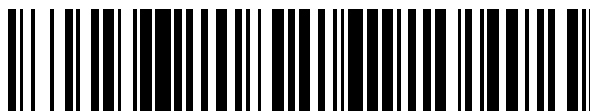


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 847 298**

51 Int. Cl.:

C09J 133/06	(2006.01) C08G 18/67	(2006.01)
C09J 4/00	(2006.01) C08L 9/02	(2006.01)
C09J 4/06	(2006.01) C08L 75/16	(2006.01)
C09J 133/02	(2006.01)	
C09J 133/04	(2006.01)	
C09J 175/16	(2006.01)	
C08F 291/02	(2006.01)	
C08F 291/12	(2006.01)	
C08F 290/06	(2006.01)	
C08G 18/48	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2006** **E 11167586 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020** **EP 2363443**

54 Título: **Adhesivos acrílicos multifase**

30 Prioridad:

15.12.2005 EP 05112193

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2021

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**BARKER GOODALL, PAULINE y
KOTZEV, DIMITER LUBOMIROV**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 847 298 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 acrílicos multifase

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición sin curar, polimerizable, un cartucho de dos partes relacionado y un método para adhesivamente unir dos sustratos con la composición anterior.

Antecedentes de la invención

- 10 **[0002]** Adhesivos acrílicos curan por polimerización por radicales libres de compuestos insaturados, más a menudo ésteres de ácido metacrílico. Los adhesivos acrílicos tienen la ventaja de un curado rápido a temperatura ambiente, una rápida acumulación de resistencia y una buena adhesión a una amplia gama de sustratos. Sin embargo, a menudo los monómeros de éster de ácido metacrílico producen polímeros frágiles. Para lograr uniones adhesivas estructurales, el adhesivo acrílico debe endurecerse. Esto generalmente se logra mediante la adición de modificadores de impacto a la formulación del adhesivo. Ejemplos son policloropreno (US 3,333,025), estireno-butadieno-estireno (US 4,182,644), partículas de polímero núcleo-capa (US 4,942,201), polietileno clorosulfonado (US 4,106,971), oligómeros de poliuretano con funcionalidad metacrílica (US 3,873,640), cauchos de butadieno funcionalizados con metacrílico (US 4,769,419).
- 20 **[0003]** El documento WO98/23658A1 está relacionado con una composición curable que comprende (a) un monómero polimerizable, (b) un polímero de núcleo envolvente; y (c) un componente líquido polimerizable capaz de impartir resistencia a la polimerización del mismo, en donde el monómero polimerizable (a) es diferente del componente polimerizable (c). La composición es adecuada para su uso como revestimiento, como adhesivo.
- 25 **[0004]** Existe la necesidad de adhesivos acrílicos con resistencia mejorada, en particular a temperatura sub-ambiente.

Descripción detallada de la invención

A. Morfología de la composición curada

- 30 **[0005]** Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un (met)acrilato de composición adhesiva curada basada, que comprende al menos dos fases co-continuas de las redes interpenetrantes y al menos dos tipos de inclusiones poliméricas, comprendiendo una de las fases co-continuas un polímero o copolímero de al menos un monómero de ácido acrílico o metacrílico o un derivado del mismo.
- 35 **[0006]** Este objeto se puede lograr mediante el curado de una composición no curada, polimerizable según la reivindicación 1.
- 40 **[0007]** Tales composiciones adhesivas basadas en (met)acrilato curadas con la morfología esbozada muestran resistencia mejorada a la fractura, especialmente a temperaturas sub-ambiente y particularmente tan bajo como -40°C.

Fases co-continuas e IPNs

- 45 **[0008]** Tal como se usa en el presente documento, el término co-continuo significa que la distinción entre las fases dispersa y continua de mezclas de polímeros se hace difícil, ya que cada fase se convierte en continuo en el espacio. Dependiendo de los materiales elegidos, también puede haber regiones en las que la primera fase parezca estar dispersa dentro de la segunda y viceversa. Para obtener una descripción de una variedad de morfologías co-continuas y de métodos para evaluarlas, analizarlas y caracterizarlas, consulte Sperling y las referencias citadas allí (LH Sperling, Capítulo 1 "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", Interpenetrating Polymer Networks, editado por D. Klempner, LH Sperling y LA Utracki, Advances in Chemistry Series No. 239, 3-38, 1994). Cada polímero tiene la forma de una estructura continua, en donde las estructuras de cada polímero se entrelazan entre sí para formar una macroestructura co-continua. Cada estructura permanece independiente de la otra aunque entrelazada. Los materiales que tienen fases co-continuas se pueden preparar mediante varios métodos diferentes. Así, por ejemplo, el material polimérico de la primera fase se puede mezclar mecánicamente con el material polimérico de la segunda fase para lograr un sistema co-continuo. Las fases co-continuas también pueden formarse disolviéndolas primero a partir de extracciones de fluidos supercríticos y luego permitiéndoles que se separen en fases después de la exposición al calor y/o al cizallamiento mecánico.
- 50 **[0009]** Varios métodos y sus combinaciones pueden identificar estructuras de fase co-continuas. Uno de los métodos es el análisis térmico, en particular la espectroscopia térmica mecánica dinámica y la calorimetría diferencial de barrido. Los cambios y/o la ampliación de las transiciones térmicas de los polímeros individuales son una indicación del grado de miscibilidad y/o dispersión de las fases. Cuando la separación de fases está en un nivel de nanoescala (menos de 100 nm) las fases co-continuas se comportan como una interfase que tiene una temperatura de transición vítrea entre la de los dos componentes. Otro método confiable para la identificación de la estructura de fase co-continua es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de secciones microtomadas del adhesivo curado. La tinción de la
- 60
- 65

muestra con tetróxido de osmio ayuda a distinguir visualmente entre las fases.

[0010] Las fases co-continuas de acuerdo con la presente invención también se obtienen mediante la creación de redes de polímeros interpenetrantes (IPN).

[0011] Como se usa en el presente documento, la expresión red interpenetrante significa un polímero o copolímero que comprende dos o más redes que están al menos parcialmente entrelazadas en una escala molecular.

[0012] Algunos de los IPN más importantes incluyen IPN simultáneas, IPN secuenciales, IPN gradiente, IPN de látex, IPN termoplásticas, y semi-IPN. Estos y otros tipos de IPN, sus propiedades físicas (p. ej., diagramas de fase) y los métodos para su preparación y caracterización, se describen, por ejemplo, en LH Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", Interpenetrating Polymer Networks, editado por D. Klemperer, LH Sperling y LA Utracki, Advances in Chemistry Series No. 239, 3-38, 1994.

[0013] IPN simultáneas se pueden hacer mezclando entre sí los respectivos monómeros o prepolímeros, además de los reticulantes y activadores, de dos o más redes de polímero. Los respectivos monómeros o prepolímeros se hacen reaccionar entonces simultáneamente, pero sin interferencias. Así, por ejemplo, se puede hacer que una reacción se desarrolle mediante cinética de polimerización en cadena, y se puede hacer que la otra reacción se desarrolle mediante cinética de polimerización por etapas.

[0014] IPN secuenciales están hechas por primera formación de una red de polímero inicial. Luego, los monómeros, reticulantes y activadores de una o más redes adicionales se hinchan en la red polimérica inicial, donde se hacen reaccionar in situ para producir redes poliméricas adicionales.

[0015] Las IPN en gradiente se sintetizan de tal manera que la composición general o la densidad de reticulación de IPN varía macroscópicamente en el material de un lugar a otro. Tales sistemas se pueden fabricar, por ejemplo, formando una primera red polimérica predominantemente en una superficie de una película y una segunda red polimérica predominantemente en otra superficie de la película, con un gradiente de composición en todo el interior de la película.

[0016] IPN látex están hechas en forma de látex (p. ej., con una estructura de núcleo y cubierta). En algunas variaciones, se pueden mezclar dos o más látex y formar una película, que reticula los polímeros.

[0017] IPN termoplásticas son híbridos entre mezclas de polímeros y IPN que implican reticulaciones físicas en lugar de reticulaciones químicas. Como resultado, se puede hacer que estos materiales fluyan a temperaturas elevadas de una manera similar a la de los elastómeros termoplásticos, pero se reticulan y se comportan como IPN a las temperaturas de uso normal.

[0018] Las semi-IPN son composiciones de dos o más polímeros en las que uno o más de los polímeros están reticulados y uno o más de los polímeros son lineales o ramificados.

[0019] La co-continuidad se puede lograr en sistemas multicomponente así como en sistemas binarios.

Polímeros y monómeros

[0020] Una fase co-continua de la composición obtenida a partir de la composición no curada, polimerizable de la presente invención comprende una combinación de un polímero a partir de los monómeros como se define para el componente (B) en la reivindicación 1 y un acrilato o metacrilato poliuretano derivatizado. Normalmente, los poliuretanos derivatizados son productos de reacción de poliéter o polioles de poliéster con isocianatos difuncionales en los que los productos intermedios contienen grupos isocianato libres. A continuación, se hacen reaccionar (met)acrilatos hidroxifuncionales con la funcionalidad de isocianato del producto anterior produciendo oligómero o polímero de (met)acrilato funcional.

[0021] La otra fase co-continua comprende un caucho de acrilonitrilo de butadieno carboxilado. Como se usa en el presente documento, caucho significa un polímero o copolímero elastomérico con una temperatura de transición vítrea por debajo de - 15°C. Los polímeros de caucho preferidos de acuerdo con la presente invención son homopolímeros o copolímeros de butadieno o de sus derivados. Preferiblemente, la composición curada comprende una fase co-continua que comprende una combinación de un polimetacrilato y un poliuretano metacrilado y una segunda fase co-continua que comprende un caucho de nitrilo de butadieno carboxilado.

Inclusiones poliméricas

[0022] Las inclusiones poliméricas pueden ser de naturaleza particulada (partículas preformadas) y de la naturaleza de tipo de dominio. Estas últimas a menudo resultan de la separación de fases en la matriz durante el curado. Las inclusiones poliméricas pueden estar compuestas por sí mismas de múltiples fases.

[0023] Según la presente invención, al menos un tipo de las inclusiones poliméricas es de naturaleza particulada, preferiblemente con un diámetro medio sobre 20 - 400 nm.

[0024] Las inclusiones poliméricas de naturaleza particulada son partículas de núcleo-cubierta. Se trata de partículas poliméricas preformadas que constan de un núcleo elastomérico blando y una cubierta termoplástica dura. Normalmente se obtienen mediante copolimerización de injerto. Un ejemplo típico de una partícula de cubierta de núcleo de ABS comprende un núcleo de caucho de poli(butadieno-co-estireno) y una cubierta de poli(estireno-co-acrilonitrilo). Un ejemplo típico de una partícula de cubierta de núcleo de MBS comprende un núcleo de estireno-butadieno y una cubierta de polímero o copolímero (met)acrílico. Un ejemplo típico de una partícula de núcleo-cubierta acrílica comprende un núcleo de polímero o copolímero de metacrilato de butilo y una cubierta de poli(metacrilato de metilo). Un ejemplo típico de una partícula de núcleo-capa de silicona comprende un núcleo de polisiloxano y una capa de poli(met)acrílico. Muchos grados de partículas de la cubierta del núcleo están disponibles comercialmente y se utilizan como modificadores de impacto para plásticos. Cuando se incorpora a las composiciones adhesivas sin curar de la presente invención, la cubierta preferiblemente se disuelve o hincha en los monómeros de (met)acrilato del adhesivo, que después del curado del adhesivo asegura una buena conexión entre la matriz adhesiva y el núcleo de caucho de la partícula. Según la invención, las partículas de la cubierta del núcleo comprenden poli(metacrilato de metilo-co-butadieno-co-estireno).

[0025] En una realización preferida adicional de la composición curada, al menos un tipo de inclusión polimérica es de naturaleza de tipo de dominio. Como se usa en este documento, la expresión "dominio" se usa para una región de material que es uniforme en composición química y estado físico. Estas regiones pueden diferir considerablemente en tamaños (p. ej., microdominio de fase y nanodominio de fase).

[0026] Preferiblemente, las inclusiones poliméricas de la naturaleza de tipo de dominio resultan de la separación de fases durante el curado adhesivo. En este caso, los polímeros que forman las IPN también podrían formar las inclusiones poliméricas separadas por fases. Los dominios también se pueden formar como resultado de cambios de solubilidad durante el curado del adhesivo. Los polímeros, cauchos y oligómeros que eran solubles en el adhesivo antes del curado podrían volverse insolubles durante el curado y separarse en fases en dominios en el adhesivo curado. En una realización preferida, las inclusiones poliméricas del tipo de dominio tienen un diámetro medio que varía entre 100 nm y 10 micrómetros.

[0027] En una realización preferida adicional, las inclusiones poliméricas de polímeros de naturaleza comprenden de tipo dominio seleccionado a partir de caucho, preferiblemente caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, - poli(met)acrilato de homo- o copolímero, homo- o copolímero de poliuretano, homo- o copolímero de polisiloxano, homo- o copolímero de poliolefina o una mezcla de los mismos.

[0028] Más preferiblemente, las inclusiones poliméricas son una combinación de partículas de núcleo-cubierta y polímeros separados por fase.

[0029] Endurecimiento significativo e inusual se consigue a partir de esas inclusiones poliméricas que son una mezcla de los tipos anteriores con una variedad de dimensiones físicas, que van desde, por ejemplo, partículas esféricas de 20 - 200 nanómetros de diámetro, dispersas de forma individual o dispersas en forma de aglomerados de partículas que miden un promedio de 500 nm, combinadas con dominios de caucho esféricos separados en fases de tamaños en el intervalo de 1 micrón de 100 nm, y dominios esféricos de polimetilmetacrilato con un tamaño de 1 a 3 micrones.

[0030] La composición de adhesivo curado de la presente invención, que tiene la morfología, como se describe en el presente documento, se caracteriza por la resistencia mejorada, por ejemplo medida como resistencia a la fractura a - 40°C y fuerza al impacto Izod con muescas a 23°C. Sorprendentemente, se descubrió que las composiciones de la presente invención producen adhesivos aún más fuertes a temperaturas más bajas, por ejemplo, a - 40°C, en comparación con el rendimiento correspondiente a temperatura ambiente. Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición curada según las reivindicaciones 1 a 11 para mejorar la resistencia a la fractura, en particular la resistencia a la fractura a temperaturas por debajo del punto de congelación y especialmente a - 40°C.

B. Composición adhesiva sin curar

[0031] Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición no curada, polimerizable, que comprende (A) de 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo de butadieno carboxilado, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo y fosfato de 2-metacrilato de metilo, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano (met)acrilado, y (D) 1 - 20% en peso molecular de al menos un tipo de partícula de cubierta de núcleo que comprende poli(metacrilato de metilo-co-butadieno-co-estireno). Tras el curado, estas composiciones exhiben una resistencia a la fractura mejorada. En una realización preferida de la invención, estas composiciones no curadas producen una composición curada con la morfología descrita anteriormente. Las expresiones utilizadas para los componentes en (A), (B), (C) y (D) se definieron anteriormente, en la sección A, donde se discutió la morfología de la composición curada.

[0032] En una realización preferida adicional, la composición no curada polimerizable también comprende al menos

una amina terciaria. Preferiblemente, la amina terciaria está presente en una cantidad del 0,5 al 7% en peso de la composición total. Las aminas terciarias adecuadas son aminas terciarias aromáticas. Las aminas terciarias preferidas son dihidroxietyl p-toluidina, diisopropil p-toluidina, dimetilo p-toluidina, N,N-dimetilanilina, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metilo]fenol.

[0033] Los monómeros y oligómeros preferidos son aquellos citados en la sección "polímeros y monómeros". A los efectos de la divulgación completa, se remite a esta sección.

[0034] Además de estos monómeros, la composición polimerizable no curada de la presente invención puede comprender además oligómeros, polímeros, copolímeros y cauchos, preferiblemente con grupos insaturados capaces de polimerización o reticulación, o grupos funcionales adicionales capaces de homo- o copolimerización. Para la definición de caucho se hace referencia a la sección "polímeros y monómeros". Estos oligómeros, polímeros, copolímeros, cauchos pueden formar o formar parte de una fase co-continua y/o formar inclusiones en la matriz adhesiva curada. Las inclusiones poliméricas también pueden basarse en los monómeros reactivos descritos anteriormente. Por lo general, estas inclusiones están en forma de dominios separados por fases dentro de las fases co-continuas.

[0035] Las partículas de núcleo-cubierta se describen antes en la sección "inclusión polimérica" y se refiere de nuevo a esta sección con el propósito de la divulgación.

[0036] Los adhesivos pueden contener aditivos que imparten las propiedades deseadas tales como diversos tipos de cera, cargas inorgánicas, microesferas huecas, nanoarcillas hidrófobas o hidrófilas, agentes ignífugos, pigmentos, colorantes, sílice de pirólisis, agentes de acoplamiento, tales como silanos, y promotores de adhesión tales como ácidos orgánicos o inorgánicos.

[0037] Los adhesivos de la presente invención tienen una alta adhesión a varios materiales, incluyendo metales y plásticos de ingeniería. Proporcionan juntas de calidad de ingeniería al unir sustratos similares o diferentes de forma adhesiva. En particular, mejoran la resistencia a la fractura.

Iniciadores de polimerización

[0038] La composición adhesiva sin curar de la presente invención se polimeriza mediante radicales libres. Los radicales normalmente se generan mediante un proceso de reducción-oxidación, en donde el reductor se combina en una parte del adhesivo y el oxidante en la otra. La generación de radicales libres y el subsiguiente curado se produce cuando se mezclan las dos partes del adhesivo. Ejemplos de sistemas redox son peróxidos con aminas aromáticas terciarias; polietileno clorosulfonado con amina terciaria; haluro de sulfonilo con ácido orgánico o inorgánico y sal de metal de transición; iones metálicos con sacarina y/o 1-acetilo-2-fenilhidrazina. Los radicales libres también se pueden generar por oxidación de trialquilboranos. Los adhesivos de la presente invención pueden contener iniciadores de polimerización en forma de complejos de trialquilborano y agentes descomplejantes como los descritos en el documento WO 05/044867 A1.

C. Método de unión

[0039] Un objeto adicional de la presente invención es un método para adhesivamente unir dos sustratos, en donde una composición que comprende (A) 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo de butadieno carboxilado o un precursor del mismo, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo y fosfato de 2-metacrililoioxietilo, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano met(acrilado) y (D) 1 - 20% en peso de al menos un tipo de partícula de la cubierta del núcleo que comprende poli(metilmetakrilato-co-butadieno-co-estireno) se aplica a las superficies y se polimeriza/cura mediante polimerización por radicales libres.

[0040] Las realizaciones preferidas de las composiciones no curadas son aquellas enumeradas en la sección B "composición adhesiva sin curar". A los efectos de la divulgación, se remite a estas secciones.

[0041] Un método preferido usa una composición, que comprende adicionalmente al menos un tipo de amina terciaria. Las aminas terciarias adecuadas son aminas terciarias aromáticas. Las aminas terciarias preferidas son dihidroxietyl p-toluidina, diisopropil p-toluidina, dimetil p-toluidina, N,N-dimetilanilina, 2,4,6-tris[(dimetilamino)metilo]fenol.

[0042] En una realización preferida, la polimerización de radicales libres se inició mediante la adición de una composición que comprende complejos de trialquilborano o amina de trialquilborano.

[0043] Trialquilboranos preferidos son trimetilborano, trietilborano, tripropilborano, triisopropilborano, tributilborano y triisobutilborano. Los complejos preferidos son complejos de los trialquilboranos anteriores con aminas y poliaminas alifáticas y aromáticas. Los complejos más preferidos se basan en compuestos de amina que contienen silicio, como se describe en el documento WO 05/044867 A1.

[0044] En otra realización preferida, la polimerización de radicales libres se inició mediante la adición de una composición que comprende peróxido de dibenzoilo a la composición no curada. Es particularmente preferido un método que, después del curado, produce composiciones como las descritas anteriormente.

5 D. Unidades de dispensación

[0045] Los adhesivos de la presente invención son de dos partes y se pueden envasar de diversas formas, incluyendo cartuchos de dos barriles. Convenientemente, una parte contiene el agente reductor, mientras que la otra parte contiene el agente oxidante. Al mezclar las dos partes, se generan radicales y el adhesivo se cura. Cada parte del adhesivo se puede aplicar sobre las superficies a unir de tal manera que al ensamblar la junta, las dos partes entren en contacto entre sí. Esto incluye aplicar una parte de la formulación adhesiva en una superficie y la segunda parte en la otra superficie. Alternativamente, se pueden aplicar como dos cuentas una al lado de la otra o una encima de la otra (cordón sobre cordón). Sin embargo, preferiblemente, las dos partes se mezclan juntas en un mezclador adecuado y luego se distribuyen en una o ambas superficies a unir.

[0046] Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un cartucho de dos partes que comprende una unidad de dispensación que comprende una primera composición que comprende (A) de 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo de butadieno carboxilado o un precursor del mismo, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metilmetacrilato y fosfato de 2-metacriloiloxietilo, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano met(acrilado) y (D) 1 - 20% en peso de al menos un tipo de partícula de cubierta central que comprende poli(metacrilato de metilo-butadieno-co-estireno), y una segunda unidad dispensadora que comprende una segunda composición que comprende al menos un compuesto capaz de inducir la polimerización de dicha primera composición.

[0047] La expresión "caucho" se define bajo sección A. Las realizaciones preferidas de las composiciones no curadas son las enumeradas en la sección B "composición adhesiva sin curar". A los efectos de la divulgación, se remite a estas secciones. En una realización preferida de la invención, la primera composición del cartucho de dos partes también comprende al menos un tipo de amina terciaria. En una realización preferida adicional, una unidad mezcladora estática unida al cartucho de dos partes. Las dos composiciones se pueden mezclar en proporciones de volumen que varían ampliamente. Las relaciones de volumen utilizadas en los ejemplos de la invención fueron 1:1, 2:1 y 10:1, que serían adecuadas para cartuchos y equipos dispensadores disponibles comercialmente. Las relaciones de volumen preferidas pueden variar entre (9-11): 1, más preferiblemente (9,5 - 10,5): 1 y lo más preferiblemente (9,8 - 10,2): 1.

35 Procedimientos experimentales

Colada de muestras

[0048] Una formulación del adhesivo se combinó con Agomet® Hardener Red Paste (un producto comercial de Huntsman Advanced Materials, que contiene 22-25% en peso de peróxido de dibenzoilo) en una proporción de 10:1 en peso, se mezcló completamente y se fundió en moldes de aluminio de 80 mm x 80 mm x 4 mm para Prueba Izod y 80 mm x 80 mm x 8 mm para pruebas de resistencia a la fractura y Tem. La superficie del molde en contacto con el adhesivo se cubrió con una película de teflón con respaldo adhesivo para evitar la adhesión. El material se dejó curar a temperatura ambiente. El desmoldeo se realizó después de 24 horas. Las muestras se mecanizaron en las dimensiones requeridas para las pruebas específicas.

Espectroscopia térmica mecánica dinámica

[0049] Las muestras de tamaño 4 mm x 4 mm x 10 mm se analizaron en el modo de compresión durante un intervalo de temperatura de - 100°C a 150°C, usando dinámica de frecuencias de 10 Hz, la carga dinámica de 25N y velocidad de rampa térmica de 2°C/min. El módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y tan δ se registraron en cada intervalo de 3°C. Las Temperaturas correspondientes al máximo de picos de tan δ se tomaron como temperaturas de transición vítrea (T_g).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

[0050] Se preparó una muestra de dimensiones de 3 mm x 3 mm x 8 mm y una pirámide microtomada en un extremo. La parte superior de la pirámide se cortó con un cuchillo de diamante con un área de 0,1 mm x 0,1 mm. A continuación, la muestra se tiñó con tetróxido de osmio durante 10 días. Una vez teñida, se microtaron secciones ultrafinas de 80 nm a 120 nm de la superficie preparada, se hicieron flotar sobre agua y se transfirieron a una rejilla de cobre para el análisis TEM. El análisis se llevó a cabo a 120 kV utilizando un aumento que varía de 1500 a 50000, dependiendo de las características de la muestra.

Procedimiento de mecánica de fractura elástica lineal para determinar K_{1c} y G_{1c}

[0051] Se preparó una muestra de dimensiones b x w x l = 7,5 mm x 15 mm x 65 mm. Se mecanizó una muesca a una profundidad de 5 mm en el punto medio de 32,5 mm. Justo antes de probar, se introdujo una muesca afilada en

el área mecanizada con una nueva hoja de afeitar. La profundidad total de la entalladura está limitada a 6,75 - 8,25 mm. La muestra con muescas se probó en una configuración de curvatura de tres puntos. Se utilizaron un tramo de prueba de 60 mm y una velocidad de la cruceta de 10 mm/min. La prueba se llevó a cabo en compresión y prosiguió hasta que se produjo la fractura o hasta que se formó una bisagra si el material era muy resistente. La prueba y los cálculos se realizaron en estricta observancia de la Norma de Mecánica de Fractura Elástica Lineal para la Determinación de K_{Ic} y G_{Ic} para Plásticos, marzo de 1990, Sociedad Europea de Integridad Estructural. La prueba se llevó a cabo a menos 40°C. Se informa el resultado promedio de 5 probetas.

Resistencia al impacto Izod con muesca

[0052] La resistencia al impacto Izod con muesca se llevó a cabo a temperatura ambiente (23°C) después de la ISO 180 a 1982 (E), utilizando la muestra tipo 4 con la muesca tipo A. Se está informando el resultado promedio de 5 muestras de ensayo.

Determinación de la resistencia adhesiva

[0053] El tamaño de las probetas de plástico era de 85 mm x 25 mm x 3 mm. Los sustratos de plástico se desengrasaron frotando con isopropanol. El tamaño de la muestra de aluminio era de 114 mm x 25 mm x 1,6 mm. Los sustratos de aluminio se desengrasaron con tricloroetileno, se pulieron con chorro de arena y se aclararon con acetona. La composición adhesiva se distribuyó sobre una superficie del par de sustratos. Las dos superficies se acoplaron y sujetaron entre sí con una abrazadera de tubo tipo compresor. El área de superposición fue de 25,0 mm x 12,5 mm para las muestras de aluminio y de 25,0 mm x 5,0 mm para las muestras de plástico. Se dejó que permanecieran pequeñas cantidades de película adhesiva exprimida del área solapada. Las juntas unidas se dejaron curar durante 24 h a 23°C. A continuación, se retiraron las abrazaderas y se ensayó la resistencia al cizallamiento por tracción (TSS) de las juntas unidas según ISO 4587 a una velocidad de la cruceta de 15 mm/min para las juntas de aluminio y 10 mm/min para las juntas de plástico. Los valores de TSS se registraron en megapascuales (MPa). Se informa el valor medio de 5 juntas probadas. Las cizallas de traslape de aluminio a - 40°C se miden de la misma forma que antes (es decir, traslape de 25x12,5 mm, curado 24 horas a 23°C y tirado a una velocidad de cruceta de 15 mm/min) excepto que la junta de cizalla plantilla se sujeta durante 10 min para permitir que se llegue a - 40°C antes de tirar de la junta. La plantilla está rodeada por una cubierta envolvente aislada que está a - 40°C utilizando nitrógeno líquido.

Materiales

[0054] Los siguientes materiales se utilizaron en la preparación de las formulaciones de ejemplo:

MMA: metacrilato de metilo, obtenido de Aldrich:

MA: ácido metacrílico, obtenido de Aldrich

MAPU: poliuretano metacrilado, basado en el producto de reacción de poli(tetrahidrofurano), con peso molecular 1000, y 2,4-diisocianato de tolieno (TDI) cuyo producto se remata en los extremos con metacrilato de hidroxietilo. La síntesis de MAPU se llevó a cabo de acuerdo con las enseñanzas de US 3,873,643. El producto se diluye con un 10% en peso de metacrilato de metilo.

CBN: caucho de butadieno-nitrilo parcialmente carboxilado, obtenido como Nipol® 1072CG de Zeon Chemicals, EE. UU.

EGMP: fosfato de metacrilato de etilenglicol, obtenido de Aldrich

DHEPT: N,N-Bis-(2-hidroxietilo) p-toluidina, obtenido de Roehm GmbH, Alemania

TDMAMP: 2,4,6-tris[(dimetilamino)metilo]fenol, obtenido de Aldrich

C140: Metablen C140, modificador de impacto de partículas núcleo-cubierta MBS fabricado por AtoFina

C350: Metablen C350, modificador de impacto de partículas núcleo-cubierta MBS fabricado por AtoFina

E901: Metablen E901, modificador de impacto de partículas de núcleo-cubierta MBS fabricado por AtoFina

Agomet® Hardener Red Paste: producto comercial de Huntsman Advanced Materials que contiene 22-25% de peróxido de dibenzoilo.

Estabilizadores: ácido cloranílico, obtenido de Aldrich e Irganox® 1330, obtenido de Ciba Specialty Chemicals, Suiza.

Sin curar. Preparación polimerizable adhesiva (procedimiento general)

[0055] CBN se disolvió en MMA usando un dispersador de alta velocidad. A esta solución se le añadió MAPU y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una solución homogénea. Se añadieron y dispersaron partículas de núcleo-cubierta de MBS hasta que resultó un producto homogéneo. Posteriormente, se añadieron TDMAMP, DHEPT y estabilizadores y se homogeneizó la mezcla. Finalmente, se añadieron MA y EGMP y se homogeneizó la mezcla. La temperatura durante la mezcla no debe exceder los 60°C.

[0056] Para preparar las muestras para el ensayo o uniones enlazadas adhesivas, se mezclaron el adhesivo polimerizable y Agomet® Hardener Red Paste en relación de 10:1 en peso.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

[0057] Un adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 263,22 g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g
 DHEPT - 8,25 g
 TDMAMP - 3,00 g
 Estabilizadores: 0,03 g

[0058] El adhesivo curado mostró una única Tg a 120°C. G_{1c} a -40°C fue 99 J/m². El Izod con muescas a temperatura ambiente fue de 1,3 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 7 MPa a 23°C y 4 MPa a -40°C.

TEM reveló una estructura homogénea sin rasgos distintivos.

Ejemplo comparativo 2

[0059] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 203,22 g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g
 DHEPT - 8,25 g
 TDMAMP - 3,00 g
 C140 - 60,00g
 Estabilizadores - 0,03 g

[0060] El adhesivo curado mostró una única Tg a 115°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 183 J/m². Se determinó que el Izod con muescas a temperatura ambiente era de 1,5 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 22 MPa a 23°C y 10 MPa a -40°C.

TEM reveló una matriz homogénea sin rasgos distintivos en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrones de diámetro, todas las partículas dispersas individualmente.

Ejemplo comparativo 3

[0061] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 203,22 g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g
 DHEPT - 8,25 g
 TDMAMP - 3,00 g
 E901 - 60,00g
 Estabilizadores - 0,03 g

[0062] El adhesivo curado mostró dos Tg a -70°C y 112°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 974 J/m². Se determinó que el Izod con muescas a temperatura ambiente era de 3,8 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 22 MPa a 23°C y 23 MPa a -40°C.

TEM reveló una matriz homogénea sin rasgos distintivos en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrones de diámetro, dispersas individualmente o dispersas como aglomerados de partículas que medían un promedio de 500 nm.

Ejemplo comparativo 4

[0063] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 179,41 g
 MAPU - 83,81 g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g

DHEPT - 8,25 g
TDMAMP - 3,00 g
Estabilizadores - 0,03 g

- 5 **[0064]** El adhesivo curado mostró una única T_g a 90°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 517 J/m². Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de 1,5 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 25 MPa a 23°C y 17 MPa a -40°C
TEM reveló una matriz de fase co-continua.

10 Ejemplo comparativo 5

[0065] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

15 MMA - 179,37 g
MAPU - 55,20 g
CBN - 34,50 g
MA - 15,00 g
EGMP - 10,50 g
20 DHEPT - 2,40 g
TDMAMP - 3,00 g
Estabilizadores - 0,03 g

- 25 **[0066]** El adhesivo curado mostró una sola T_g a 101°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 1987 J/m². Se determinó que el Izod con muescas a temperatura ambiente era de 2,9 kJ/m².
TEM reveló una matriz de fase co-continua en donde se dispersaron dominios de caucho esféricos separados en fase de tamaños en el intervalo de 100 nm a 1 micra.

30 Ejemplo comparativo 6

[0067] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

35 MMA - 104,79 g
MAPU - 83,43 g
MA - 15,00 g
EGMP - 10,50 g
DHEPT - 8,25 g
TDMAMP - 3,00 g
40 C350 - 75,00 g
Estabilizadores - 0,03 g

- 45 **[0068]** El adhesivo curado mostró dos T_g a -36°C y 67°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 2360 J/m². Se determinó que el Izod con muescas a temperatura ambiente era de 39,6 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 14 MPa a 23°C y 37 MPa a -40°C.

[0069] La TEM reveló una matriz de fase co-continua en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrómetros de diámetro, individualmente dispersas o dispersadas como aglomerados de partículas que medían un promedio de 500 nm. La matriz también contenía dominios esféricos de polimetilmetacrilato con un tamaño de 1 a 3 micrones.

50 Ejemplo comparativo 7

[0070] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

55 MMA - 161,51 g
MAPU - 55,30 g
CBN - 26,07 g
MA - 15,00 g
60 EGMP - 10,50 g
DHEPT - 2,49 g
TDMAMP - 3,00 g
C350 - 26,10 g
Estabilizadores - 0,03 g

- 65 **[0071]** El adhesivo curado mostró una única T_g a 100°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 2770 J/m². Se determinó que

el Izod con muescas a temperatura ambiente era de 8,2 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 32 MPa a 23°C y 40 MPa a -40°C

TEM reveló una matriz de fase co-continua en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrones de diámetro, individualmente dispersas o dispersas como aglomerados de partículas de medición en un promedio de 500 nm, también dominios de caucho esféricos separados en fases de tamaños en el intervalo de 2 a 3 micrones, también dominios esféricos de polimetilmetacrilato con tamaño de 1 a 3 micrones.

Ejemplo 1

[0072] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 136,14 g
 MAPU - 89,73 g
 CBN - 34,56 g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g
 DHEPT - 2,49 g
 TDMAMP - 3,00 g
 C350 - 8,55 g
 Estabilizadores - 0,03 g

[0073] El adhesivo curado mostró una única Tg a 90°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 5435 J/m². Se determinó que el Izod con muescas a temperatura ambiente era 18,6 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 25 MPa a 23°C y 39 MPa a -40°C

TEM reveló una matriz de fase co-continua en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrones de diámetro, individualmente dispersas o dispersas como aglomerados de partículas de medición en un promedio de 500 nm, también dominios de caucho esféricos separados en fases de tamaños en el intervalo de 100 nm de 1 micrón, también dominios esféricos de polimetilmetacrilato con un tamaño de 1 a 3 micrones.

Tabla 1

[0074] Los resultados de los ejemplos anteriores y ejemplos comparativos se han resumido para mayor claridad en la Tabla 1.

Tabla 1

Adhesivo	T _g (°C)	G _{1c} a (- 40°C (J/m ²))	Izod a 23°C (kJ/m ²)	TSSAt 23°C (MPa)	TSSAt- 40°C (MPa)	Co matriz continua	Detalles de la matriz	Nº de inclusiones	Detalles de inclusiones
Ej. Comp. 1	120°C	99	1,3	7	4	No	-	0	
Ej. Comp. 2	115°C	183	1,5	22	10	No	-	1	Partículas esféricas monodispersas de 80 nm de diámetro. Dispersas individualmente.
Ej. Comp. 3	-70°C; 112°C	974	3,8	23	23	No	-	1	Partículas esféricas monodispersas de 80 nm de diámetro. Dispersas individualmente o como aglomerados de 500 nm.
Ej. Comp. 4	90°C	517	1,5	25	17	si	PMMA + PU	0	
Ej. Comp. 5	101°C	1987	2,9			si	PMMA + PU + CBN	1	Dominio de caucho separado en fase esférica de tamaños de 100 nm a 1 micra.
Ej. Comp. 6	-36°C 67°C	2360	39,6	14	37	si	PMMA + PU	2	Partículas esféricas monodispersas de 80 nm de diámetro. Dispersas individualmente o como aglomerados de 500 nm. Inclusiones de PMMA de tamaño 1 a 3 micrones.
Ej. Comp. 7	100°C	2770	8,2	32	40	si	PMMA + PU + CBN	3	Partículas esféricas monodispersas de 80 nm de diámetro. Dispersas individualmente o como aglomerados de 500 nm. Dominios de caucho separados en fase esférica de tamaño de 2 a 3 micrones. Inclusiones de PMMA de tamaño 1 a 3 micrones.
Ej. 1	90°C	5435	18,6	25	39	si	PMMA + PU + CBN	3	Partículas esféricas monodispersas de 80 nm de diámetro. Dispersas individualmente o como aglomerados de 500 nm. Dominios de caucho separados en fase esférica de tamaño de 2 a 3 micrones. Inclusiones de PMMA de tamaño 1 a 3 micrones.

Ejemplo 4

[0075] El adhesivo se preparó como se ha descrito anteriormente mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades especificadas:

MMA - 136,71 g
 MAPU - 83,43g
 CBN - 34,53g
 MA - 15,00 g
 EGMP - 10,50 g
 DHEPT - 8,25 g
 TDMAMP - 3,00 g
 C350 - 8,55 g
 Estabilizadores - 0,03 g

[0076] El adhesivo curado mostró una única Tg a 85°C. Se midió que G_{1c} a -40°C era 4239 J/m². Se determinó que el Izod con muesca a temperatura ambiente era de 21,0 kJ/m². La resistencia al cizallamiento por tracción para juntas unidas con aluminio fue de 25 MPa a 23°C y 37 MPa a -40°C

TEM reveló una matriz de fase co-continua en donde se dispersaron partículas esféricas de 80 micrones de diámetro, individualmente dispersas o dispersas como aglomerados de partículas de medición en un promedio de 500 nm, también dominios de caucho esféricos separados en fases de tamaños en el intervalo de 100 nm de 1 micrón, también dominios esféricos de polimetilmetacrilato con un tamaño de 1 a 3 micrones.

[0077] El adhesivo se utiliza para hacer uniones adhesivas enlazadas siguiendo el procedimiento descrito.

[0078] Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Sustrato	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Tipo de falla
Aluminio/Aluminio	25,3	Fallo cohesivo dentro del adhesivo
Polycarbonato/polycarbonato	12,7	Mixto (falla del sustrato y falla del adhesivo)
PVC/PVC	11,8	Fallo del sustrato
ABS/ABS	12,2	Mixto (falla del sustrato y falla del adhesivo)
ABS = copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno PVC = cloruro de polivinilo		

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición polimerizable sin curar que comprende (A) 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo butadieno carboxilado, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo y fosfato de 2-metacrililoiloxietilo, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano (met)acrilado y (D) 1 - 20% en peso de la composición total de al menos un tipo de partícula del núcleo de la cubierta que comprende poli(metacrilato de metilo-co-butadieno-co-estireno).
- 10 **2.** Una composición polimerizable sin curar de acuerdo con la reivindicación 1, que al curar produce una composición adhesiva curada basada en (met)acrilato, que comprende al menos dos fases co-continuas de redes interpenetrantes y al menos dos tipos de inclusiones poliméricas, comprendiendo una de las fases co-continuas un polímero de al menos un monómero de ácido acrílico o metacrílico o de un derivado del mismo.
- 15 **3.** Composición polimerizable sin curar según la reivindicación 1 ó 2, que también comprende al menos un tipo de amina terciaria.
- 20 **4.** Una composición polimerizable, sin curar, según la reivindicación 3, en donde la cantidad de amina terciaria es del 0,5 al 7% en peso de la composición total.
- 25 **5.** Un cartucho de dos partes que comprende una unidad dispensadora que comprende una primera composición que comprende (A) 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo butadieno carboxilado o un precursor del mismo, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo y fosfato de 2-metacrililoiloxietilo, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano (met)acrilado y (D) 1 - 20% en peso de la composición total de al menos un tipo de partícula de cubierta central que comprende poli(metacrilato de metilo-cobutadieno-co-estireno), y una segunda unidad dispensadora que comprende una segunda composición que comprende al menos un compuesto capaz de inducir la polimerización de dicha primera composición.
- 30 **6.** Cartucho de dos partes según la reivindicación 5, en donde la primera composición también comprende al menos un tipo de amina terciaria.
- 35 **7.** Un cartucho de dos partes según la reivindicación 5 o 6, que tiene una unidad de mezcla estática unida al cartucho.
- 40 **8.** Un método para unir adhesivamente dos sustratos, en donde una composición polimerizable sin curar que comprende (A) 5 - 20% en peso de la composición total de un caucho de acrilonitrilo butadieno carboxilado o un precursor del mismo, (B) 30 - 70% en peso de la composición total de una mezcla de monómeros que comprende ácido metacrílico, metacrilato de metilo y 2-metacrililoiloxietilfosfato, (C) 10 - 40% en peso de la composición total de un poliuretano (met)acrilado y (D) 1 - 20% en peso de la composición total de al menos un tipo de partícula de la cubierta del núcleo que comprende poli(metilmecacrilatoco-butadieno-co-estireno) se aplica a superficies y se polimeriza/cura mediante polimerización por radicales libres.
- 45 **9.** Un método según la reivindicación 8, en donde la composición comprende adicionalmente al menos un tipo de amina terciaria.
- 50 **10.** Un método según la reivindicación 8, en donde la polimerización por radicales libres se inicia añadiendo una composición que comprende peróxido de dibenzoilo a la composición sin curar.
- 55 **11.** Un método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde la polimerización por radicales libres se inicia añadiendo una composición que comprende complejos de trialkylborano o trialkylborano amina a la composición sin curar.
- 60 **12.** Un método según las reivindicaciones 8 a 11, que después del curado produce una composición adhesiva curada a base de (met)acrilato, que comprende al menos dos fases co-continuas de redes interpenetrantes y al menos dos tipos de inclusiones poliméricas, una de las fases continuas que comprenden un polímero de al menos un monómero de ácido acrílico o metacrílico o de un derivado del mismo.

60

65



Figura 1 Fotógrafo TEM del Ejemplo Comparativo 1, marcado circular en el fotógrafo es degradación causada por haz de electrones (amplificación x4600)

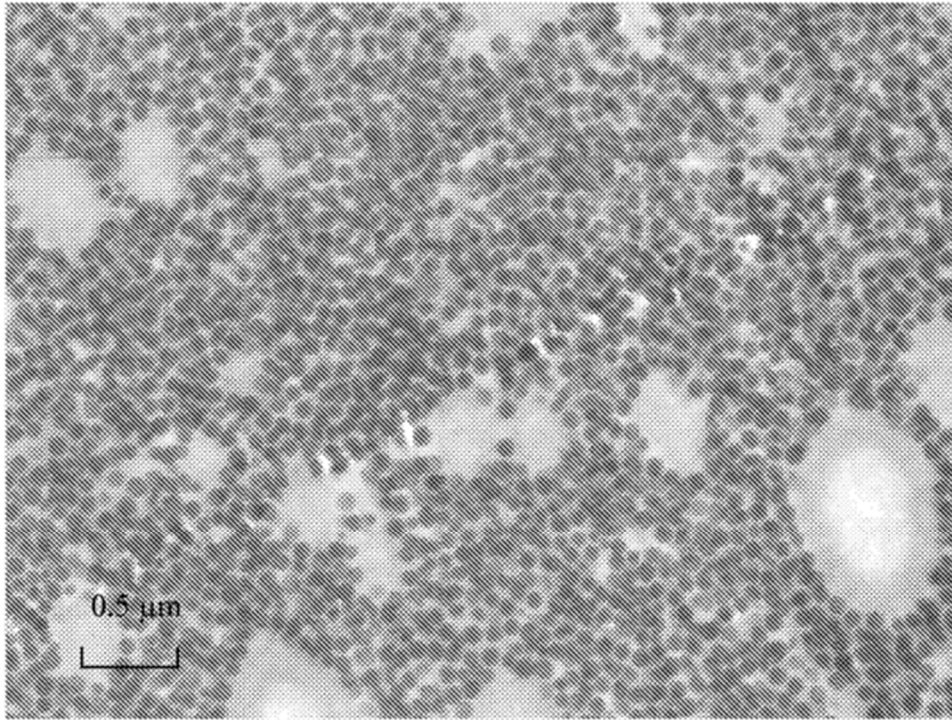


Figura 2 Fotógrafo TEM del Ejemplo Comparativo 4 (amplificación x11000)

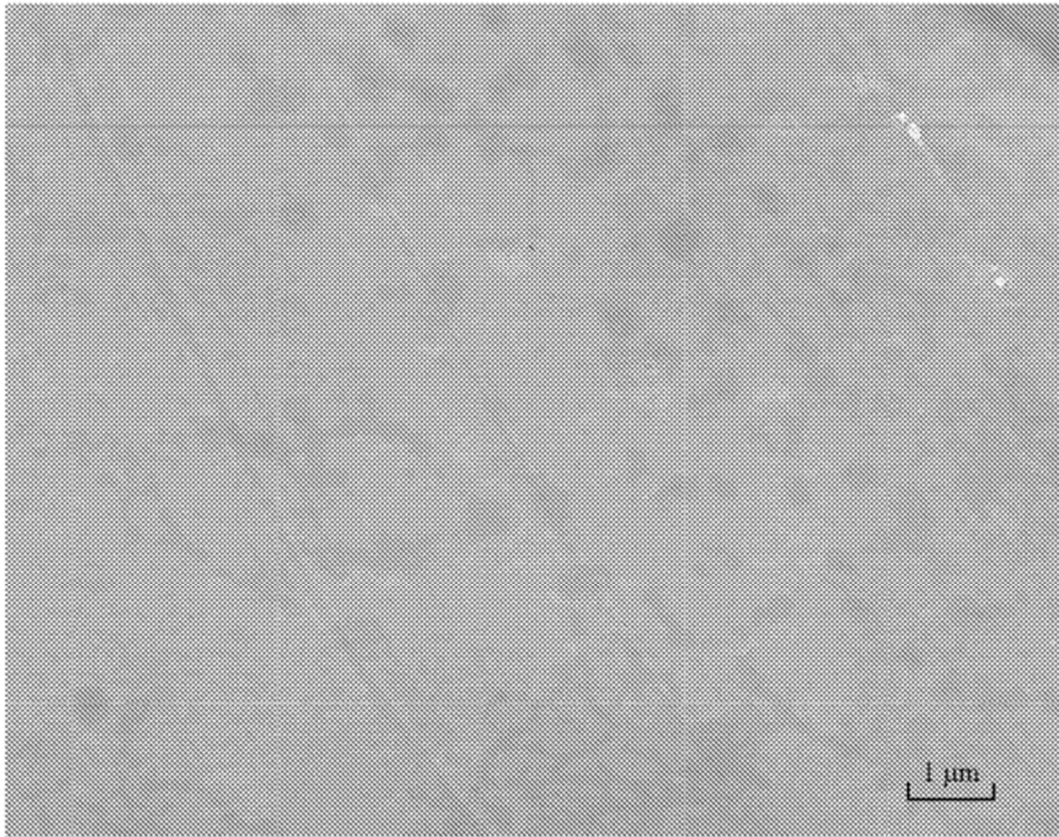


Figura 3 Fotógrafo TEM del Ejemplo Comparativo 4 (amplificación x11000)

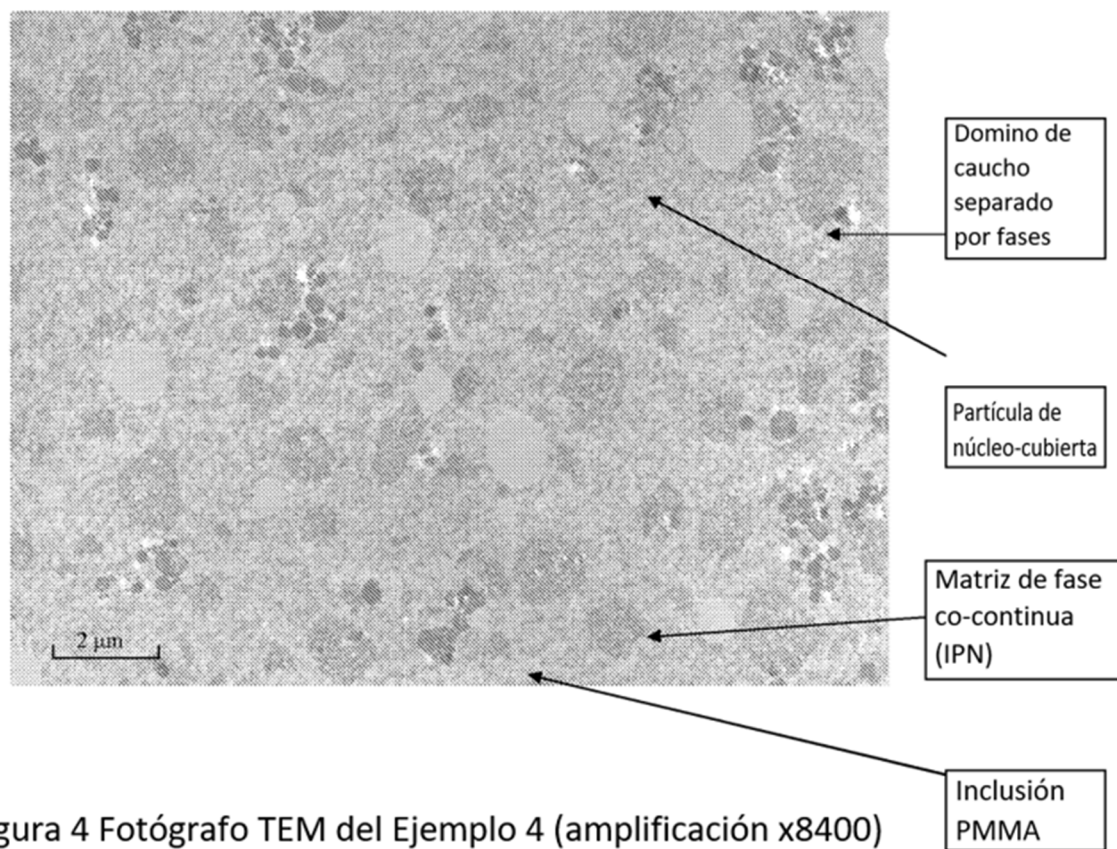


Figura 4 Fotografía TEM del Ejemplo 4 (amplificación x8400)