favorable en términos de tiempo de trabajo abierto y velocidad de curado. Además, presentan igual o mejor afinidad para superficies metálicas y plásticas que tanto los epoxies como los poliuretanos. Sin embargo, algunos ma-

## ES 2 332 213 T3

teriales, en particular ciertos materiales compuestos, son difíciles de unir en la condición “como se recibe”. Ejemplos específicos incluyen ciertos revestimientos del gel, que están altamente reticulados y compuestos de poliéster inertes que forman la superficie “de muestra” o exterior de materiales compuestos de poliéster reforzado con fibra de vidrio (FPR) usados para fabricar barcos y otras estructuras expuestas a condiciones climatológicas exteriores.

Otros ejemplos son materiales compuestos de poliéster moldeado cerrado, que son materiales formados por procedimientos distintos de los procedimientos de moldeo abierto usados para producir estructuras de materiales compuestos de FPR. Ejemplos de procedimientos de moldeo cerrados y materiales son compuestos que se moldean en láminas (SMC), materiales compuestos moldeados por transferencia de resina (RTM) y materiales compuestos pultrusionados.

Las cuestiones esenciales con procedimientos y productos de moldeo cerrado son (1) estos procedimientos producen artículos de materiales compuestos de poliéster con emisión reducida de la exposición del trabajador al componente estireno en las resinas de poliéster y se sustituyen rápidamente los procedimientos de moldeo abierto, y (2) estos materiales se caracterizan generalmente por la resistencia al efecto solvente de los monómeros de metacrilato que suavizan o penetran normalmente en la superficie de unión antes del endurecimiento del adhesivo. Adicionalmente, muchos de estos materiales usan asistentes de procesamiento para proporcionar superficies lisas para pintar. Estos materiales pueden interferir también con el procedimiento de unión.

Se usan otros materiales para facilitar la liberación de los moldes usados para fabricar partes de ellos. Tales materiales se añaden a menudo directamente al compuesto de moldeo, en cuyo caso se refieren como agentes de desmoldeo “internos”. Otros materiales pueden rociarse en la superficie del molde antes del moldeo. Estos materiales se refieren como agentes de desmoldeo “externos”. Todos estos asistentes de procesamiento pueden interferir con la formación de uniones adhesivas fuertes.

Los problemas experimentados para unir estos materiales con los adhesivos basados en metacrilato de la técnica anterior, además de las etapas de procesamiento adicionales y no deseables requeridas para usarlos, incluyendo granallado, enarenamiento, limpieza e imprimación del disolvente, se describen en detalle en el documento de patente de EE.UU. 3.838.093, que se trata además en detalle a continuación.

Los adhesivos epoxi basados en resinas de DGEBA estándar (diglicidil éter de bisfenol-A), curadas con endurecedores basados en combinaciones de aminas, poliamidas y otros aditivos usados para transmitir propiedades específicas, se han usado eficazmente para unir algunos materiales compuestos moldeados cerrados. Sin embargo, estos adhesivos no se curan completamente a temperatura ambiente y generalmente requieren un post-curado térmico para desarrollar su máxima resistencia física.

Se han dirigido recientes desarrollos en la tecnología de adhesivos de poliuretano para mejorar la adhesión a estos materiales compuestos como se ha descrito, por ejemplo, en los documentos de patente de EE.UU. N° 5.340.901 y 5.548.056. Sin embargo, como con los adhesivos de epoxi, estos materiales requieren a menudo un post curado térmico. Incluso aunque los poliuretanos desarrollen al final su máxima resistencia física a temperatura ambiente, puede necesitarse tal post curado para cumplir los requerimientos de velocidad del procedimiento o para desarrollar la adhesión reproducible o segura, completa a la superficie del material compuesto, o ambos. En algunos casos, se usan iniciadores basados en disolventes para desarrollar la adhesión a temperatura ambiente, pero esto no es deseable por razones medioambientales y de salud.

Incluso otro problema con los adhesivos basados en epoxi y en poliuretano es su capacidad limitada para unirse a superficies de materiales compuestos moldeadas abiertas. Los artículos de materiales compuestos moldeados abiertos se fabrican usando una combinación de procedimientos de rociado y enrollamiento que combinan fibra de vidrio cortada y tejida con resinas laminadas de poliéster en moldes abiertos. Un molde en la forma del artículo se rocía primero con un gel o un revestimiento exterior de una resina pigmentada, altamente reticulada que crea una superficie “de muestra” o exterior brillante y lisa. La resina laminada y el vidrio se aplican después juntos en sucesivas aplicaciones hasta que se consigue el espesor deseado de la pieza. Se desea poder desmoldear el artículo moldeado tan rápidamente como sea posible y moverlo al área de montaje. En este punto, y durante varias horas después, la resina no se cura completamente y se refiere como tan “verde” como la etapa final de los procedimientos del proceso de polimerización. En esta etapa, la superficie de la resina expuesta o “cruda” es difícil o imposible de unir con adhesivos de poliuretano o epoxi convencionales.

Así, mientras que los epoxies y poliuretanos son a veces capaces de unir el revestimiento de gel o superficies de muestra de estas estructuras de la resina, en la mayor parte de los casos es necesario unir la superficie cruda a ella misma o a la superficie del revestimiento de gel. Los adhesivos de metacrilato han aumentado en popularidad y uso debido a su capacidad para unir las superficies de fibra de vidrio cruda, incluso en el estado verde. Sin embargo, ya que las mejoras y cambios se han hecho en la composición de los materiales del revestimiento de gel en los últimos años, la capacidad del metacrilato para unirlos, especialmente en la condición “como recibido” se ha vuelto menos previsible.

Una característica significativa de algunos de los más recientes acrílicos o metacrilatos es la elasticidad, tenacidad y flexibilidad que es mayor que la de los epoxies e incluso se acerca a la de los poliuretanos. Sin embargo, no todos los adhesivos de metacrilato presentan tal elasticidad, tenacidad y flexibilidad inicialmente y muchos de ellos fracasan a menudo en conservar estas propiedades por encima de un largo periodo de tiempo o cuando se calientan a tempe-

## ES 2 332 213 T3

raturas elevadas. Tal reducción en la elasticidad puede demostrarse comparando las propiedades tensión-deformación volumétricas de las películas preparadas a partir de composiciones que no se han expuesto a temperaturas elevadas con películas similares que se han sometido a exposiciones cortas o prolongadas a varias temperaturas. La pérdida de elasticidad que sucede tras una exposición corta a temperaturas elevadas puede ser el resultado de una continuación del procedimiento de curado o un procedimiento de "post curado". Se cree también que ciertos cambios físicos en la distribución de fase de los componentes vítreos y gomosos pueden suceder en la composición curada cuando se calienta a o por encima de su temperatura de transición vítrea o Tg. La pérdida de elasticidad que sucede tras una exposición prolongada a temperatura elevada puede ser también el resultado tanto de los procedimientos de post curado como físicos descritos anteriormente o de la degradación química debida a las reacciones oxidativas u otras inducidas térmicamente que afectan adversamente la estructura del polímero.

Las mejoras de este invento se dirigen principalmente hacia cambios que suceden como resultado del post curado o cambios físicos después de relativamente exposiciones cortas a temperaturas elevadas o exposiciones más largas a temperatura ambiente. La resistencia a procedimientos oxidantes u otros procedimientos de degradación térmica se somete a otros principios de formulación química bien conocidos para los expertos en la técnica.

Las manifestaciones prácticas de estos fenómenos incluyen la potencial pérdida de la capacidad de las uniones adhesivas para resistir las fuerzas de pelado o impacto debido al envejecimiento del montaje unido, o una reducción en la elasticidad o aumento en la dureza de la composición curada en la parte central de una sección transversal gruesa. Lo último se cree que sucede cuando el calor exotérmico generado por la composición polimerizante alcanza una temperatura a un nivel que se acerca o excede la Tg de la composición curada. Cualquiera que sea la causa de los cambios físicos que suceden durante o después de la fase de curado inicial del adhesivo, las características físicas y elásticas finales del adhesivo pueden predecirse generalmente por una exposición corta del material en cuestión a una temperatura elevada. Las exposiciones térmicas típicas para este objetivo son de 30 minutos a unas pocas horas a temperaturas en el intervalo de 70 grados centígrados a 100 grados centígrados.

Ya que el uso de los adhesivos aumenta en la fabricación de estructuras de materiales compuestos, los ingenieros de diseño son cada vez más conscientes de la necesidad de pronosticar de forma fidedigna las características físicas de los adhesivos, que se vuelven una parte integral de la estructura. A este respecto, los adhesivos se caracterizan generalmente por su resistencia a la tracción, módulo o rigidez y propiedades elásticas. En algunos casos, se desea un adhesivo más rígido para proporcionar un alto grado de capacidad de carga en la junta unida. En otros casos, puede necesitarse una junta más flexible o elástica para resistir el choque, vibración y cargas de fatiga. En las aplicaciones de ingeniería civil, tal como la construcción de puentes de carretera, puede desearse una unión algo más rígida. Sin embargo, es importante que el adhesivo tenga también un grado predecible de comportamiento elástico para resistir las tensiones de la unión que suceden como resultado del ciclo térmico y de la expansión diferencial resultante de los componentes unidos. También es necesario resistir la carga cíclica de la estructura impuesta por el tráfico de vehículos en el puente. En casos extremos, las cargas sísmicas en las estructuras de ingeniería civil exigen lo máximo en la tensión a la capacidad de fallo del adhesivo y de la junta resultante.

En la fabricación de barcos, por otra parte, se desean a menudo adhesivos más flexibles. Un ejemplo es la unión de largueros o revestimientos en la fabricación estructural del casco del barco. En esta aplicación, puede haber una combinación de cizallamiento severo, pelado y carga de choque de las uniones cuando el barco funciona a altas velocidades sobre agua peligrosa o picada. Los adhesivos flexibles pueden proporcionar juntas muy duraderas resistiendo el pelado y cargas de choque impuestas en la unión y enfriando la energía transferida a la junta ya que recibe la carga cíclica.

En todos estos casos, es imprescindible que el adhesivo sea capaz de conservar las características físicas, especialmente la capacidad de resistir el choque y las cargas de fatiga, durante la duración de la estructura. Además, es importante que se ajusten los componentes del adhesivo para proporcionar el grado deseado de rigidez y flexibilidad para una variedad de aplicaciones.

Otro aspecto del procedimiento de unión del adhesivo que debe considerarse en aplicaciones marinas y otras aplicaciones que requieren adhesivos a ser distribuidos sobre una gran área antes de cerrar la unión, está el tiempo de trabajo abierto del adhesivo.

Por ejemplo, se usan adhesivos de metacrilato para unir las grandes estructuras de barcos de fibra de vidrio que incluyen largueros, revestimientos, componentes de la cubierta y del casco el uno al otro. Ya que los barcos aumentan en tamaño hasta 10,67-12,19 m y más largos, las demandas en el tiempo abierto aumentan mucho. El tiempo abierto aumentado es necesario para permitir suficiente tiempo para aplicar todo el adhesivo requerido en una parte del montaje unido y para colocar después las partes en la configuración estructural final mientras que el adhesivo está todavía húmedo y es capaz de formar una buena unión. Tales procedimientos se vuelven más difíciles ya que las temperaturas aumentan hasta 90 grados y mayores. Los adhesivos de metacrilato típicos tienen tiempos abiertos o de trabajo de desde tres o menos hasta alrededor de treinta minutos. Cuando los tiempos abiertos se prolongan más allá de este tiempo, acercándose a una hora o más, usando técnicas de formulación convencionales, hay a menudo una disminución correspondiente en el estado final de la cura del adhesivo. Esto puede causar una disminución en la resistencia de la unión del adhesivo, tanto debido a que el adhesivo es suave como a que la calidad de la unión a la superficie es pobre. Las técnicas convencionales usadas para disminuir la reactividad del sistema polimerizante causan a menudo el grado o completitud de la polimerización a ser reducida, que puede perjudicar las propiedades físicas de la composición curada y causa olores residuales o persistentes de los materiales sin curar o incompletamente curados.

## ES 2 332 213 T3

Más recientemente, ha surgido un reto adicional a este respecto. Como se ha tratado con anticipación, hay dificultades bien conocidas en la unión de superficies de artículos moldeados por procedimientos de moldeo cerrado. Los desarrollos recientes han dado resultado incluso en retos mayores a este respecto. El moldeo por transferencia de resina (RTM) implica la inyección de una resina de poliéster líquida (o cualquier otra resina) en un molde cerrado que contiene un refuerzo de fibra de vidrio. La resina debe permanecer líquida mucho tiempo, suficiente para llenar completamente la cavidad del molde y humedecer completamente todo el refuerzo de fibra de vidrio. Después se debe curar rápidamente para permitir el desmoldeo de la parte en un corto periodo de tiempo.

Para conseguir tales propiedades, las resinas de RTM pueden necesitar ser formuladas con suficientes inhibidores de radicales libres para retrasar la cura. Después de que se cura la pieza, los inhibidores de radicales libres pueden estar todavía presentes en la composición curada. Además de los inhibidores, las composiciones de RTM pueden contener también agentes de desmoldeo internos (IMR) que pueden, por sí mismos o en combinación con los inhibidores residuales, interferir también en la formación de uniones adhesivas eficaces. Estos efectos pueden ser más pronunciados cuando los intentos se hacen para ampliar el tiempo abierto o de trabajo del adhesivo. Los adhesivos de metacrilato formulados convencionalmente con tiempos abiertos largos, contienen generalmente relativamente bajos niveles de iniciadores de peróxido y relativamente altos niveles de inhibidores de la polimerización para retrasar la reacción de curado. Como se ha observado anteriormente, esta combinación por sí misma reduce a menudo la eficacia de la reacción de curado. Si el sustrato a ser unido contiene también inhibidores y materiales de IRM, el efecto en el desarrollo de la unión del adhesivo puede ser muy perjudicial.

En muchos casos, el peróxido usado para curar adhesivos de metacrilato es peróxido de benzoilo, que es un sólido en polvo en su forma natural. Cuando se usa peróxido de benzoilo como un componente de la polimerización, se suministra a menudo como una pasta en un plastificante no reactivo o inerte. Un ejemplo de tal plastificante es ftalato de dibutilo. La pasta de peróxido de benzoilo se suministra a menudo con suficiente plastificante u otro material inerte como un vehículo, así puede mezclarse convenientemente con una resina adhesiva que contiene un monómero reactivo y una amina. Tras el mezclado, la amina se hace reaccionar con el peróxido de benzoilo para producir radicales libres que inician la polimerización de los monómeros reactivos y endurecen el adhesivo. Cuando está completa la polimerización, el plastificante sin reaccionar o inerte en la composición curada puede tener efectos perjudiciales en el adhesivo curado. Por ejemplo, puede interactuar con o emigrar a la superficie unida o extraer ciertos materiales de la superficie o material unido a la capa de adhesivo. En algunos casos, el plastificante puede extraer inhibidores o componentes de desmoldeo presentes en el sustrato unido hacia la interfase del adhesivo. En tales ejemplos, la resistencia de la unión puede disminuirse severamente como resultado de la interferencia con la polimerización en la interfase o de la interferencia física con el procedimiento de unión o ambas. Esto se cree que es una posible razón para uniones especialmente difíciles con los materiales de RTM más nuevos referenciados anterior y posteriormente. Cuanto más lenta sea la velocidad de curado del adhesivo, más tiempo hay disponible para que sucedan estos procedimientos perjudiciales.

Además de los plastificantes que se añaden a los peróxidos como vehículos para el catalizador, ciertos componentes catalíticos pueden contener ellos mismos componentes sin reaccionar o inertes que pueden dejar residuos no deseables en el adhesivo curado. En otros casos, el catalizador por sí mismo se convierte en un material residual no deseable ya que la reacción catalítica continúa. Los productos de condensación aldehído-amina populares usados en el así llamado sistema de cura "DHP" son ejemplos representativos.

Está claro de la discusión anterior que hay una necesidad de adhesivos que unirán segura y previsiblemente una amplia variedad de superficies de materiales compuestos en la condición recibida, rápidamente y sin la aplicación de calor para completar la cura o desarrollar la resistencia de la unión del adhesivo completa. También se desea para tales adhesivos unir otros materiales estructurales tales como metal, termoplásticos, madera, etc. Se desea además que tales adhesivos posean un alto y predecible grado de elasticidad y conserven su elasticidad cuando se exponen a temperaturas elevadas durante el procedimiento de curado o en servicio.

Los beneficios obtenidos a partir de las mejoras de este invento se aplican a aplicaciones de uniones de adhesivos estructurales. Sin embargo, las composiciones descritas en este contexto pueden ser útiles también en varias otras aplicaciones para las que se emplean resinas de epoxi, de poliuretano, de metacrilato y de poliéster. Una de tales aplicaciones son los revestimientos. Un ejemplo específico de un revestimiento es la superficie de conducción de las cubiertas de puentes, que incluyen cubiertas de puentes de materiales compuestos o FPR que pueden fabricarse y montarse usando adhesivos. Tales revestimientos se refieren a menudo como recubrimientos de las cubiertas de puentes.

Los puentes y las cubiertas de puentes de materiales compuestos o FPR se han desarrollado para sustituir estructuras tradicionales de hormigón y acero por varias razones, que incluyen su resistencia a oxidarse y desmoronarse en climas duros. Su peso ligero y alta resistencia relativos a las estructuras de acero y hormigón las hacen especialmente útiles para reconstruir estructuras de puentes deterioradas y envejecidas. Pueden usarse cubiertas de materiales compuestos para sustituir la cubierta de acero y hormigón existente de una estructura deteriorada sin sustituir la estructura entera. El peso ligero y las capacidades de carga superiores o equivalentes de la cubierta de material compuesto permiten soportar al puente las mismas cargas de tráfico como la estructura existente sin sustituir otros elementos deteriorados del soporte estructural del puente.

Los puentes reconstruidos, además de los puentes de recambio pueden instalarse más rápidamente con menos interrupción del tráfico que los puentes tradicionales. Sin embargo, un problema común con estas aplicaciones es la etapa final de sustitución del pavimento o superficie de conducción de la cubierta del puente.

## ES 2 332 213 T3

Los materiales de renovación del pavimento del puente existente se componen generalmente de hormigón modificado con látex de polímero o una composición de áridos que usa una resina epoxi o una resina de poliéster como un ligante para el árido y el adhesivo para asegurar la superficie a la cubierta del puente. Estos materiales se desarrollaron originalmente y se han usado para renovar el pavimento de cubiertas de puentes de asfalto u hormigón tradicionales. La aplicación de estos materiales a las cubiertas de puentes de materiales compuestos ha sido menos satisfactoria por varias razones, que incluyen un coeficiente mal emparejado de la expansión térmica relativa a la cubierta de material compuesto, insuficiente tenacidad y flexibilidad, pobre o mínima adhesión y complejidad en el mezclado y aplicación.

Los beneficios del presente invento para los adhesivos, a saber, elasticidad y tenacidad y la retención de la elasticidad y tenacidad, combinados con la capacidad para unir varias superficies, que incluyen materiales compuestos difíciles de unir, son útiles para sustituir también la superficie de conducción del puente. Su tenacidad, flexibilidad y resistencia al craqueo proporcionan también beneficios potenciales para revestimientos de recubrimientos para la restauración de las superficies de la cubierta del puente de asfalto y hormigón existentes. En este caso, el revestimiento puede funcionar tanto como una superficie de uso del tráfico, como un sellante para prevenir la intrusión de humedad, sal y otros elementos perjudiciales que pueden perjudicar la estructura del puente de metal y de hormigón debajo del pavimento. Para esta aplicación, es imprescindible que el revestimiento sea resistente al craqueo o a cualquier otra pérdida de integridad que permita a la humedad o a los agentes perjudiciales tales como compuestos químicos de descongelación, aceites o combustibles penetrar en el revestimiento. Tal penetración puede conducir eventualmente a la desunión del recubrimiento y/o al daño de los componentes estructurales de la cubierta del puente y las estructuras soporte.

La discusión y ejemplos que definen el presente invento hacen resaltar la unión del adhesivo y los beneficios de las propiedades físicas. Sin embargo, es importante señalar que los componentes de los materiales resinosos curados de los materiales de este invento, a saber poli(metacrilato de metilo), polímeros de nitrilo y elastómeros y polímeros clorinados y elastómeros individual y colectivamente son inherentemente resistentes a los elementos adversos anteriormente mencionados. Por otra parte, estos componentes pueden alterarse y ajustarse fácilmente en condiciones de cantidad y composición para optimizar sus propiedades físicas y químicas, adhesivas, todo dentro del alcance de este invento.

El documento de patente de EE.UU. N° 3.333.025 describe mejoras en las propiedades adhesivas de los adhesivos polimerizables basados en mezclas de monómero de metacrilato de metilo, monómero de estireno y policloropreno y opcionalmente una resina de poliéster insaturado.

El documento de patente de EE.UU. N° 3.838.093 describe problemas asociados con la unión de sustratos de poliéster reforzado con fibra de vidrio (FRP) con adhesivos, que incluyen los adhesivos de la patente 3.838.093. Describe además composiciones de imprimadores basados en componentes de poliol e isocianato como imprimadores, en las que los imprimadores requieren disolventes orgánicos volátiles para ser aplicados eficazmente. Describe además la necesidad de curar manteniéndolas a temperatura ambiente durante hasta 72 horas, o cociendo el sustrato imprimado en un horno a 93-138 grados C.

El documento de patente de EE.UU. N° 3.890.407 describe adhesivos de metacrilato con propiedades adhesivas que comprenden mezclas de polietileno clorosulfonado (CSPE) en un monómero de metacrilato de metilo (MMA). Entre las composiciones descritas están mezclas de CSPE Hypalon 20 e Hypalon 30 en MMA con otros aditivos para completar las formulaciones del adhesivo. Entre las mejoras citadas están la velocidad de cura aumentada, la adhesión a superficies sin limpiar o sin preparar y alta resistencia a la unión.

El documento de patente de EE.UU. N° 4.126.504 describe adhesivos basados en un monómero de metacrilato que contienen una variedad de polímeros, que incluyen policloropropeno, polietileno clorosulfonado y butadieno/acrilonitrilo. Se sugiere que pueden emplearse mezclas de tales polímeros, pero no cita o reivindica mezclas o combinaciones de polímeros específicas o sugiere o describe ventajas específicas obtenidas a través del uso de tales mezclas. En particular, no sugiere mezclas de polímeros de policloropreno o de polietileno clorinado con polímeros de butadieno-acrilonitrilo.

El documento de patente de EE.UU. N° 5.206.288 describe adhesivos de metacrilato basados en mezclas de varios elastómeros mezclados individualmente con un modificador de impacto de núcleo-carcasa. Estos adhesivos presentan un alto grado de tenacidad y flexibilidad, especialmente a bajas temperaturas. Los elastómeros de policloropreno y butadieno-acrilonitrilo se describen individualmente en combinación con los modificadores de impacto de núcleo-carcasa, pero no hay sugerencia para emplear mezclas de estos elastómeros en combinación con los modificadores de impacto.

El documento de patente de EE.UU. N° 5.859.160 describe en general una composición curable de radicales libres que incluye un compuesto aromático de vinilo y curable de radicales libres que es químicamente diferente al componente curable de radicales libres en el que el compuesto aromático de vinilo puede desacelerar la velocidad de cura de la composición de radicales libres. El documento de patente afirma que la desaceleración de la velocidad de cura sucede sin efectuar adversamente la terminación de la cura y las propiedades de la composición curable después de que se ha curado. Se cita el uso del invento para formular composiciones adhesivas, pero no se ofrecen ejemplos de uniones de adhesivos en los ejemplos citados.

Esta técnica para modificar el comportamiento del curado de las composiciones de metacrilato se describe también en el documento de patente de EE.UU. N° 5.656.345.

Mientras que estas descripciones ilustran en realidad el efecto retardante de los aditivos descritos, no ilustran claramente que el estado de la cura o la capacidad para unir materiales compuestos difíciles de unir o materiales que inhiben la cura, no se afecta por el aditivo.

5 El documento de patente de EE.UU. N° 6.291.593 describe composiciones adhesivas de metacrilato que incluyen un aditivo retardante para prolongar el tiempo abierto y/o reducir la temperatura exotérmica del pico tras el curado. Ciertos ejemplos citados en la descripción contienen mezclas de polímeros clorinados y polímeros de nitrilo. De nuevo, como en los dos ejemplos citados inmediatamente antes, no hay una descripción o referencia específica a los beneficios que deberían conseguirse en términos de tenacidad o elasticidad, retención de la tenacidad o elasticidad después del  
10 envejecimiento por calor u otras exposiciones o de la capacidad única para unir superficies de sustratos difíciles. Los ejemplos citados son simplemente ilustrativos de composiciones en las que las pueden usarse las mejoras citadas para tener ventaja sin diferenciarlos de cualquiera de los otros ejemplos que no contienen la combinación de un polímero clorinado y un polímero de nitrilo.

15 El efecto de los aditivos retardantes se ilustra en cambios en el tiempo fijado, tiempo abierto, tiempo exotérmico y temperatura máxima exotérmica del adhesivo de curado. Se describen los resultados de la unión del adhesivo para el acero y aluminio, pero no hay descripciones de la resistencia de la unión del adhesivo o mejora en la resistencia de la unión del adhesivo en una variedad de materiales difíciles de unir a través del uso de aditivos retardantes citados en las composiciones mejoradas o en las combinaciones de polímeros usadas en los ejemplos ilustrativos.

20 El documento de patente de EE.UU. N° 4.009.150 describe composiciones polimerizables, de radicales libres, a intervalos, que emplean peróxidos, metales, agentes quelantes y agentes reductores. Mientras se describe un adhesivo para unir madera como una aplicación para las composiciones, ninguna de las composiciones descritas se sugieren para unir estructuras grandes hechas de materiales compuestos, materiales compuestos difíciles de unir u otros materiales,  
25 que incluyen materiales retardantes de la cura, con tiempos abiertos largos y libertad de los efectos negativos de los materiales retardantes de la cura en la calidad de la unión.

Ninguno de los documentos de patente anteriormente referenciados hacen ninguna diferenciación entre varios sistemas catalíticos usados o componentes de los mismos, especialmente componentes no reactivos, inertes, con respecto a la capacidad de las composiciones adhesivas citadas para formar uniones eficaces en materiales difíciles de unir.  
30

Se ha descubierto ahora que pueden conseguirse características adhesivas altamente beneficiosas y únicas mezclando polímeros clorinados tales como policloropreno, polietileno clorinado y polietileno clorosulfonado con monómeros de butadieno-acrilonitrilo y metacrilato y catalizadores de radicales libres para formar adhesivos de metacrilato polimerizable. Tales adhesivos manifiestan una excelente adhesión para unir superficies de materiales compuestos difíciles de unir, sin la necesidad de ampliar la preparación de la superficie. Por otra parte, los adhesivos presentan un alto grado de elasticidad y conservan esta elasticidad tras la exposición al calor.  
35

Además de los polímeros de nitrilo, pueden usarse también otros polímeros que contienen nitrógeno u oligómeros tales como poliuretanos, poliamidas o poliimididas para tener ventaja en este invento.  
40

Los documentos de patentes EP-A-0 487 058 y EP-A-0 376 350 describen composiciones adhesivas acrílicas que incluyen polietileno clorosulfonado.

#### 45 **Exposición del invento**

Los adhesivos del invento abarcan una combinación de 1 a 50 por ciento en peso, preferentemente de 2 por ciento a 40 por ciento en peso, lo más preferentemente de 5 por ciento a 30 por ciento en peso de un polímero clorinado, preferentemente un polímero elastómero clorinado, 0,5 por ciento a alrededor de 45 por ciento, preferentemente de  
50 0,5 por ciento a 25 por ciento y lo más preferentemente 0,5 por ciento a 20 por ciento en peso de un elastómero que contiene nitrógeno, un copolímero de acrilonitrilo termoplástico o mezclas de los mismos y 25 por ciento a alrededor de 90 por ciento en peso de un monómero de acrilato de alquilo o metacrilato, preferentemente un monómero de acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> o de metacrilato, proporcionó que el polímero clorinado no es polietileno clorosulfonado.

55 En una realización preferida adicional, los adhesivos del invento abarcan una combinación de 1 por ciento a alrededor de 50 por ciento, preferentemente de 5 por ciento a 40 por ciento, de un polímero elastómero clorinado, 0,5 por ciento a 45 por ciento, preferentemente de 0,5 por ciento a 25 por ciento de un elastómero que contiene nitrógeno, de 0,01 a 30 por ciento, preferentemente de 0,01 a 15 por ciento de un modificador de impacto de núcleo-carcasa en combinación con un monómero de metacrilato o una mezcla de monómeros de metacrilato, proporcionó que el  
60 polímero clorinado no es polietileno clorosulfonado. Los monómeros preferidos son monómeros de acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> o de metacrilato que constituyen de 25 por ciento a 90 por ciento en peso, preferentemente de 40 por ciento a 85 por ciento en peso y lo más preferentemente, de 50 por ciento a 75 por ciento en peso de la composición. El monómero más preferido es un monómero de metacrilato de metilo. Los monómeros útiles adicionales son monómeros de metacrilato de alquilo C<sub>6</sub> o mayores que pueden constituir de 0,01 a 20 por ciento y preferentemente de 0,01 a 10 por  
65 ciento de la composición. Las composiciones pueden contener también de 0 a 15 por ciento, preferentemente de 0,01 a 15 por ciento de un monómero ácido orgánico polimerizable. Las composiciones se curan con un sistema catalítico que genera radicales libres.

## ES 2 332 213 T3

Los monómeros preferidos del invento son monómeros de metacrilato de alquilo, pero también pueden usarse otros monómeros tales como, por ejemplo, monómeros de acrilato para tener ventaja en las composiciones. Del mismo modo, pueden usarse monómeros de metacrilato y acrilato distintos de metacrilatos de alquilo en proporciones variables para transmitir propiedades específicas, como pueden ser otros monómeros de vinilo polimerizables, compatibles que incluyen estireno y monómeros obtenidos a partir del estireno.

Como alternativas a los polímeros y elastómeros de nitrilo, pueden usarse otros polímeros y oligómeros que contienen nitrógeno para tener ventaja en este invento en las mismas proporciones especificadas anteriormente para los polímeros y elastómeros de nitrilo. Los ejemplos incluyen poliuretanos termoplásticos solubles, oligómeros de poliuretano funcionales de metacrilato y acrilato, poliamidas y poliimididas. Hay muy pocas limitaciones en la naturaleza exacta de los polímeros, elastómeros y oligómeros que contienen nitrógeno, distintos de los que son al menos parcialmente solubles en la mezcla de monómeros de metacrilato y acrilato y son compatibles con los otros componentes de la composición.

Incluso en una realización adicional de este invento, se seleccionan componentes catalíticos específicos para efectuar uniones fuertes en materiales compuestos moldeados cerrados, particularmente difíciles de unir, tales como materiales moldeados por transferencia de resina (RTM) que incorporan cantidades altamente eficaces de inhibidores de la polimerización, aditivos de bajo perfil y/o agentes de desmoldeo internos o externos para facilitar su procesamiento. A este respecto, el sistema catalítico más preferido abarca de 0,05 a 5 por ciento de un catalizador de radicales libres de peróxido o hidroperóxido, de 0,05 a 5 por ciento de una amina u otro agente reductor soluble orgánico, de 1 parte por millón a 5 por ciento de un compuesto metálico u organometálico y 0,01 por ciento a 5 por ciento de un agente quelante, en el que el componente peróxido o hidroperóxido se añade a la composición adhesiva antes de la unión como parte de un sistema en dos partes para causar la polimerización, y el componente que contiene peróxido o hidroperóxido contiene un nivel suficientemente bajo de un vehículo líquido orgánico inerte tal que añade menos que 5 por ciento de un plastificante líquido orgánico no reactivo u otro líquido orgánico a la composición adhesiva mezclada en conjunto.

Las composiciones adhesivas de los inventos se caracterizan por su capacidad para unir una variedad de materiales compuestos, que incluyen materiales compuestos con cierta dificultad de unir o sin preparación de la superficie antes de la unión, además de una variedad de otros materiales solos o en combinación. Los adhesivos se caracterizan además por su alto grado de elasticidad y su capacidad para conservar su comportamiento elástico después de la exposición a temperaturas elevadas o envejecimiento a largo plazo bajo condiciones ambientales.

El invento se define además por las reivindicaciones dependientes 7-14.

### 35 Descripción detallada del invento

La característica esencial de este invento es el uso de una combinación de un polímero clorinado, preferentemente un polímero elastomérico clorinado y un copolímero de acrilonitrilo con butadieno o isopreno o una combinación de butadieno e isopreno como el componente elastomérico de un adhesivo basado en metacrilato, proporcionó que el polímero clorinado no es polietileno clorosulfonado.

Los polímeros elastómeros clorinados preferidos de este invento son policloropreno, polietileno clorinado, otros polímeros de hidrocarburo clorinados, caucho clorinado y polímeros de epiclohidrina. Ejemplos de polímeros de polietileno clorosulfonados anteriormente mencionados son Hypalon 20, Hypalon 30, Hypalon 40 e Hypalon 48. Ejemplos de polímeros de polietileno clorinado preferidos son Tyrin 3615, Tyrin 4211 y Tyrin 4215. Ejemplos de polímeros de policloropreno preferidos son Neopreno AD-5, AD-10 y otros grados adhesivos y no adhesivos de polímeros de policloropreno. Todos estos polímeros clorinados preferidos están disponibles de DuPont Dow Elastomers entre otros fabricantes comerciales.

Pueden también emplearse polímeros clorinados tal como poli(cloruro de vinilo) (PVC) o copolímeros de cloruro de vinilo tal como copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo. El poli(cloruro de vinilo) sin modificar no es fácilmente soluble en los monómeros de metacrilato de este invento, pero puede dispersarse bajo condiciones de alto cizallamiento. Los copolímeros, por otra parte, son fácilmente solubles. Otro método útil de incorporación de polímeros de poli(cloruro de vinilo) es la adición de mezclas de elastómero de nitrilo/PVC. Tales mezclas, que contienen típicamente de 20 por ciento a 80 por ciento, y preferentemente de 30 por ciento a 70 por ciento de elastómero de nitrilo, se venden por Zeon Chemicals bajo la marca registrada Nipol. Ejemplos específicos son Nipol P-70, una mezcla de nitrilo-PVC 70/30 y Nipol 503 F1, una mezcla 50/50.

Los polímeros elastómeros de nitrilo del invento inmediato son polímeros de butadieno-acrilonitrilo o butadieno-isopreno-acrilonitrilo con un contenido de acrilonitrilo de 15 a 50 por ciento, preferentemente de 18 a 45 por ciento. El resto de la cadena principal del polímero de nitrilo es típicamente butadieno o una combinación de butadieno e isopreno. Las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los polímeros están en el intervalo de -50 a 0 grados C y preferentemente de -40 grados C a -10 grados C. Ejemplos de tales polímeros incluyen polímeros disponibles de Zeon Corporation, tales como Nipol 401 LL, Nipol DN 1201, Nipol 1401 LG, Nipol 1472 y Nipol DN 4555.

Ciertos copolímeros de acrilonitrilo modificado con caucho, que incluyen una disolución de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o resinas de grado moldeo son también componentes útiles de este invento, pero son normalmente los más eficaces cuando se usan en combinación con elastó-

## ES 2 332 213 T3

meros de butadieno-acrilonitrilo o butadieno-isporeno-acrilonitrilo. Las resinas de grado moldeo o de grado disolución que son útiles junto con los elastómeros de nitrilo y clorinados de este invento, contienen típicamente de 5 a 50 por ciento, preferentemente de 5 a 30 por ciento de butadieno, comprendiendo el resto del polímero principalmente estireno y acrilonitrilo, o estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo. Pueden emplearse también otros monómeros estirénicos o de vinilo. Se describe el intervalo de las composiciones de los polímeros y una descripción de varios procedimientos usados para prepararlos en el documento de patente de EE.UU. N° 4.233.418.

Una resina de ABS útil es Blendex ADG-21 suministrada por General Electric. Es una resina de grado disolución vendida por el fabricante de cementos disolventes para tuberías de ABS. Contiene 35,5 por ciento de acrilonitrilo, 7,5 por ciento de butadieno y 60 por ciento de estireno. Una resina de MABS útil Terlux 2812 TR de BASF, un grado especialmente claro vendida para aplicaciones de moldeo que requieren un alto grado de claridad y conservación de las propiedades físicas. Tiene una densidad de 1,08 g/cc, resistencia a la tracción de 41,92 MPa y módulo de tracción de 1.947,40 MPa. Es evidente del intervalo de los polímeros de ABS y MABS que son útiles en este invento que estos ejemplos no deberían ser limitantes. Por ejemplo, la disolución de ABS y MABS y las resinas de grado moldeo contienen típicamente una parte importante de copolímero de (SAN) copolímero de estireno acrilonitrilo y así, el copolímero de SAN también es un componente eficaz.

Cuando se usan, estos polímeros se incorporan en cantidades de 0 a 20 por ciento, preferentemente de 2 a 15 por ciento de la composición adhesiva.

Pueden usarse otros polímeros que contienen nitrógeno, elastómeros y oligómeros en lugar de los polímeros de nitrilo preferidos en este invento, en las mismas proporciones. Los requerimientos y limitaciones principales con respecto a la composición y propiedades del polímero que contiene nitrógeno es que es al menos parcialmente soluble en el monómero o mezcla de monómeros usados para formular el adhesivo, y que es compatible con los otros componentes de la composición.

Los polímeros que contienen nitrógeno más preferidos son poliuretanos termoplásticos solubles, tal como ESTANE® 5703, vendido por Noveon. Otros poliuretanos preferidos incluyen elastómeros de uretano millable tal como Adiprene CM vendido por Witco Corporation.

Los oligómeros de poliuretano preferidos incluyen poliuretanos metacrilados o acrilados tal como CN 1963 vendido por Sartomer Company. Los polímeros de poliamida preferidos son resinas termoplásticas solubles vendidas por Arizona Chemical Company bajo la marca registrada UNI-REZ®.

Pueden usarse otros materiales poliméricos para tener ventaja en las composiciones de este invento. Por ejemplo, pueden usarse modificadores de impacto de núcleo-carcasa para transmitir características reológicas no decrecientes deseables y pueden también transmitir otras características de las propiedades mecánicas o adhesivas deseables. Ejemplos de tales polímeros son MABS, ABS, o modificadores de impacto del polímero de MBS del tipo núcleo-carcasa. El polímero de MBS es similar a los descritos en el documento de patente de EE.UU. N° 4.304.709. Los polímeros de MBS se hacen generalmente polimerizando un monómero de metacrilato de metilo y estireno en presencia de polibutadieno o un caucho de copolímero de polibutadieno.

Los modificadores de impacto de ABS y MABS se hacen por un procedimiento similar en el que el monómero de metacrilato de metilo se sustituye por acrilonitrilo o una combinación de monómeros de acrilonitrilo y metacrilato de metilo, respectivamente. Estos polímeros se describen en el documento de patente de EE.UU. N° 4.513.108. Un ejemplo de un modificador de impacto de ABS es Blendex 338 producido por General Electric Company.

Otra característica opcional de este invento es el uso de una composición de monómeros de acrilato o metacrilato mezclados. Mientras que el componente principal de los monómeros será metacrilato de metilo o etilo u otros acrilatos o metacrilatos con cinco o menos átomos de carbono en la parte de alcohol, estos monómeros pueden combinarse con monómeros encadenados más largos tales como C<sub>6</sub> y acrilatos o metacrilatos más grandes. Los acrilatos y metacrilatos de cadena más larga más preferidos son metacrilatos de dodecilo (C<sub>12</sub>, también conocido como laurilo) y estearilo, pueden basarse en alcoholes alifáticos lineales. Otros monómeros preferidos de este grupo son n-hexilo, n-octilo, n-decilo, octadecilo y otros monómeros similares con un grupo de alcohol alifático de hasta 24 átomos de carbono. Las cantidades relativas de los monómeros de acrilato o metacrilato de cadena corta o cadena larga que se usan en las composiciones dependen del uso final en particular.

Los monómeros de metacrilato de cadena más larga aumentan generalmente la flexibilidad y tenacidad de la composición adhesiva curada. Pueden también afectar las características adhesivas de la composición aumentando o disminuyendo la afinidad de la composición adhesiva con respecto a un sustrato o grupo de sustratos particulares. En general, niveles más altos de metacrilato de metilo proporcionan módulos y rigidez más altos y tenacidad y flexibilidad reducidas. La cantidad de monómero de cadena más larga se selecciona para conseguir el nivel deseado de flexibilidad y tenacidad, sin reducir excesivamente la rigidez y el módulo. Del mismo modo, la cantidad de monómero de metacrilato de cadena más larga se selecciona de tal manera como para conseguir las características de adhesión deseadas sin afectar excesiva ni negativamente otras características adhesivas deseables.

Otra función del monómero de metacrilato o acrílico de cadena larga es prolongar el tiempo abierto del adhesivo reduciendo la volatilidad de la mezcla de monómeros. Para prolongar adicionalmente el tiempo abierto, pueden añ-

## ES 2 332 213 T3

dirse ceras naturales o sintéticas en cantidades en el intervalo de 0,1 a 2 por ciento o más. La adición de tales ceras prolonga además el tiempo abierto, actuando como una barrera para reducir la velocidad de evaporación del monómero desde la superficie de la capa adhesiva húmeda.

5 Los monómeros preferidos del invento son monómeros de metacrilato de alquilo. Sin embargo, también pueden usarse monómeros de acrilato para tener ventaja en las composiciones. Del mismo modo, pueden usarse monómeros de metacrilato o acrilato distintos de los de metacrilato de alquilo en proporciones variables para transmitir propiedades específicas. Ejemplos de otros monómeros útiles son monómeros sustituidos con hidroxilo tales como metacrilato y acrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo, acrilato y metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de metoxietilo. Pueden usarse también monómeros y oligómeros con reticulación difuncional, que incluyen los obtenidos a partir de cadenas principales de epoxi y poliuretano para tener ventaja en las composiciones. La selección general de los monómeros y oligómeros disponibles es bien conocida por los expertos en la técnica y se examina en el documento de patente de EE.UU. N° 5.935.711.

15 Cuando se usan, los monómeros, distintos de los acrilatos y metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, se añaden en cantidades en el intervalo de 1 a 15 por ciento de la composición del polímero y monómero, preferentemente de 2 a 10 por ciento.

20 Para fomentar adicionalmente la adhesión, especialmente a metales, se prefiere la presencia de un ácido polimerizable tal como el ácido metacrílico, en cantidades en el intervalo de 1 a 15 por ciento basado en la composición total. Otros ácidos polimerizables útiles son ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico y otros ácidos insaturados copolimerizables de este tipo que son bien conocidos por los expertos en la técnica.

25 Para controlar la viscosidad del adhesivo, pueden añadirse varios agentes de control de la viscosidad tales como organoarcilla, sílice pirógena o similares en cantidades en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento basado en el peso del sistema. Pueden añadirse cargas adicionales en cantidades significativamente más grandes para reducir el coste del adhesivo o para modificar ciertas propiedades físicas tales como las características exotérmicas y de contracción. En este caso, la cantidad de la carga o extendedor se consideraría separadamente como un aditivo para el polímero base y la composición del monómero como se ha descrito anteriormente.

30 Pueden añadirse cargas o extendedores de partículas comunes tales como arcilla, talco, carbonato cálcico, sílice y trihidrato de alúmina en cantidades hasta 50 por ciento o más de la composición en peso para conseguir aplicaciones económicas o características de la unión específicas. Pueden usarse microesferas o microglobos orgánicos o inorgánicos para reducir la densidad y coste de los adhesivos, además de mejorar sus características de lijado o acabado cuando se usan como materiales de reparación tales como productos de reparación de carrocerías de coches.

35 Puede elegirse cualquier número de catalizadores bien conocidos y disponibles para causar la polimerización y curado de las composiciones del invento inmediato. Los términos usados para describir varios componentes del sistema de curado (catalizadores, iniciadores, activadores, promotores) se usan a menudo intercambiando los dos, y así la terminología usada a continuación puede diferenciarse de otras descripciones usadas en la técnica.

40 Generalmente, el catalizador elegido es un catalizador que genera radicales libres. Ejemplos de estos catalizadores son peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dicumilo, acetato de peróxido de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario y azodiisobutironitrilo de butilo diterciario. Se usan estos catalizadores que producen radicales libres en cantidades de 0,01 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición adhesiva. Preferentemente, se usarán catalizadores en una cantidad de alrededor de 0,05 a alrededor de 5 por ciento en peso.

45 Otros componentes que fomentan o aumentan la reactividad de los catalizadores son iniciadores o activadores y promotores. Los iniciadores o activadores se añaden en una cantidad de hasta 15 por ciento en peso basado en el peso del adhesivo. Las cantidades preferidas son 0,01 a 5 por ciento. Los iniciadores y activadores, cuyos términos se usan a menudo intercambiando los dos, incluyen productos de reacción de aminas terciarias y aldehído-amina. Las aminas terciarias útiles incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietiltoluidina y N,N-bis(2-hidroxietil) toluidina.

50 Los productos de reacción de aldehído-amina incluyen tales composiciones como derivados de butiraldehído-anilina y butiraldehído-butilamina cuyo ingrediente activo es dihidropiridina (DHP) formada a partir de la condensación de tres moles de aldehído con un mol de amina. Más recientemente, están disponibles las versiones enriquecidas con DHP de estas composiciones. Uno de tales materiales es Reillcat ASY-2, disponible de Reilly Industries, Inc. Este sistema catalítico o iniciador se usa más a menudo en combinación con un compuesto de cloruro de sulfonilo y un hidroperóxido como se describe en los documentos de patentes de EE.UU. 3.890.407 y 4.182.644.

60 Las composiciones que utilizan polietileno clorosulfonado (véanse los ejemplos comparativos), un hidroperóxido tal como hidroperóxido de cumeno, y DHP como el sistema catalítico/iniciador se mezclan generalmente y se aplican de una de dos maneras. Una es incluir el polietileno clorinado e hidroperóxido junto con todos los otros componentes del adhesivo en una composición polímero en monómero sencilla. El DHP puede aplicarse a las superficies de unión por cepillado, enrollamiento o pulverización, que era el método preferido descrito en la patente 3.890.407 anteriormente referenciada. El método de uso comercial actual más popular es formular un adhesivo con una relación de mezcla 1:1, en el que el polietileno clorosulfonado e hidroperóxido se incluyen en una disolución polímero en monómero (el adhesivo) y se añade el DHP a otra disolución polímero en monómero formulada (el activador). Las composiciones

## ES 2 332 213 T3

descritas en los ejemplos pueden utilizarse de cualquier manera, pero por comodidad se muestran como mezclas de disoluciones sencillas para identificar las proporciones de los componentes de la formulación.

5 Un promotor es una sal orgánica de un metal de transición, tales como naftenato de cobalto, níquel, manganeso o hierro, octoato de cobre, acetilacetonato de cobre, hexoato de hierro o propionato de hierro. Los promotores se usan para aumentar la velocidad de cura. Se usan promotores, cuyo efecto varía mucho de sistema a sistema en cantidades hasta 1-2 por ciento en peso, preferentemente 1 parte por millón a 0,5 por ciento en peso. Las cantidades más preferidas son de 0,01 a 0,5 por ciento en peso.

10 Los sistemas que generan radicales libres más preferidos son (1) una amina terciaria que se hace reaccionar con peróxido de benzoilo u otro peróxido o (2) un derivado de DHP en combinación con un compuesto de cloruro de sulfonilo y un hidroperóxido para inducir el curado de los radicales libres a temperatura ambiente.

15 En algunas aplicaciones de este invento, hay muchas necesidades específicas en relación a los componentes del sistema de curado. Estas necesidades se refieren a la presencia o ausencia de ciertos componentes inertes o no reactivos en el sistema catalítico, y la preferencia resultante para los componentes del agente de curado específico. La necesidad de la selección de los componentes del agente de curado específico surge cuando la resina a partir de la que las partes a ser unidas se moldean, contienen materiales aditivos o combinaciones de materiales aditivos que las hacen especialmente difíciles de unir con metacrilato u otras composiciones de curado de radicales libres tal como masillas de unión de poliéster. Tales aditivos están presentes en las composiciones de moldeo para llevar a cabo las características de procesamiento y/o propiedades superficiales de las resinas. Lo más recientemente, se ha encontrado que estos aditivos aumentan el uso en las resinas de moldeo por transferencia de resina (RTM) usadas en la fabricación de componentes estructurales de barcos y otros artículos moldeados en la industria del transporte además de otros segmentos de la industria.

25 Un grupo de tales aditivos son los aditivos de bajo perfil que se usan para proporcionar un acabado de alta calidad, liso o "Clase A". Ejemplos de tales materiales son los termoplásticos, tales como materiales basados en poliolefinas, poliésteres y acetato de vinilo. Tales aditivos patentados, que pueden comprender menos de 5 por ciento a más de 20 por ciento de la composición de la resina se incluyen generalmente en la resina base que se suministra a la molduradora. Un ejemplo de tal resina es la resina de poliéster de bajo perfil R580-CPC-17 suministrada por AOC Resins.

30 Un segundo grupo de aditivos o asistentes de procesamiento que pueden interferir con la unión de las partes moldeadas consiste en agentes de desmoldeo que pueden añadirse tanto a la resina como pulverizarse en la superficie del molde antes del moldeo. Puede usarse una amplia variedad de materiales para este objetivo, que incluyen ceras naturales y sintéticas, polímeros o fluidos de silicona, materiales fluorocarbonados y cualquier número de materiales hidrocarbonados. Cuando se añade el agente de desmoldeo a la resina, se refiere como un agente de desmoldeo interno (IMR). Cuando se aplica a la superficie del molde, se refiere como un agente de desmoldeo externo (EMR).

40 Los agentes de desmoldeo externos pueden ser de naturaleza temporal, semi-permanente o permanente, dependiendo del grado al que permanecen unidos a la superficie del molde (a través de procedimientos de tratamiento por calor o curado) ya que se opone a la transferencia a la superficie de la parte durante el procedimiento de moldeo. En general, con respecto a interferir con el procedimiento de unión, los agentes de desmoldeo internos y temporales o externos semi-permanentes presentan la dificultad más grande. Como se espera, el agente de desmoldeo externo más libre se aplica al molde y cuanto más temporal es su naturaleza más interfiere con el procedimiento de unión.

45 Los agentes de desmoldeo internos pueden estar presentes en las resinas de RTM en cantidades variables, dependiendo de su efectividad, compatibilidad con la resina base y otros factores. En general, los agentes internos estarán presentes a niveles de desde 0,2 por ciento hasta 2 por ciento de la resina base.

50 Recientemente, un grupo de agentes de desmoldeo basados en hidrocarburos han ganado popularidad con los procesadores de RTM. Entre los productos de este tipo disponibles comercialmente están el agente de desmoldeo externo Chemlease MR-90 y el agente de desmoldeo interno Chemlease IM-02.

55 Un tercer grupo de aditivos usados en las resinas de moldeo de RTM que pueden interferir con el procedimiento de unión es un amplio rango de inhibidores o retardadores de la polimerización o mezclas de inhibidores y/o retardadores que pueden añadirse a la resina para retrasar su cura hasta que se carga la cavidad del molde cerrado entero. Los inhibidores o retardadores que son eficaces a este respecto son generalmente los mismos que los usados para estabilizar las composiciones de metacrilato del invento inmediato, además de los de la técnica anterior y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Incluyen, pero no se limitan a, fenoles y fenoles sustituidos, quinonas y quinonas sustituidas, ciertas aminas aromáticas y compuestos nitrosados y nitrocompuestos. La efectividad de estos materiales puede variar ampliamente dependiendo de su estructura molecular específica y de la presencia de otros materiales en la composición, pero estarán presentes generalmente en una cantidad de varias partes por millón para los elementos más eficaces del grupo hasta 1 por ciento de la composición de la resina en los elementos menos eficaces del grupo, que incluyen estructuras de alto peso molecular o altamente impedidas.

65 En un primer ejemplo de tal aplicación, se usa el sustrato en cuestión por un fabricante principal de vehículos de recreo. Las piezas de la muestra se cortaron de las partes moldeadas usando el agente de desmoldeo externo Chemlease 41-90. Después de un ensayo exhaustivo de los adhesivos de la técnica anterior, que incluyen metacrilatos inventivos de este invento y de la técnica anterior que usan sistemas activadores con una relación de mezcla 10:1 típica, se

## ES 2 332 213 T3

encontró que el sustrato podría unirse con éxito solo en una relación de mezcla de 10:1 cuando el sustrato se corrió o trató con un disolvente agresivo o un disolvente agresivo que contiene un imprimador. Sin embargo, cuando se curó el adhesivo con un concentrado de peróxido, es decir, una pasta de BPO al 50% que contiene un plastificante no dilutivo, el sustrato podría unirse sin ninguna preparación de la superficie.

En un segundo ejemplo, se usa el sustrato en cuestión por un fabricante principal de barcos de recreo. La resina base es una resina de poliéster de bajo perfil R580-CPC-17 para RTM y procedimientos de moldeo líquido. Las piezas de la muestra se cortaron de partes moldeadas con un agente de desmoldeo interno Chemlease IM-02. Se realizaron ensayos exhaustivos similares con adhesivos del invento y de la técnica anterior que usan plastificantes dilutivos que contienen activadores 10:1 típicos sin éxito. En este caso, el adhesivo necesitó un tiempo de trabajo abierto de al menos 20 minutos. Hubo un éxito limitado al unir el sustrato con adhesivos que tienen tiempos de trabajo abiertos de menos de 10 minutos, pero cuando se ensayaron adhesivos con tiempos de trabajo abiertos de 20 minutos y más largos, se obtuvieron enlaces no satisfactorios incluso cuando la superficie se erosionó fuertemente. Era evidente que cualquier agente era responsable de que se distribuyera el comportamiento adhesivo pobre a través del volumen del material.

El enlace exitoso con tiempos de trabajo abiertos de 20 minutos o más largos era solo posible cuando las composiciones adhesivas no contenían plastificantes dilutivos adicionales como parte del componente activador. En general, se ha encontrado que cuando se usa peróxido de benzoilo como la parte de peróxido del sistema catalítico, lo más preferible es añadirlo al adhesivo en forma de polvo o como una pasta concentrada en un plastificante, preferentemente en una concentración mayor que 40 por ciento.

Mientras que hay varias maneras para conseguir mezclar y curar las composiciones adhesivas sin incluir añadir plastificantes dilutivos u otros líquidos en la parte activadora del adhesivo, se ha encontrado que las siguientes combinaciones de componentes catalíticos son las más útiles. Cuando el adhesivo es para ser pre-ensasado y aplicado como un sistema de dos componentes a ser mezclados justo antes del procedimiento de unión del adhesivo, los componentes del sistema catalítico se distribuirán preferentemente entre las dos partes (es decir, Parte A y Parte B) del adhesivo de tal manera que su compatibilidad mutua proporciona la mayor estabilidad de almacenamiento posible. Por ejemplo, ciertas aminas y peróxidos necesitarían generalmente ser separados en las disoluciones de metacrilato, en el caso de aminas aromáticas y peróxidos de acilo; en otros casos pueden ser compatibles, como en el caso de ciertas combinaciones de hidroperóxidos y aminas aromáticas que pueden estabilizarse en disoluciones de monómero de metacrilato por la presencia de inhibidores fenólicos y oxígeno.

El peróxido de benzoilo es generalmente no estable durante largos periodos en mezclas de adhesivos de metacrilato, así, si es para usarse sin diluirlo en un plastificante inerte para un mezclado conveniente, la estabilidad de almacenamiento de la disolución de metacrilato que lo contiene será limitada.

Los otros componentes de los sistemas catalíticos usados, tales como restos de cloruro de sulfonilo usado como moléculas de bajo peso molecular, compuestos organometálicos y agentes quelantes tal como 2,4-pentanodiona tendrán una reactividad y características de compatibilidad específicas en los componentes adhesivos del reactivo que son bien conocidas por los expertos en la técnica y que deben considerarse en la formulación de los sistemas adhesivos específicos.

Mientras que puede usarse cualquier variedad de combinaciones de peróxidos, amina, promotores, co-promotores y otros aditivos para realizar este aspecto de este invento, la combinación más práctica y preferida comprende:

1. De 0,001 a 10 por ciento, preferentemente de 0,05 por ciento a 5 por ciento y lo más preferentemente de 0,1 por ciento a 3 por ciento de un catalizador de radicales libres de hidroperóxido o iniciador que incluyen, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxido de butilo terciario o mezclas de estos materiales, que incluyen opcionalmente un catalizador secundario o iniciador que incluye, pero no se limita a peróxido de acilo tal como perbenzoato de t-butilo;

2. De 0,01 a 5 por ciento, preferentemente de 0,05 a 2 por ciento, y lo más preferentemente de 0,1 a 1 por ciento de una amina aromática terciaria que incluye N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina y otros elementos de este grupo bien conocidos y disponibles comercialmente; o un derivado de dihidropiridina (DHP) tal como el obtenido a partir de la condensación de butiraldehído y anilina, que contiene más de alrededor de 60 por ciento, y preferentemente más de alrededor de 75 por ciento de DHP;

3. De 1 parte por millón a alrededor de 5 por ciento, preferentemente de 5 partes por millón a 3 por ciento, y lo más preferentemente de alrededor de 0,05 por ciento a alrededor de 1 por ciento de un compuesto metálico u organometálico o mezcla de compuestos metálicos u organometálicos, que incluyen, un compuesto de organocobalto tales como naftenato de cobalto u octoato de cobalto como un promotor primario y opcionalmente un compuesto de sodio o potasio tales como metacrilato de sodio u octoato de potasio como un promotor secundario;

4. De 0,001 a 5 por ciento, preferentemente de 0,005 a 3 por ciento y lo más preferentemente de 0,01 a 2 por ciento de un agente quelante, que incluye, compuestos de  $\beta$ -dicarbonilo tales como 2,4-pentanodiona y sus derivados, acetoato de metilo o etilo y sus derivados, dimetilacetoacetamida y  $\beta$ -hidroxi nitrógeno, compuestos aromáticos heterocíclicos fundidos, en los que el grupo hidroxilo se une a un carbono en un anillo beta adyacente al nitrógeno, tales

## ES 2 332 213 T3

como 8-hidroxi quinolina y sus derivados; una lista completa y descripción de este grupo de materiales se presenta en los párrafos 3-5 del documento de patente de EE.UU. 4.009.150.

5 Otro sistema catalítico preferido comprende lo siguiente:

1. De 0,001 a 10 por ciento, preferentemente de 0,05 por ciento a 5 por ciento, y lo más preferentemente de 0,1 por ciento a 3 por ciento de un catalizador de radicales libres de hidroperóxido o un iniciador que incluye, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metil etil cetona, hidroperóxido de butilo terciario o mezclas de estos materiales, que incluyen  
10 opcionalmente un catalizador secundario o iniciador que incluye, un peróxido de acilo tal como perbenzoato de t-butilo;

2. De 0,01 a 5 por ciento, preferentemente de 0,05 a 2 por ciento, y lo más preferentemente de 0,1 a 1 por ciento de una amina aromática terciaria que incluye, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina y otros elementos de este grupo bien conocidos y disponibles comercialmente; o un derivado de dihidropiridina (DHP) tal como el obtenido a partir de la condensación de butiraldehído y anilina, que contienen más de alrededor de  
15 60 por ciento, y preferentemente más de alrededor de 75 por ciento de DHP;

3. De 0,001 a 10 por ciento, preferentemente de 0,01 a 5 por ciento, y lo más preferentemente de 0,05 por ciento a 3 por ciento de cloruro de sulfonilo orgánico o alternativamente, de 0,1 a 50 por ciento, preferentemente de 1 a 40 por ciento, y lo más preferentemente de 5 a 35 por ciento de un polímero clorosulfonado distinto de un elastómero de polietileno clorosulfonado que contiene aproximadamente 0,1 a alrededor de 3 por ciento de azufre. Tales materiales se describen en detalle en los documentos de patente de EE.UU. 3.890.407 y 4.182.644.

25 4. Opcionalmente, de 0,001 a 5 por ciento, preferentemente de 0,005 a 3 por ciento, y lo más preferentemente de 0,01 a 2 por ciento de un agente quelante, como se ha señalado anteriormente.

Incluso otro sistema catalítico preferido comprende lo siguiente:

30 1. De 0,001 a 10 por ciento, preferentemente de 0,05 por ciento a 5 por ciento, y lo más preferentemente de 0,1 por ciento a 3 por ciento de un peróxido orgánico capaz de la descomposición inducida en combinación con un agente reductor de una amina aromática o dihidropiridina (DHP).

35 2. De 0,01 a 5 por ciento, preferentemente de 0,05 a 2 por ciento, y lo más preferentemente de 0,1 a 1 por ciento de una amina aromática terciaria que incluye, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina y otros elementos de este grupo bien conocidos y disponibles comercialmente; o un derivado de dihidropiridina (DHP) tal como el obtenido a partir de la condensación de butiraldehído y anilina, que contienen más de 60 por ciento, y preferentemente más de 75 por ciento de DHP;

40 3. Opcionalmente, de 0,001 a 5 por ciento, preferentemente de 0,005 a 3 por ciento, y lo más preferentemente de 0,01 a 2 por ciento de un agente quelante, como se ha señalado anteriormente.

45 Otro grupo de componentes catalíticos preferidos que proporciona un curado eficaz sin la adición de plastificantes dilutivos u otros líquidos orgánicos inertes comprende (1) un iniciador de la polimerización soluble tales como peróxido de diacilo, un hidroperóxido, un éster de peróxido, un peróxido de dialquilo o un persulfato inorgánico; (2) un quelato de metal reducible, soluble, (3) un compuesto de  $\beta$ -dicarbonilo, (4) un agente reductor orgánico, soluble y (5) un exceso de un agente quelante como se ha descrito anteriormente. Este sistema catalítico proporciona una acción de curado retrasada o a intervalos pero no afecta adversamente el estado final de la cura de la composición adhesiva, y  
50 así, es útil para el objetivo de este invento. El sistema y sus componentes se describen en detalle en el documento de patente de EE.UU. N° 4.009.150.

Una característica importante de los sistemas catalíticos descritos anteriormente es que se añade menos de alrededor de 5 por ciento en peso de la composición total del plastificante líquido no reactivo o inerte y permite al adhesivo unir bien sustratos difíciles de unir cuando se requiere que el tiempo de trabajo abierto del adhesivo sea mayor que alrededor de 10 minutos. Dentro de este grupo de sistemas catalíticos, se ha encontrado que los sistemas catalíticos de hidroperóxido que contienen agentes quelantes para ampliar el tiempo abierto pueden tener ventajas adicionales sobre los sistemas catalíticos de peróxido de benzoilo ya que se amplía el tiempo de trabajo abierto.

60 Cuando se amplía el tiempo de trabajo abierto del adhesivo a 45-60 minutos y superior, a través del uso de inhibidores y/o bajos niveles de ingredientes catalíticos (técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica), los adhesivos que contienen peróxido de benzoilo tienen tendencia a no curarse tan completamente como los basados en hidroperóxidos en los que el tiempo abierto se amplía a través del uso de ingredientes quelantes. En la mayor parte de los casos, el comportamiento de los adhesivos sin curar es satisfactorio, pero pueden contener niveles aumentados de componentes monoméricos no polimerizados que causan superficies expuestas pegajosas y problemas de olor residual. En tales casos, pueden preferirse sistemas catalíticos de hidroperóxido.

## ES 2 332 213 T3

Otra ventaja de los adhesivos de este invento es la mejora de la resistencia de los adhesivos a temperaturas elevadas. La reducción o eliminación del plastificante no reactivo puede aumentar significativamente la resistencia del adhesivo a temperaturas elevadas, por ejemplo a 82°C o mayores. Con los adhesivos de la técnica anterior, la eliminación del plastificante reduce a menudo la tenacidad o elasticidad del adhesivo a niveles inaceptables, especialmente después de la exposición a elevadas temperaturas. La propiedad de los adhesivos del invento en los que conservan un nivel más alto de tenacidad y elasticidad después de la exposición a temperaturas elevadas permite un amplio intervalo de temperaturas de operación útiles. Por otra parte, cuando tal retención de la tenacidad o elasticidad no es preocupante, por ejemplo cuando el adhesivo es para ser usado en la parte más alta de su intervalo de temperaturas de operación, los beneficios de los sistemas de curado resumidos anteriormente pueden usarse para tener ventaja sobre los adhesivos de la técnica anterior también.

Un ejemplo específico es el uso de los sistemas catalíticos descritos anteriormente en un adhesivo para unir silenciadores marinos. En este caso, se necesitaron uniones de desgarramiento de fibras a temperaturas de 121°C y superiores. La composición adhesiva empleada en este caso incorpora también una resina de poliéster para aumentar adicionalmente la resistencia del adhesivo a elevadas temperaturas.

Las composiciones de este invento se han desarrollado principalmente para mejorar las propiedades de los adhesivos. Sin embargo, las mejoras descubiertas así hacen a estos productos más útiles que anteriores productos de su clase para reparar materiales, revestimientos, coladas volumétricas y cualquier variedad de otras aplicaciones fuera de los adhesivos.

A este respecto, pueden usarse las composiciones por sí solas o combinadas con otras resinas que incluyen, resinas de poliéster, resinas de éster de vinilo y otros materiales basados en monómeros de vinilo que curan por el mismo mecanismo de cura de radicales libres.

### Ejemplos

*Materiales y componentes utilizados en los ejemplos*

<u>Nombre comercial</u> <u>o designación</u>	<u>Descripción</u> <u>o función</u>	<u>Fuente</u> <u>o suministrador</u>
Neopreno	Elastómero de policloropreno	Dupont Dow Elastomers
Nipol®	Elastómero de nitrilo	Zeon Chemicals
MMA	Monómero de metacrilato de metilo	INEOS Acrylics
PARALOID®	Modificador de impacto de MBS	Rohm & Haas Co.
BTA 753		
MAA	Monómero de ácido metacrílico	INEOS Acrylics
DTM	N,N-Dimetil-p-toluidina	First Chemical
HET	Hidroxietil toluidina	Bayer AG
Pasta de BPO al 55%	Peróxido de benzoilo (55%) en una mezcla de plastificantes patentados	Elf Atochem Akco Nobel
Componente B IPS SS208/SS214	Pasta de peróxido de benzoilo patentada, comercialmente disponible	IPS Corporation
BLENDEX® ADG 21	Resina grado disolución de ABS	GE Plastics
Terlux® 2812TR	Resina de moldeo de MABS claro	BASF
LMA	Monómero de metacrilato de laurilo	Sartomer
BLENDEX®	Modificador de impacto de ABS	GE Plastics 338
Tyrin®	Polietileno clorinado	duPont Dow Elastomers
Hycar®	Polímero de BD/AN líquido reactivo	Noveon, Inc.
Ricacryl®	Polímero de butadieno líquido	Ricon Resins, Inc.

## ES 2 332 213 T3

		reactivo	
5	Kraton®	Copolímero de bloques estireno/butadieno	Kraton Polymers
	HyTemp®	Elastómero de poliacrilato	Zeon Chemicals
	Hypalon®	Polietileno clorosulfonado	DuPont Dow Elastomers
10	Reillcat™ ASY-2	Derivado de dihidropiridina	ReillyIndustries, Inc.
	Luperox® CU 90	Hidroperóxido de cumeno (CHP)	Elf Atochem

15

### *Sustratos de ensayo utilizados en los ejemplos*

20 Lo siguiente es una descripción generalizada de sustratos de ensayo usados para la evaluación de los adhesivos de este invento. Se proporcionan detalles específicos e identificación de los materiales en los ejemplos específicos.

	<u>Designación</u>	<u>Descripción</u>	<u>Fuente</u>
25	Acero	Acero enrollado en frío AISI 1020	Varios
	Aluminio	6061-T6 o según se especifique de otra manera	Varios
30	ABS	Grado tubería, rígida, lámina de 0,635 cm	Varios
	PVC	Tipo I rígido, lámina de 0,635 cm	Varios
35	Acrílico	Plexiglass®, lámina de 0,635 cm	Rohm & Haas
	FRP	Poliéster reforzado con fibra de vidrio moldeado abierto, dentro o superficie cruda	Como se ha especificado
40	Revestimiento de gel	Superficie de muestra brillante, fuera de material compuesto de FRP, altamente reticulado	Como se ha especificado
45	Materiales compuestos moldeados cerrados	Materiales compuestos de poliéster producidos por otros métodos en vez procedimientos de moldeado abierto usados para producir materiales compuestos de FRP	
50	SMC	Compuesto de moldeo de una lámina de poliéster	Como se ha especificado
55	Pultrusión	Muestras de ensayo cortadas en En forma de láminas o perfiles del procedimiento de pultrusión	Como se ha especificado
60	RTM	poliéster moldeado por transferencia de resina	Como se ha especificado
65			

## ES 2 332 213 T3

### *Procedimientos de mezclado y formulación utilizados en los ejemplos*

A menos que se indique de otra manera, se usó el siguiente procedimiento, que emplea técnicas bien conocidas en la técnica, para preparar los adhesivos experimentales.

Los elastómeros y resinas dispersables o solubles fácilmente se disolvieron en un monómero de metacrilato de metilo (MMA) en un tarro o lata metálica en un molino de rodillo de laboratorio para formar soluciones de reserva. Las proporciones de polímero y monómero se seleccionaron para proporcionar una viscosidad de trabajo conveniente para permitir la adición y mezclado de ingredientes de formulación sucesivos. Se seleccionaron concentraciones típicas de la disolución en MMA de 15-35 por ciento en peso para proporcionar viscosidades de la disolución final en el intervalo de 50.000 a 200.000 cps. Es preferible generalmente preparar las soluciones de reserva en la concentración e intervalo de viscosidad más altos para poder hacer ajustes de la viscosidad final diluyendo el adhesivo terminado con el monómero de MMA. El polímero y monómero se enrollaron hasta que se disolvió todo el polímero y no estaban presentes trozos ni partículas de material sin disolver.

Se prepararon adhesivos experimentales en probetas de plástico en cantidades en el intervalo de 100-300 gramos del adhesivo terminado. La solución de reserva o una mezcla de soluciones de reserva suficientes se añadieron a la probeta en la cantidad necesaria para proporcionar la proporción deseada de elastómero en el adhesivo terminado.

Cuando los modificadores de impacto en forma de polvo se añadieron a las formulaciones, se añadieron al polímero en la disolución monomérica junto con cualquier otro ingrediente no catalítico y se mezclaron con un mezclador de laboratorio de alto cizallamiento hasta que se consiguió una consistencia de la pasta a veces en grano, uniforme. Los modificadores de impacto no se disuelven en la mezcla, pero se hincha algo para dar al adhesivo una consistencia como gel. Generalmente, se necesitan de dos a cuatro horas para hinchar y ablandar suficientemente el modificador de impacto para dispersarse completamente en la mezcla. En este momento, el adhesivo se mezcla una segunda vez bajo alto cizallamiento para formar una pasta fina. Al final de la segunda mezcla, los ingredientes restantes se añaden y se mezclan completamente en el adhesivo.

Se prepararon adhesivos que no contienen un modificador de impacto añadiendo los ingredientes restantes directamente a la mezcla de las disoluciones de elastómeros de reserva y se mezclan completamente para formar el adhesivo terminado. Los ajustes de la viscosidad final se hicieron añadiendo con el monómero de MMA o sílice pirógena si se necesita.

### *Preparación y ensayo de las muestras de las uniones adhesivas de los ejemplos*

Se prepararon las uniones de cizallamiento del recubrimiento metal a metal, uniendo probetas de ensayo de 2,54 cm por 10,16 cm con un espesor de 0,15 cm a 0,16 cm, se aplicó uniformemente una capa de adhesivo a cada probeta de sustrato de unión tal que el adhesivo cubrió completamente un área de 2,54 cm por 1,27 cm en el extremo de la muestra. La cantidad de adhesivo es tal que cuando se unen las probetas, hay suficiente exceso que se aprieta fuera alrededor del perímetro entero del área unida para asegurar una muestra completamente unida.

Las muestras se alinearon en un molde de fijación de metal de forma paralela con un recubrimiento de 1,27 cm con un espesor de la unión uniforme de 0,02-0,03 cm, dependiendo del espesor de la probeta. El apretón de adhesivo en exceso se retiró cuidadosamente sin perturbar la unión mientras que el adhesivo era todavía líquido. Las uniones se dejaron sin perturbar durante el tiempo suficiente para curar el adhesivo.

Las uniones adhesivas del metal se ensayaron según el método ASTM D1002.

Se prepararon las uniones de cizallamiento del recubrimiento del adhesivo de muestras de materiales compuestos y de plástico, tanto unidas a ellas mismas como a piezas de ensayo de metal, aplicando del mismo modo el adhesivo tanto a áreas de 1,27 cm<sup>2</sup> como 2,54 cm<sup>2</sup> en el extremo de cada una de las dos piezas del sustrato. Las piezas del sustrato de material compuesto varían a menudo en espesor. Se consiguió un espesor de la unión nominal usando cuñas separadoras de alambre de acero inoxidable y tiras de plástico para colocar las muestras unidas, así que las muestras se alinean de una manera uniformemente paralela.

Las uniones se ensayaron y los resultados se presentaron según el método ASTM D5868.

En algunos casos, el espesor de los sustratos de plástico era tal que las uniones se ensayaron en cizallamiento compresivo. Las muestras de ensayo se cortaron y montaron según el método de ensayo D2564. El método de ensayo se modificó en que siguiendo la aplicación del adhesivo a las muestras de ensayo, se usaron cuñas de alambre de acero inoxidable para proporcionar un espesor de la línea de unión de aproximadamente 0,025 cm si las superficies de unión eran paralelas y lisas. Cuando se unen muestras de plástico con superficies ásperas y desiguales, se usaron separadores de alambre más espesos o algún otro método para mantener un espesor de la unión aceptable. En cualquier caso, cada ejemplo se refiere al método de ensayo usado además de a cualquier tratamiento usado para preparar las superficies antes de la unión.

## ES 2 332 213 T3

Cuando se presentan los resultados de la resistencia de la unión al cizallamiento del recubrimiento, se usan las siguientes abreviaturas en todos los ejemplos para los correspondientes modos de fallo:

5 AF *FALLO DEL ADHESIVO*. El adhesivo se separa limpiamente de la superficie del sustrato.

CF *FALLO COHESIVO*. El fallo sucede en la capa del adhesivo, dejando una capa distinta del adhesivo en cada superficie del sustrato.

10 TLCF *FALLO COHESIVO DE LA CAPA DELGADA*. El fallo aparece por ser adhesivo en la naturaleza, con el volumen del adhesivo en una superficie y un resto delgado del adhesivo en la otra.

FT o DL *DELAMINACIÓN O DESGARRO DE LA FIBRA* de los sustratos del material compuesto.

15 SF Fallo de la fractura y separación del sustrato del material compuesto en la línea de unión del adhesivo, sin separación de la unión.

### *Propiedades de tracción volumétrica del adhesivo de los ejemplos*

20 Las mejoras en la conservación de la elasticidad de las composiciones de este invento se determinaron midiendo las propiedades tensión-deformación volumétricas del adhesivo según el método de ensayo ASTM D638. Se prepararon las muestras de ensayo mezclando una cantidad suficiente de adhesivo para preparar una película uniformemente lisa de adhesivo de aproximadamente 15,24 a 17,78 cm de diámetro y 0,1587 cm de espesor. Se usó uno de los dos métodos para preparar la mezcla del adhesivo para las películas.

25 En el primer método, se combinaron los componentes del adhesivo en las relaciones especificadas por un simple mezclado a mano en una probeta. Después de que se mezcló totalmente el adhesivo, se colocó la probeta en una cámara de vacío y se aplicó vacío de una forma intermitente para retirar el aire hasta que las últimas una o dos aplicaciones de vacío no produjeron un espumado o expansión adicionales. El adhesivo se transfirió después a una de las dos placas de plástico de aproximadamente 30,48 cm de diámetro con una capa de tamaño similar de una película del agente de desmoldeo Mylar en la parte superior de ella. Se colocó el adhesivo en el centro de la película y se colocaron una película Mylar de unión y una placa sobre el adhesivo y se presionaron uniformemente para la repartir la película. Se colocaron las cuñas de metal alrededor del perímetro de las placas para establecer el espesor de la película deseado.

35 En el segundo método, se administraron los adhesivos comerciales o experimentales en el centro de las placas de la película de los cartuchos de plástico comerciales, tal como los vendidos por Mix Pac Company, a través de una mezcladora proporcionada por el mismo fabricante. Los componentes del adhesivo experimental se desgasificaron individualmente, como se ha descrito anteriormente, antes de preparar las muestras.

40 Una variación de este método es mezclar y desgasificar el adhesivo como se ha indicado anteriormente y transferirlo rápidamente a un cartucho de enmasillar del componente sencillo para administrarlo en las placas de la película.

45 Después de que se curaron las películas, se retiraron las placas. Las pesas de ensayo se cortaron de la película como se ha especificado en el método de ensayo, teniendo cuidado de cortar las muestras de la sección más libre de vacío de la película. Se dejaron curar las películas durante el periodo de tiempo indicado a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas como se ha indicado en los ejemplos antes de cortar las pesas. Cada número de ensayo es el promedio de al menos ocho y típicamente diez muestras de ensayo individuales.

50 En los siguientes ejemplos, se prepararon y mezclaron los componentes adhesivos como se ha indicado anteriormente. A menos que se especifique lo contrario, todas las proporciones indicadas son en porcentaje en peso.

### Ejemplo 1

55 Los resultados en la Tabla 1 ilustran la mejora en las propiedades de tracción de las composiciones adhesivas, especialmente el alargamiento a la tracción, a través de la adición de elastómeros de nitrilo a adhesivos que contienen policloropreno o neopreno. El ejemplo comparativo 1A es una composición de la técnica anterior preferida descrita en el documento de patente de EE.UU. 5.206.288, en el que el modificador de impacto BTA 753 contiene aproximadamente 70-80 por ciento de polibutadieno, con una Tg de aproximadamente -80°C. En los ejemplos del invento 1B y 60 1C, la cantidad total de elastómero o polímero que contiene el elastómero es la misma que la del ejemplo comparativo 1A. En el ejemplo del invento 1D, la cantidad total de elastómero es menor que la del ejemplo comparativo 1A.

65

## ES 2 332 213 T3

TABLA 1

(Comparativo)

5	EJEMPLO	Tg, °C	1A	1B	1C	1D
	Neopreno AD-10	-39	10,00	7,50	7,50	9,25
	Nipol DN 4555	-10	-	7,50	-	-
10	Nipol DN 401LL est.	-38	-	-	7,50	13,88
	Monómero de MMA		64,50	64,50	64,50	71,37
	BTA 753		20,00	15,00	15,00	-
15	Paraloid					
	Ácido metacrílico 5,00		5,00	5,00	5,00	
20	HET		<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>
			100,00	100,00	100,00	100,00
	Pasta de BPO al 55%		2,50	2,50	2,50	2,50
25	Propiedades de tracción					
	ASTM D638					
	24 horas a temperatura ambiente		<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
30	Tensión al fallo (psi)		3777	3550	3645	3005
	Alargamiento (%)		179	183	219	122
	24 horas a temperatura ambiente					
35	+ 1 hora a 82°C		<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
	Tensión al fallo (psi)		4077	4437	4023	3209
	Alargamiento (%)		80	120	134	87

40 Los ejemplos del invento 1B-1D ilustran una variedad de resultados inesperados. En el ejemplo 1B, una parte del Neopreno, con una Tg de -39°C, y del BTA 753, con un contenido en polibutadieno estimado del 70 por ciento y una Tg de -80°C, se sustituye por un polímero de nitrilo con una Tg de -10°C y un contenido en butadieno de 55 por ciento. A pesar de la reducción total en la Tg del contenido elastomérico y del contenido en polibutadieno del Ejemplo 1B, presenta un alargamiento a la tracción inicial ligeramente más alta y un alargamiento retenido significativamente más alto que el ejemplo comparativo 1A de la técnica anterior. Esto es inesperado. La composición del ejemplo 1C, en la que la misma proporción del componente elastomérico total del ejemplo comparativo 1A se sustituye por un polímero de nitrilo con una baja temperatura de transición vítrea y un contenido en polibutadieno más alto proporciona incluso un alargamiento retenido e inicial mayor, incluso aunque el contenido en elastómero total no aumente. En el ejemplo 1D, el componente BTA 753 preferido de la técnica anterior se retira totalmente y se sustituye por una cantidad menor de elastómero de nitrilo con un contenido en butadieno similar. A pesar de esta reducción total en el nivel de los componentes elastoméricos, la composición curada permanece más elástica que la del ejemplo comparativo 1A tras la exposición a 82°C durante una hora.

### 55 Ejemplo 2

60 Los resultados en la Tabla 2 ilustran las mejoras en las propiedades de tracción, especialmente el alargamiento a la tracción, a través de la adición de elastómeros de nitrilo a adhesivos que contienen policloropreno o neopreno y un modificador del impacto de ABS en lugar de los modificadores de impacto de MBS. Estos ejemplos contienen también un monómero de metacrilato de cadena larga, metacrilato de laurilo. El ejemplo comparativo 2A es similar al ejemplo comparativo 1A anteriormente mencionado, excepto que el BTA 753, un modificador de impacto de MBS se ha sustituido por Blendex 338, un modificador del impacto de ABS con un similar alto contenido en polibutadieno. Los ejemplos del invento son los ejemplos 2B, 2C, 2D y 2E.

## ES 2 332 213 T3

TABLA 2

		(Comparativo)				
5	EJEMPLO	2A	2B	2C	2D	2E
	Neopreno AD-10	11,40	11,40	7,50	12,00	7,50
	Nipol DN 4555	-	-	-	5,67	7,50
10	Nipol DN 401LL	-	-	7,50	-	-
	BLENDEX ADG-21	-	20,00	-	11,33	-
15	Monómero de MMA	58,10	58,10	59,50	68,00	59,50
	Metacrilato de laurilo	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	Blendex 338	20,00	-	15,00	-	15,00
20	Ácido metacrílico	5,00	5,00	5,00	4,00	5,00
	HET	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	DMT	-	-	-	0,55	-
25		<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Pasta de BPO al 55%	2,50	2,50	2,50	-	2,50
30	Componente B IPS SS214 (Pasta de BPO patentada)					10:1
	V/V*					
35	*Relación de mezcla por volumen de adhesivo y pasta de BPO					
	Propiedades de tracción					
	ASTM D638					
40	24 horas a temperatura ambiente					
		<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
45	Tensión al fallo (psi)	3565	3709	3304	2844	3511
	Alargamiento (%)	176	65,7	184	147	145
	24 horas a temperatura ambiente					
	+ 1 hora a 82°C					
50		<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
	Tensión al fallo (psi)	3857	3833	3771	2777	4086
55	Alargamiento (%)	60,1	29,8	112	151	63,1

El ejemplo 2C ilustra que la adición de un elastómero de nitrilo con un bajo contenido en acrilonitrilo y baja Tg proporciona una mejora considerable sobre el ejemplo comparativo 2A. El ejemplo 2D ilustra que puede formularse una combinación de policloropreno, un polímero de nitrilo con una resina de grado disolución de ABS y alta Tg para proporcionar una conservación excelente de las propiedades elásticas comparada con la técnica anterior.

### Ejemplo 3

Los resultados en la Tabla 3 ilustran mejoras significativas en el alargamiento de las composiciones adhesivas de la técnica anterior basadas en un modificador de impacto de MBS y polietileno clorinado cuando se añade una cantidad relativamente pequeña de butadieno-acrilonitrilo líquido reactivo a la composición. El primer ejemplo de cada uno de 3A, 3B y 3C en un ejemplo comparativo mientras que el segundo y tercer ejemplo de los ejemplos 3B y 3C son ejemplos del invento.

## ES 2 332 213 T3

TABLA 3

EJEMPLO	3A			3B			3C		
5 Tyrin 3611P 36% CI	12,00	12,00	12,00						
Tyrin 3615P 36% CI				12,00	12,00	12,00			
Tyrin 4211P 42% CI							12,00	12,00	12,00
10 Monómero de MMA	69,60	67,10	64,60	69,60	67,10	64,60	69,60	67,10	64,60
PARALOID BTA 753	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
15 Hycar 1300X33 33% ACN	2,50			2,50			2,50		
Hycar 1300X44 44% ACN	2,50			2,50			2,50		
HET	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>
20 TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pasta de BPO al 55%	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Propiedades de tracción									
ASTM D638									
25 24 horas a temperatura ambiente									
+1 hora a 100°C		3A			3B			3C	
Tensión al fallo (psi)	3650	3648	3537	3291	3242	3261	4204	3848	3835
Alargamiento (%)	33,3	2,3	108	54,3	121	132	32,6	122	116

### Ejemplo 4

Los resultados en el ejemplo 4 ilustran además que el grupo nitrilo es importante en los componentes elastoméricos del presente invento proporcionando las ventajas del alargamiento aumentado de los adhesivos curados. Como se muestra en la Tabla 4, la adición de una resina de polibutadieno líquido sin grupos nitrilo en la cadena principal no proporciona tanto aumento en el alargamiento inicial de las composiciones similares a las del ejemplo 3. No se hicieron ensayos de envejecimiento por calor con estos ejemplos debido al alargamiento inicial relativamente más bajo.

TABLA 4

EJEMPLO	4A	4B	4C	4D	4E	4F
45 Tyrin 3611P	12,00	12,00				
Tyrin 3615P			12,00	12,00		
Tyrin 4211P					12,00	12,00
PARALOID BTA-753	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
50 Monómero de MMA	67,10	64,60	67,10	64,60	67,10	64,60
Ricacryl 3500	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00
HET	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>
55 Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Pasta de BPO al 55%	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
60 Propiedades de tracción						
ASTM D638						
24 horas a temperatura ambiente						
	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>4C</u>	<u>4D</u>	<u>4E</u>	<u>4F</u>
65 Tensión al fallo (psi)	4028	3734	3582	3633	4780	4881
Alargamiento (%)	48	44	71	61	46	61

## ES 2 332 213 T3

### Ejemplo 5

Los resultados en la Tabla 5 ilustran además mejoras en el alargamiento a la tracción a través de la adición de elastómeros de nitrilo sólidos a adhesivos que contienen polietileno clorinado como el componente polimérico clorinado de la composición adhesiva. Las mezclas de elastómeros se comparan con una mezcla descrita en el ejemplo comparativo 5A que contiene polietileno clorinado y un modificador de impacto de ABS. Los ejemplos del invento son los ejemplos 5B, 5C y 5D.

TABLA 5

(Comparativo)

EJEMPLO	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
Tyrin 4211P	12,00	12,00	12,00	12,00
Nipol DN 1201*	-	15,00	-	-
Nipol DN 1401LG	-	-	15,00	-
Nipol 401 LL	-	-	-	15,00
Monómero de MMA	57,50	62,50	62,50	62,50
Metacrilato de laurilo	5,00	5,00	5,00	5,00
Blendex 338	20,00	-	-	-
Ácido metacrílico	5,00	5,00	5,00	5,00
HET	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pasta de BPO al 55%    2,50                    2,50                    2,50                    2,50

\*Terpolímero de butadieno/isopreno/acrilonitrilo

Propiedades de tracción

ASTM D638

24 horas a temperatura ambiente

	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
Tensión al fallo (psi)	4736	3895	4594	3503
Alargamiento (%)	93,6	148	120	106

24 horas a temperatura ambiente

+1 hora a 82°C

Tensión al fallo (psi)	5330	4843	5111	3230
Alargamiento (%)	47,4	111	85,4	75,1

El ejemplo 5B muestra que el terpolímero de butadieno/isopreno/acrilonitrilo es especialmente eficaz en combinación con el polietileno clorinado específico. Es digno de mención que el Nipol 401 LL, el elastómero de nitrilo con el contenido en caucho de butadieno más alto (81%) y la menor Tg (est. -38°C) en el grupo, no proporciona el mayor grado de elasticidad. Esto proporciona una confirmación adicional de la importancia del contenido en nitrilo de las mezclas poliméricas en este invento.

### Ejemplo comparativo 6

Los resultados en la Tabla 6 demuestran la aplicación de este invento y mejora en las propiedades elásticas sobre la técnica anterior con composiciones basadas en polietileno clorosulfonado como el polímero clorinado y empleando hidropéroxido de cumeno y un componente activador basado en dihidropiridina. El ejemplo 6A es un ejemplo comparativo y los ejemplos 6B, 6C y 6D son ejemplos del invento.

## ES 2 332 213 T3

TABLA 6

(Comparativo)

5	EJEMPLO	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
	Hypalon 30	10,00	10,00	7,50	7,50
	Nipol DN 4555	-	-	7,50	-
10	Nipol 401LL	-	-	7,50	-
	Monómero de MMA	66,50	71,50	64,50	66,50
	PARALOID KM 753	18,00	18,00	15,00	13,00
	Ácido metacrílico	5,00	-	5,00	5,00
15	Reilcat ASY-2	2,00	2,00	2,00	2,00
	Hidroperóxido de cumeno	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>
20		100,00	100,00	100,00	100,00
	Propiedades de tracción				
25	ASTM D638				
	24 horas a temperatura ambiente				
30		<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
	Tensión al fallo (psi)	3298	3476	3018	3290
	Alargamiento (%)	107	128	171	168
35	24 horas a temperatura ambiente				
	+1 hora a 82°C				
	Tensión al fallo (psi)	5980	5644	5562	5321
40	Alargamiento (%)	44,4	24,4	68,4	70,3

Cuando se compara con los ejemplos 6A y 6B de la técnica anterior, los ejemplos 6C y 6D del presente invento muestran aumentos significativos en el alargamiento inicial. También conservan un alargamiento significativamente mayor después de la exposición de 1 hora a 82°C.

### Ejemplo 7

Los resultados en la Tabla 7 comparan las propiedades tensión/deformación de los adhesivos de metacrilato comerciales representativos con los del presente invento con una cura a temperatura ambiente y siguiendo varios ciclos de calor. Mientras que los ciclos de calor se diferencian muestra a muestra, las tendencias son evidentes. Se muestra claramente que los adhesivos del presente invento proporcionan mejoras sustanciales sobre los productos comerciales. Los ejemplos 6E y 6F ilustran la utilidad de la disolución de ABS y MABS y las resinas de grado moldeo en las composiciones de este invento. Los ejemplos comparativos son los ejemplos 7A, 7B, 7C, 7D, 7E, 7F y 7G y un ejemplo del invento es el ejemplo 7H\*.

# ES 2 332 213 T3

TABLA 7

	Ejemplos comparativos								
	7A	7B	7C	7D	7E	7F	7G	7H*	
5	<u>EJEMPLO</u>								
	<u>ADHESIVOS COMERCIALES</u>								
	▼								
10	1) Cura de DHP, metacrilato estructural de objetivo general con relación de mezcla 1:1								
		▼							
15	2) Cura de BPO, adhesivo de metacrilato para metal con relación de mezcla 4:1								
			▼						
20	3) Cura de BPO, metacrilato estructural de todos los objetivos con relación de mezcla 10:1								
				▼					
25	4) Adhesivo de poliuretano para materiales compuestos con relación de mezcla 1:1								
	<u>ADHESIVOS FORMULADOS</u>								
	<u>7E</u>		<u>7F</u>		<u>7G</u>		<u>7H</u>		
	Hypalon 30	7,50	11,79		11,79		-		
	Neopreno AD-10	-	-		-		12,00		
30	Nipol DN 4555	-	7,40		7,40		5,67		
	Nipol 401LL	7,50	-		-		-		
	Terlux 2812TR (MABS)	-	3,30		3,30		-		
35	Blendex ADG-21 (ABS)	-	-		-		11,33		
	Monómero de MMA	66,50	66,57		59,09		68,00		
	Metacrilato de laurilo	-	-		7,50		5,00		
40	PARALOID KM 753	13,00	5,80		5,80		-		
	Ácido metacrílico	5,00	4,40		4,40		4,00		
	Reillcat ASY-2	2,00	2,50		2,50		-		
	Hidroperóxido de cumeno	0,50	0,36		0,36		-		
45	BHT	-	0,36		0,36		-		
	DMT	-	-		-		0,55		
	Componente B IPS SS214	-	-		-		10:1		
50	(Pasta de BPO patentada)								
	* Relación de mezcla por volumen de adhesivo y pasta de BPO								
	ASTM D638								
	24 horas a temperatura ambiente				Comparativo				
55		<u>7A</u>	<u>7B</u>	<u>7C</u>	<u>7D</u>	<u>7E</u>	<u>7F</u>	<u>7G</u>	<u>7H*</u>
	Tensión al fallo (psi)	3688	1913	n.t.	2654	3290	3665	2330	2844
	Alargamiento (%)	140	58,5	n.t.	62,6	169	179	232	147
60	24 horas a temperatura ambiente + ciclo de calor								
	Horas	3	2	4	1	1	1	1	1
	Temperatura °C	59	93	70	100	82	82	82	82
65	Tensión al fallo (psi)	5873	2593	2604	3049	5321	5069	3973	2777
	Alargamiento (%)	36,9	26,3	32,5	62,7	70,3	112	165	151

## ES 2 332 213 T3

Los resultados muestran claramente las mejoras sustanciales en el alargamiento original y conservado de los adhesivos del presente invento sobre los adhesivos de metacrilato comerciales. También es digno de mención que el alargamiento conservado de todos los adhesivos de metacrilato formulados excede el del poliuretano comercial y que algo lejos excede el alargamiento del poliuretano.

Los ejemplos 8 a 13 ilustran la capacidad única de las composiciones de este invento para unir una variedad de materiales compuestos, incluyendo la dificultad para unir materiales compuestos moldeados cerrados, con una preparación superficial mínima.

### Ejemplo 8

El ejemplo 8 ilustra las mejoras en la capacidad para unir un grado comercial de un material compuesto moldeado en forma de lámina (SMC) usado en la fabricación de autobuses. El comportamiento de los adhesivos mejorados de este invento se comparó con adhesivos de metacrilato comerciales con una relación de mezcla de 10 a 1. Véase la Tabla 8. Los ejemplos comparativos son los ejemplos 8A, 8B y 8C y el ejemplo 8D es un ejemplo del invento.

TABLA 8  
(Ejemplos comparativos)

EJEMPLO	8A	8B	8C	8D
1) Metacrilato A competitivo cura de 12 minutos del adhesivo contiene polímero clorinado	▼			
2) Metacrilato B competitivo cura de 40 minutos del adhesivo contiene polímero clorinado		▼		
3) Metacrilato IPS SS 208 contiene polímero de nitrilo			▼	
<u>ADHESIVO FORMULADO</u>				<u>8D</u>
Neopreno AD-10				12,5
Nipol DN 401 LL				12,5
Monómero de MMA				70,9
HET				0,35
DMT				0,11
Sílice pirógena				2,00
Cera de parafina				0,65
Componente B IPS SS208 (Pasta de BPO patentada)				10:1 V/V
Resistencia al cizallamiento del recubrimiento ASTM D5868				
Preparación de la superficie		Ninguna		
Espesor de la unión (cm)		0,076		
Tensión de cizallamiento al fallo	543	742	282	936
Modo de fallo	AF	AF/FT	AF	SF

Cuando se compara con adhesivos comerciales que contienen individualmente polímeros clorinados o de nitrilo, pero no la combinación, el ejemplo 8D que contiene la mezcla muestra una mejora significativa en la adhesión al sustrato difícil como se ha evidenciado por el fallo completo de la muestra de material compuesto sin separación de la unión en absoluto.

## ES 2 332 213 T3

### Ejemplo 9

El ejemplo 9 ilustra mejoras en la capacidad para unir un grado de desarrollo de un material compuesto pultrusionado basado en una resina de poliéster Reichhold 31615. El comportamiento de los adhesivos mejorados de este invento se comparó con los adhesivos de metacrilato comerciales con una relación de mezcla 10 a 1. Véase la Tabla 9. Los ejemplos 9A, 9B y 9C son ejemplos comparativos y el ejemplo 9D es un ejemplo del invento.

TABLA 9

EJEMPLO	Ejemplos comparativos			
	9A	9B	9C	9D
1) Metacrilato B competitivo	▼			
2) Metacrilato C competitivo		▼		
cura de 20 minutos del adhesivo				
contiene polímero clorinado				
3) Metacrilato IPS SS 208			▼	
contiene polímero de nitrilo				
<u>ADHESIVO FORMULADO</u>				<u>9D</u>
Neopreno AD-10				12,5
Nipol DN 401 LL				12,5
Monómero de MMA				66,9
Ácido metacrílico				4,50
HET				0,35
DMT				0,11
Sílice pirógena				2,00
Cera de parafina				0,65
Componente B IPS SS208				10:1
(Pasta de BPO patentada)				V/V*
* Relación de mezcla por volumen de adhesivo y pasta de BPO				
Resistencia al cizallamiento del recubrimiento				
ASTM D5868				
Preparación de la superficie	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Espesor de la unión (cm)	0,317	0,317	0,317	0,317
Tensión de cizallamiento al fallo	698	320	386	1177
Modo de fallo	AF/FT	AF	AF	100%FT

Como en el ejemplo 8, el adhesivo del presente invento proporciona un nivel mucho más alto de adhesión sobre los adhesivos comerciales que contienen individualmente polímeros clorinados o de nitrilo, pero no la combinación.

### Ejemplo 10

El ejemplo 10 ilustra mejoras en la capacidad para unir un grado comercial de un material compuesto pultrusionado usado para un sistema de reparación de tuberías de gas unidas adhesivamente. El comportamiento de los adhesivos de este invento se comparó con el adhesivo de metacrilato comercial suministrado con el sistema de reparación. La superficie del material compuesto es muy brillante e inerte y difícil de unir con cualquier adhesivo sin ningún grado de preparación superficial. Un ligero pulido con una almohadilla abrasiva que justo retire el brillo, es suficiente para promover la adhesión y este tratamiento se hizo con ambos adhesivos ensayados. Véase la Tabla 10. El ejemplo 10A es un ejemplo comparativo y el ejemplo 10B es un ejemplo del invento.

## ES 2 332 213 T3

TABLA 10

		(Comparativo)	
5	<b>EJEMPLO</b>	<u>10A</u>	<u>10B</u>
	Adhesivo de reparación comercial	▼	
	<b>ADHESIVO FORMULADO</b>		
10	Neopreno AD-10		9,3
	Nipol DN 401 LL		9,3
15	Monómero de MMA		77,3
	HET		0,35
	DMT		0,11
20	Sílice pirógena		2,00
	Cera de parafina		0,65
25	Pasta de BPO al 55%		4,5
	<b>Resistencia al cizallamiento del recubrimiento</b>		
	<b>ASTM D5868</b>		
30		<u>10A</u>	<u>10B</u>
	Preparación de la superficie	Disco pulidor	Disco pulidor
	Espesor de la unión (cm)	0,064	0,064
35	Resistencia al cizallamiento al fallo	1456	3409
	Modo de fallo	CF	FT/CF

45 En este caso, es posible tomar ventaja de la resistencia cohesiva aumentada y capacidad de adhesión del presente invento para proporcionar una tensión mucho más mayor al fallo de la unión. Esto tiene el potencial de aumentar la duración admisible o gravedad de las condiciones de servicio de las reparaciones que utilizan sistemas de materiales compuestos unidos de este tipo.

### Ejemplo 11

50 El ejemplo 11 ilustra mejoras en la capacidad para unir un grado comercial de un material compuesto de SMC usado en la fabricación de vehículos de recreo. En el procedimiento de moldeo, una cantidad generosa de Chemlease 41-90, se usa un agente de desmoldeo basado en hidrocarburo para prevenir el pegado y la incrustación del molde. El agente de desmoldeo residual lo hace especialmente difícil de unir al material compuesto sin preparación de la superficie. El comportamiento de los adhesivos mejorados de este invento se comparó con adhesivos de metacrilato 55 comerciales con una relación de mezcla de 10 a 1. En este ejemplo, el material compuesto se une a aluminio, y el fallo de la unión sucede en la superficie del material compuesto o en el sustrato del material compuesto. El adhesivo disponible comercialmente, no conocido, es capaz completamente de unir seguramente este material compuesto específico tratado con el agente de desmoldeo indicado. Véase la Tabla 11. El ejemplo 11A es un ejemplo comparativo y el ejemplo 11B es un ejemplo del invento.

## ES 2 332 213 T3

TABLA 11

		(Comparativo)	
5	<b>EJEMPLO</b>	<b>11A</b>	<b>11B</b>
	Adhesivos comerciales A-C	▼	
10	e IPS SS 208		
	<u><b>ADHESIVO FORMULADO</b></u>		
	Neopreno AD-10		12,5
15	Nipol DN 401 LL		12,5
	Monómero de MMA		66,9
	HET		0,35
20	DMT		0,11
	Sílice pirógena		2,00
	Cera de parafina		0,65
25	Pasta de BPO al 55%		4,50
	Resistencia al cizallamiento del recubrimiento		
30	ASTM D5868		
		<u>11A</u>	<u>11B</u>
	Preparación de la superficie	Ninguna	Ninguna
35	Espesor de la unión	0,125	0,125
	(milésimas de pulgada)		
40	Resistencia al cizallamiento en el fallo	175-180	560
	Modo de fallo	AF	FT (100%)

45 Como se muestra en el ejemplo 11B, una composición preferida del presente invento proporciona una adhesión muy mejorada a esta superficie difícil y crea una unión estructural al desgarro de la fibra al 100 por cien.

### 50 Ejemplo 12

55 El ejemplo 12 ilustra mejoras en la capacidad para unir aluminio con las composiciones adhesivas de este invento. El grado específico del aluminio ensayado (ejemplos 12A-12C) se usa para la fabricación estructural de autobuses en combinación con la lámina de SMC descrita en el ejemplo 8. Es importante poder unir seguramente las superficies de aluminio y de SMC juntas en esta aplicación. No se conoce la aleación específica del aluminio. Se refiere como "Ej. 8". Para el objetivo de este ejemplo, el aluminio se une a él mismo en vez de al sustrato de SMC más débil para evaluar completamente la resistencia de la unión del aluminio. Véase la Tabla 12. Los ejemplos 12A y 12B son ejemplos comparativos y el ejemplo 12C es un ejemplo del invento.

60

65

## ES 2 332 213 T3

TABLA 12

5	EJEMPLO	Comparativo		
		12A	12B	12C
	Metacrilato B competitivo	▼		
10	Metacrilato IPS SS 208		▼	
	<u>ADHESIVO FORMULADO</u>			
	Neopreno AD-10			12,5
15	Nipol DN 401 LL			12,5
	Monómero de MMA			66,9
20	Ácido metacrílico			4,50
	HET			0,35
	DMT			0,11
25	Sílice pirógena			2,00
	Cera de parafina			0,65
	Componente B IPS SS208			10:1
30	(Pasta de BPO patentada)			V/V
	 Resistencia al cizallamiento del recubrimiento ASTM D5868 Preparación de la superficie Ninguna-----			
40		<u>12A</u>	<u>12B</u>	<u>12C</u>
	Resistencia al cizallamiento en el fallo	1302	1329	1999
45	Modo de fallo	AF	AF	CF

50 Es claramente evidente que el adhesivo del presente invento proporciona una adhesión muy mejorada a la superficie del aluminio como se ha evidenciado por la resistencia a la unión mayor y por el fallo cohesivo de la unión. Esto, combinado con la adhesión mejorada al sustrato de SMC de unión presentado en el ejemplo 8, ilustra el valor de los adhesivos de este invento para combinaciones difíciles de unir de materiales.

55

60

65

## ES 2 332 213 T3

### Ejemplo comparativo 13

Los resultados en la Tabla 13 demuestran el amplio intervalo de capacidad de unión de los adhesivos de este invento.

TABLA 13

### FÓRMULA N

13

Hypalon 30	11,00
Nipol DN 4555	4,00
Terlux 2812TR	6,00
Monómero de MMA	63,70
PARALOID KM 753	8,00
Ácido metacrílico	4,00
Reillcat ASY-2	2,50
Hidroperóxido de cumeno	0,40
BHT	0,40

Todos los siguientes sustratos se unieron en las condiciones recibidas sin preparación de la superficie antes de la unión.

	Acero	Aluminio	Acero	FRP/	Gel/	Gel/	ABS	PVC	Plexiglass
	C.R	6061 T6	inox. (304)	Madera	Madera	Gel			
Resistencia al									
cizallamiento del recubrimiento									
	3050	258	2175						
ASTM D1002	AF/CF	AF	AF						
Resistencia al				301	355	583			
cizallamiento del recubrimiento									
ASTM D5868				SF(W)	SF(W)	FT(100%)			
Cizallamiento									
compresivo							1259	3657	3404
Resistencia ASTM D2564							LCF	CF/TLCF	TLCF
FRP revestido con gel proporcionado por Cruisers, Inc.									Madera = madera contrachapada estándar

Los resultados muestran que las composiciones del presente invento pueden usarse para unir una variedad de materiales usados en procedimientos de montaje de productos. En este caso, la composición adhesiva es una que hace resaltar la capacidad de unión con metales ferrosos y una amplia variedad de sustratos no metálicos, que incluyen plásticos y otros materiales. Cuando se requiere, la adhesión de las composiciones tal como se muestra en la formulación del ejemplo 13 puede mejorarse en aluminio, acero inoxidable y otros metales a través del uso de tratamientos superficiales bien conocidos por los expertos en la técnica.

### Ejemplo 14

Los resultados en la Tabla 15 comparan resistencias de la unión y modos de fallo de composiciones adhesivas comerciales con activadores basados en BPO convencionales que contienen plastificantes dilutivos con composiciones

## ES 2 332 213 T3

que contienen activadores basados en hidroperóxido que contienen plastificantes no dilutivos. Se conocen también los efectos de varios tratamientos superficiales en el comportamiento de los adhesivos. En este caso, el sustrato es un sustrato de moldeo por transferencia de resina (RTM) de poliéster que se cree contiene cantidades significativas de inhibidores y se conoce por contener el agente de desmoldeo interno Chemlease IM-02. Todos los ejemplos comparativos se mezclan en una relación de 10:1.

	EJEMPLO	COMPARATIVO				DEL INVENTO		
		<u>14A</u>	<u>14B</u>	<u>14C</u>	<u>14D</u>	<u>14E</u>	<u>14F</u>	<u>14G</u>
10	<u>ADHESIVOS COMERCIALES</u>							
	1) Adhesivo IPS SS 218HV con activador IPS SS 214	▼	▼	▼				
15	2) Adhesivo IPS SS 630 y activador				▼			
	<u>ADHESIVOS FORMULADOS</u>							
	Tyrin 3615P					12,0		
20	BTA 753					16,8		
	Metacrilato de metilo					61,0		
	Cera de parafina					0,75		
25	1,4-naftoquinona					.005		
	Ácido metacrílico					6,0		
	Sílice pirógena					0,50		
	Hycar 1300X33					2,0		
30	MEKP					0,75		
	CHP					0,75		
	<u>ACTIVADORES FORMULADOS*</u>							
35	Pftalato de dibutilo					75,0	-	-
	Metacrilato de metilo					-	65,5	57,5
	BTA 753					15,0	10,0	10,0
40	Kaneca FM-10					5,0	15,0	15,0
	DMPT					7,0		
	Octoato de cobalto al 12%					2,50		
45	2,4-pentanodiona					-	-	8,0
	Tratamiento superficial	Ninguno	Limpieza	Limpieza	Limpieza	Ninguno	Ninguno	Ninguno
			DMPT <sup>1</sup>	BPO <sup>2</sup>	MP <sup>3</sup>			
50	Resistencia al cizallamiento del recubrimiento							
	ASTM D5868							
	Resistencia de la unión	Sin cura	277	179	224	387	635	849
55	PSI							
	Modo de fallo		100%	100%	100%	100%	50%	90%
			AF	AF	AF	AF	FT	FT

\* Los activadores formulados se mezclaron con los adhesivos formulados en una relación de 10 partes de adhesivo por 1 parte de activador.

1) N,N-dimetil-p-toluidina al 2% en un monómero de MMA; 2) BPO al 5% en tetrahidrofurano; Imprimador de metal IPS MP-100

El ejemplo 14A indica claramente que el sustrato tiene un efecto inhibitor en la cura del adhesivo. Este efecto se reduce pre-tratando las superficies tanto con el promotor de amina DMPT como con peróxido de benzoilo, pero

## ES 2 332 213 T3

las uniones fallan con el fallo del adhesivo en la superficie. Un adhesivo comercial del invento, IPS SS 630 cura cuando se aplica con un imprimador del reactivo (MP100) pero el modo de fallo es el adhesivo. Cuando se aplica el adhesivo del invento (ejemplos 14E-G) con un activador de hidroperóxido que contiene una gran cantidad de DBP como plastificante dilutivo (ejemplo 14E), la resistencia de la unión se mejora significativamente, pero el modo de fallo es todavía el adhesivo en su naturaleza. Cuando se sustituye el DBP por un monómero de MMA (ejemplo 14F), la resistencia de la unión casi se dobla y se consigue una unión de desgarro de la fibra. La resistencia de la unión y el modo de fallo se mejoran significativamente cuando el agente quelante 2,4-pentanodiona se incluye en la formulación (ejemplo 14G).

### Ejemplo 15

El ejemplo 15 ilustra mejoras en el comportamiento de los adhesivos a temperaturas elevadas a través del uso de una combinación de activadores de hidroperóxido en adhesivos que contienen plastificantes no dilutivos en combinación con la adición de una resina de éster de vinilo.

EJEMPLO	EJEMPLOS DEL ADHESIVO			ACTIVADOR
	15A	15B	15C	15D
Tyrin 3615P	12,00-----		12,48	
Hycar 1300 X33	2,00-----		2,00	
PARALOID BTA 753	17,50-----		18,00	12,00
Monómero de MMA	58,80-----		60,72	55,75
Ácido metacrílico	6,00-----		4,80	
Cera de parafina	0,65-----		0,70	1,25
Sílice pirógena	0,75-----		0,80	
Dióxido de titanio				22,00
MEKP	0,75-----			
CHP	0,75-----			
2,4-pentanodiona	0,80-----			
Octoato de cobalto al 12%				3,00
DMPT				6,00
HET			0,50	
1,4-naftoquinona	0,005	0,005	0,005	0,01
Total	100,005	100,005	100,005	100,01
<b><u>ADHESIVOS MEZCLADOS</u></b>				
Gramos de adhesivo	100,00	90,00	90,00	
Resina de éster de vinilo VE 9420	0	10,00	10,00	
Resina				
Gramos de activador	10	10	10	
	17D	17D	SS620 (Comercial)	
Resistencia al cizallamiento del recubrimiento				
ASTM D5868				
Resistencia de la unión	125	270	200	
a 121°C				
Modo de fallo	CF (100%)	FT (50-100%)	CF (100%)	

El ejemplo 15B ilustra la mejora en la resistencia del adhesivo a 121°C cuando se añade resina de éster de vinilo a la formulación del invento catalizada por hidroperóxido 15A, que contiene un plastificante no dilutivo. El ejemplo 15C ilustra el efecto contrario en una formulación similar del plastificante dilutivo en el activador comercial SS 620, que contiene más del 70% de plastificante dilutivo.

## ES 2 332 213 T3

### Ejemplo 16

El ejemplo 16 ilustra la eficacia de un elastómero de poliuretano termoplástico soluble, ESTANE 5703 que proporciona una conservación del alargamiento y una excelente adhesión a la fibra de vidrio moldeada abierta y revestimiento de gel.

#### FORMULACIÓN

10	Neopreno AD-10	7,6	
	Estane 5703	6,4	
	Metacrilato de metilo	72,2	
15	Paraloid BTA 753	9,1	
	Ácido metacrílico	5,0	
20	HET	0,5	
	Pasta de BPO al 55%	2,5	
25	Propiedades de tracción		
	ASTM D638		
	24 horas a temperatura ambiente		
30	Resistencia al fallo (psi)	3.688	
	Alargamiento (%)	157	
35	24 horas a temperatura ambiente		
	+ 1 hora a 82°C		
40	Resistencia al fallo (psi)	4.070	
	Alargamiento (%)	120	
45	Resistencia al cizallamiento del recubrimiento		
	ASTM D5868		
50	Fibra de vidrio moldeada abierta	688 PSI	100% de desgarro de la fibra
	Fibra de vidrio del revestimiento del gel	673 PSI	100% de desgarro de la fibra

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición adhesiva que comprende una mezcla de 1 por ciento a 50 por ciento en peso de un polímero clorinado, 0,5 por ciento a 45 por ciento en peso de un elastómero que contiene nitrógeno, un copolímero de acrilonitrilo termoplástico o mezclas de los mismos, y 25 por ciento a 90 por ciento en peso de un monómero de acrilato de alquilo o metacrilato, proporcionó que el polímero clorinado no es polietileno clorosulfonado.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, que comprende 2 por ciento a 40 por ciento, preferentemente 5 por ciento a 30 por ciento en peso de un polímero clorinado, 0,5 por ciento a 25 por ciento, preferentemente 0,5 por ciento a 20 por ciento en peso de un elastómero que contiene nitrógeno y 40 por ciento a 85 por ciento, preferentemente 50 por ciento a 75 por ciento en peso de un monómero de acrilato de alquilo o metacrilato, proporcionó que el polímero clorinado no es polietileno clorosulfonado.
- 15 3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2 en mezcla con de 0,01 a 20 por ciento en peso de un monómero de metacrilato o acrilato de alquilo más alto o C<sub>6</sub>.
- 20 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en mezcla con de 0,01 a 30 por ciento en peso de un modificador de impacto núcleo-carcasa.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en mezcla con de 0,01 a 15 por ciento en peso de un monómero ácido orgánico polimerizable.
- 25 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en mezcla con un sistema catalítico que genera radicales libres.
7. La composición de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 6 en mezcla con un promotor catalítico.
- 30 8. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el polímero clorinado comprende poli(cloruro de vinilo) o una mezcla de poli(cloruro de vinilo) y un elastómero de nitrilo.
9. La composición adhesiva de las reivindicaciones 6 o 7, en la que el sistema catalítico que genera radicales libres comprende de 0,01 a 10 por ciento en peso de un hidroperóxido.
- 35 10. La composición adhesiva de la reivindicación 9, en la que el sistema catalítico que genera radicales libres comprende además de 0,01 a 5 por ciento en peso de un iniciador de amina y/o un activador.
- 40 11. La composición adhesiva de las reivindicaciones 9 o 10, en la que el sistema catalítico que genera radicales libres comprende además de 1 ppm a 5 por ciento en peso de un compuesto organometálico o de 0,001 a 10 por ciento en peso de un compuesto de azufre clorinado.
12. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en la que el sistema catalítico que genera radicales libres comprende además un agente quelante.
- 45 13. La composición adhesiva de una cualquiera de la reivindicaciones 1-12, en la que el elastómero que contiene nitrógeno se selecciona de un elastómero de nitrilo, un elastómero de poliuretano, un elastómero de poliamida, un elastómero de poliimida o combinaciones de los mismos.
- 50 14. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 que comprende además menos de 5 por ciento de un plastificante.

55

60

65