

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 665**

51 Int. Cl.:

C08F 222/32 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2020** **PCT/EP2020/063378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020** **WO20249352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2020** **E 20726371 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3983460**

54 Título: **Sistemas adhesivos de cianoacrilato de dos partes curables por radicales libres y modificados con óxido de grafeno**

30 Prioridad:

12.06.2019 IN 201941023223

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

06.08.2024

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

TRIVEDI, KRUNAL;
TALE, NISHANT y
SHAH, JAYESH P

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 976 665 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas adhesivos de cianoacrilato de dos partes curables por radicales libres y modificados con óxido de grafeno

5 Campo técnico de la invención

La presente invención según las reivindicaciones adjuntas se refiere a un adhesivo de cianoacrilato de dos partes que comprende un óxido de grafeno.

10 El cianoacrilato de dos partes según la presente invención proporciona buena resistencia a la cizalladura por tracción y al pelado en T.

Antecedentes técnicos de la invención

15 Los adhesivos a base de cianoacrilato son conocidos por su capacidad de unirse rápidamente a una amplia gama de sustratos. Los adhesivos a base de cianoacrilato pueden presentar un rendimiento más débil al exponerlos a condiciones de temperatura y/o humedad relativa elevadas. Para superar dicha desventaja, se han introducido adhesivos adicionales en los adhesivos a base de cianoacrilato para mejorar el rendimiento. Actualmente existe una
20 variedad de sistemas híbridos en el mercado basados en cianoacrilatos y epóxidos. Los epóxidos han sido ampliamente utilizados, debido a que la composición epoxi, una vez curada, forma enlaces robustos entre una amplia diversidad de sustratos. Sin embargo, los sistemas híbridos actuales con frecuencia presentan una resistencia a la cizalladura por tracción limitada. Además, al utilizarlos como adhesivo estructural, la resistencia podría no ser suficiente para satisfacer los exigentes requisitos de robustez de la unión. Puede conseguirse una resistencia a la cizalladura por tracción elevada utilizando monómeros/oligómeros de alto rendimiento; sin embargo, esto incrementa
25 los costes totales. Además, los sistemas de dos partes híbridos actuales no disponen de un indicador visual de mezcla para indicar la completitud del mezclado.

En ocasiones, se han utilizado rellenos en los sistemas híbridos; sin embargo, los rellenos no incrementan necesariamente la resistencia de la adhesión. Además, la elevada carga de los rellenos puede comportar problemas
30 de procesamiento, una viscosidad mayor, una adhesión más débil y una mezcla inadecuada debido a las diferencias de viscosidad entre las dos partes de la composición.

Por lo tanto, existe una necesidad de un adhesivo de cianoacrilato que pueda producirse a bajo coste y que mantenga simultáneamente el rendimiento como adhesivo estructural.

35 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un adhesivo de cianoacrilato de dos partes que comprende: a) una primera parte que comprende un componente cianoacrilato; un catalizador peróxido; un estabilizante y un espesante, y b) una
40 segunda parte que comprende un componente (meta)acrilato, un óxido de grafeno, un promotor de la adhesión, una sal de metal y una sílice ahumada.

La presente invención se refiere, además, a una composición de cianoacrilato de dos partes según la presente invención, en la que la primera parte es transparente y la segunda parte es negra.

45 La presente invención comprende, además, una composición de cianoacrilato de dos partes según la presente invención, en la que la primera parte y la segunda parte están alojadas, cada una, en una cámara separada de un envase de doble cámara.

50 Descripción detallada de la invención

En los párrafos siguientes se describe la presente invención en mayor detalle. Cada aspecto descrito de esta manera puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, puede combinarse cualquier característica que se indique como preferente o ventajosa con cualquier otra
55 característica o características indicadas como preferentes o ventajosas.

En el contexto de la presente invención, los términos utilizados deben interpretarse de acuerdo con las definiciones siguientes, a menos que el contexto indique lo contrario.

60 Tal como se utilizan en la presente memoria, las formas singulares "un", "una", "el" o "la" incluyen tanto los referentes singulares como los plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones «que comprende» y «comprende» tal como se utilizan en la presente memoria son sinónimas de «incluyendo», «que incluye», «conteniendo» y «que contiene» y son inclusivas o abiertas y no excluyen miembros, elementos o etapas de método adicionales no indicados.

La enumeración de extremos numéricos incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los intervalos respectivos, así como los extremos indicados.

5 Todos los porcentajes, partes, proporcionados y similares mencionados en la presente memoria son en peso, a menos que se indique lo contrario.

10 Cuando una cantidad, una concentración u otros valores o parámetros se expresan en forma de un intervalo, un intervalo preferente o un valor límite superior preferente y un valor límite inferior preferente, debe entenderse que cualesquiera intervalos obtenidos mediante combinación de cualquier límite o valor superior preferente con cualquier límite o valor inferior preferente están específicamente dados a conocer, sin considerar si los intervalos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

15 A menos que se indique lo contrario, todos los términos utilizados en la descripción de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, presentan los mismos significados entendidos comúnmente por el experto habitual en la materia a la que se refiere la presente invención. A modo de guía adicional, se incluyen definiciones de términos para una mejor apreciación de la enseñanza de la presente invención.

20 La presente invención se refiere a un adhesivo de cianoacrilato de dos partes que comprende: a) una primera parte que comprende un componente cianoacrilato; un catalizador peróxido; un estabilizante y un espesante, y b) una segunda parte que comprende un componente (meta)acrilato, un óxido de grafeno, un promotor de la adhesión, una sal de metal y una sílice ahumada.

25 La composición según la presente invención proporciona un buen rendimiento como adhesivo estructural, buena resistencia de la adhesión, buenos tiempos de apertura y fijación, una resistencia a la cizalladura por tracción mejorada en acero dulce con granallado (GBMS, por sus siglas en inglés) y una resistencia mejorada al pelado en GBMS y aluminio abrasionado

30 El color de la primera parte de la composición es transparente y el color de la segunda parte de la composición es negro, y esta diferencia de color actúa como un indicador del nivel de mezcla de la primera y segunda partes. Ello es muy importante, debido a que un nivel de mezclado alto de la primera y segunda parte es la clave de un buen rendimiento.

35 La primera parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un componente de cianoacrilato. Un componente de cianoacrilato adecuado para la utilización en la presente invención comprende $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{-COOR}$, en el que R se selecciona de los grupos alquilo, alcóxialquilo, cicloalquilo, alquenoilo, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo, preferentemente R es grupo alquilo, y más preferentemente R es grupo etilo.

40 Resulta preferente la realización en la que R es grupo etilo debido a que proporciona una buena fijación, buena adhesión y una polimerización rápida.

Entre los componentes de cianoacrilato disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, el cianoacrilato de etilo de Weifang Dekel Innovative Materials Co. Ltd.

45 El componente cianoacrilato puede estar presente en un adhesivo de cianoacrilato de dos partes según la presente invención en una cantidad de entre 60 % y 95 % en peso del peso total de la primera parte, preferentemente de entre 68 % y 95 %, y más preferentemente de entre 75 % y 95 %.

50 Resulta preferente el intervalo de entre 60 % y 95 % debido a que una proporción inferior a 60 % de componente cianoacrilato podría conducir a una pérdida de rendimiento, mientras que una cantidad superior a 95 % podría no mejorar el rendimiento pero incrementar los costes totales.

55 La primera parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un catalizador de peróxido. El catalizador de peróxido cataliza la polimerización de un componente (meta)acrilato en la segunda parte de la composición.

60 El catalizador de peróxido adecuado para la utilización en la primera parte se selecciona preferentemente del grupo que consiste en peróxido de terc-butilo o perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de benzoilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de laurilo y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en perbenzoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y mezclas de los mismos.

Los catalizadores de peróxido anteriormente mencionados resultan preferentes debido a que se mantienen muy estables en la presencia de un monómero de cianoacrilato.

65 Entre los catalizadores de peróxido disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, perbenzoato de terc-butilo de AkzoNobel.

El catalizador de peróxido puede estar presente en una cantidad de entre 0,1 % y 7 % en peso del pesto total de la primera parte, preferentemente de entre 2 % y 6,75 %, más preferentemente de entre 4,5 % y 6,5 %.

5 Resulta preferente el intervalo de entre 0,1 % y 5 %, debido a que una cantidad inferior a 0,1 % de catalizador de peróxido podría conducir a una polimerización incompleta, mientras que una cantidad superior a 5 % podría conducir a una polimerización excesivamente rápida.

10 La primera parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un estabilizante. El estabilizante mejora la vida útil de la composición mediante la estabilización del componente cianoacrilato.

15 Un estabilizante adecuado para la utilización en la primera parte se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidroquinona, ácidos sulfónicos, BF_3 , SO_2 , ácidos bóricos, sales de zinc, ácidos fosfóricos, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos, preferentemente el estabilizante es BF_3 .

Entre los estabilizantes disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, BF_3 de BASF SE.

20 El estabilizante de peróxido puede estar presente en una cantidad de entre 1 % y 5 % en peso del peso total de la primera parte, preferentemente de entre 2 % y 4,5 %, más preferentemente de entre 2,5 % y 4 %.

25 El intervalo de entre 1 % y 5 % resulta preferente, debido a que una cantidad inferior a 1 % del estabilizante podría conducir a una estabilización no adecuada y a una vida útil corta, mientras que una cantidad superior a 5 % podría conducir a una reactividad adversamente afectada, y por lo tanto, a tiempos de fijación y apertura extendidos.

La primera parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un espesante. El espesante modifica la viscosidad de la primera parte de la composición.

30 El espesante adecuado para la utilización en la primera parte se selecciona preferentemente del grupo que consiste en copolímero de etileno-acetato de polivinilo, copolímero de fluoruro de polivinilo, sílice ahumada y mezclas de los mismos.

35 Entre los espesante disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, Levapren 900 de ARLANXEO Deutschland GmbH.

El espesante puede estar presente en una cantidad de entre 1 % y 30 % en peso del peso total de la primera parte, preferentemente de entre 10 % y 27 %, y más preferentemente de entre 15 % y 25 %.

40 Resulta preferente el intervalo de entre 1 % y 30 %, debido a que una cantidad inferior a 1 % del espesante podría conducir a una viscosidad no ideal y a un mezclado incompleto, mientras que una cantidad superior a 30 % del espesante podría conducir a una composición excesivamente viscosa y a un bajo rendimiento al nivel de monómero.

45 La primera parte de la composición de cianoacrilato de dos partes puede comprender opcionalmente un promotor de la adhesión. El promotor de adhesión opcional en la primera parte promueve la adhesión a las superficies metálicas.

El promotor de adhesión adecuado para la utilización en la primera parte es un ácido. Preferentemente, el ácido se selecciona del grupo que consiste en H_3PO_2 , H_2SO_4 , ácido málico y mezclas de los mismos.

50 Resulta preferente un ácido como promotor de la adhesión debido a que la funcionalidad ácida decapa la superficie del sustrato y, por lo tanto, proporciona una mejor adhesión.

Entre los promotores de adhesión disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la primera parte se incluyen, aunque sin limitación, KAYAMER PM-2 de Nippon Kayaku.

55 El promotor de adhesión puede estar presente en la primera parte del adhesivo de cianoacrilato de dos partes según la presente invención en una cantidad de entre 0,01 % y 0,1 % en peso del peso total de la primera parte, preferentemente de entre 0,02 % y 0,08 % y más preferentemente de entre 0,03 % y 0,06 %.

60 Resulta preferente el intervalo de entre 0,01 % y 0,1 %, debido a que una proporción inferior a 0,01 % del promotor de adhesión podría conducir a la ausencia de promoción de la adhesión, mientras que una proporción superior a 0,1 % del promotor de adhesión podría ralentizar/reducir el rendimiento del adhesivo.

65 En una realización, en la que la primera parte y la segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprenden ambas un promotor de adhesión, el promotor de adhesión de la primera parte y el promotor de adhesión de la segunda parte son diferentes.

La segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un componente (meta)acrilato.

El componente (met)acrilato puede estar presente en una cantidad de entre 80 % y 95 % en peso del peso total de la segunda parte, preferentemente entre 85 % y 90 %.

Resulta preferente un intervalo de entre 80 % y 95 %, debido a que una proporción inferior a 80 % de componente (meta)acrilato podría conducir a una pérdida de resistencia general, mientras que una proporción superior a 95 % de componente (meta)acrilato podría conducir a una pérdida de rendimiento general.

El componente (meta)acrilato según la presente invención comprende un monómero de (meta)acrilato que comprende un grupo OH, un oligómero (meta)acrilato A y un oligómero (meta)acrilato B. Más específicamente, el componente (meta)acrilato comprende entre 20 % y 50 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de monómero (meta)acrilato que comprende grupo OH, entre 5 % y 70 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de un oligómero (meta)acrilato A y entre 5 % y 25 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de un oligómero (meta)acrilato B.

El componente (meta)acrilato según la presente invención comprende un monómero (meta)acrilato que comprende grupo -OH. El monómero (meta)acrilato que comprende grupo OH proporciona resistencia de adhesión a la composición.

El monómero (meta)acrilato adecuado que comprende grupo OH para la utilización en la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en metacrilamida de N-(2-hidroxipropilo), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y mezclas de los mismos.

Los monómeros anteriormente enumerados resultan preferentes debido a que proporcionan buenas propiedades de adhesión y control de la viscosidad.

Entre los monómeros de (met)acrilato disponibles comercialmente que comprenden grupo OH para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, HPMA de Evonik.

El componente (meta)acrilato según la presente invención puede comprender entre 20 % y 50 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de monómero (meta)acrilato que comprende grupo OH, preferentemente entre 25 % y 35 %.

Resulta preferente el intervalo de 20 % a 50 %, debido a que una proporción inferior a 20 % podría no resultar suficiente para proporcionar una resistencia de adhesión adecuada sobre metal, mientras que una proporción superior a 50 % podría reducir la resistencia de la adhesión pero incrementar los costes.

El componente (meta)acrilato según la presente invención comprende un oligómero (meta)acrilato A. El oligómero (meta)acrilato A proporciona resistencia de adhesión a la composición.

El oligómero (meta)acrilato A adecuado para la utilización en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en un oligómero de epoxi acrilato, un oligómero de epoxi acrilato aromático, un oligómero de epoxi acrilato alifático, un oligómero (meta)acrilato de poliéster y mezclas de los mismos, preferentemente el oligómero (meta)acrilato A se selecciona del grupo que consiste en diacrilato epoxi bisfenol-A, oligómero de diacrilato epoxi bisfenol-F, oligómero de diacrilato epoxi cicloalifático y mezclas de los mismos.

Los oligómeros (meta)acrilato preferentes anteriormente mencionados mejoran la adhesión y la resistencia de la composición.

Entre los oligómeros (meta)acrilato A disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, CN2003EU de Sartomer.

El componente (meta)acrilato según la presente invención comprende entre 5 % y 70 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato del oligómero (meta)acrilato A, preferentemente entre 25 % y 65 %, y más preferentemente entre 45 % y 60 %.

Resulta preferente el intervalo de 5 % a 70 %, debido a que una proporción inferior a 5 % podría no resultar suficiente para proporcionar una resistencia de adhesión adecuada y podrían producirse retardos en el tiempo de fijación y tiempo de apertura, mientras que una proporción superior a 70 % podría solo incrementar los costes sin proporcionar ningún beneficio técnico adicional.

El componente (meta)acrilato según la presente invención comprende un oligómero (meta)acrilato B. El oligómero (meta)acrilato B proporciona propiedades de adhesión a la composición y mantiene la resistencia básica de la composición.

El oligómero (meta)acrilato B adecuado para la utilización en la presente invención es un oligómero epoxi acrilato. Preferentemente, el oligómero (meta)acrilato B se selecciona del grupo que consiste en fenol 4,4'-(1-metiletilideno)bis-polímero con 2-propenoato de (clorometil)oxirano, diacrilato de poliéster aromático, diacrilato de poliéster cicloalifático, diacrilato de poliéster alifático y mezclas de los mismos.

Los oligómeros (meta)acrilato anteriormente mencionados resultan preferentes debido a que proporcionan una buena resistencia al impacto.

Entre los oligómeros (meta)acrilato B disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, CN104 de Sartomer.

Puede estar presente un oligómero (meta)acrilato B en una cantidad de entre 5 % y 25 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato, preferentemente entre 12 % y 20 %.

Resulta preferente el intervalo de 5 % a 25 %, debido a que una proporción inferior a 5 % podría conllevar retardos en el tiempo de fijación y el tiempo de apertura, mientras que una proporción superior a 25 % podría solo incrementar los costes, sin proporcionar ningún beneficio técnico adicional.

Preferentemente, la proporción de monómero (meta)acrilato que comprende grupo OH, oligómero (meta)acrilato A y oligómero (meta)acrilato B es 1:2:0,5.

El solicitante inesperadamente ha encontrado que la proporción 1:2:0,5 proporciona robustez, estabilidad del envejecimiento y resistencia ideales, sin afectar adversamente a los tiempos de cordón, apertura y fijación.

La segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un óxido de grafeno. El óxido de grafeno proporciona resistencia mecánica a la composición y la ventaja adicional es que el óxido de grafeno actúa como un indicador de mezclado.

El óxido de grafeno adecuado para la utilización en la presente invención presenta una superficie específica de aproximadamente 350 m²/g, en donde la superficie específica medida de acuerdo con la norma ASTM B922-17 y/o un tamaño de partícula medio de entre 500 y 800 nm, en donde el tamaño de partícula medio se mide de acuerdo con la norma ISO 13320:2009 y/o capas de 10-11 láminas de grafeno.

El solicitante inesperadamente ha encontrado que la superficie específica y tamaño de partícula anteriormente mencionados promueven y mejoran la resistencia del adhesivo.

El óxido de grafeno, así como el componente (meta)acrilato, son ambos polares, y ello permite un buen mezclado. Las partículas de óxido de grafeno con múltiples capas resultan preferentes debido a que el componente (meta)acrilato polar va a las capas del óxido de grafeno y proporciona una matriz continua.

Entre los óxidos de grafeno disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, XPA de Yasham speciality ingredients Pvt Ltd.

El óxido de grafeno puede estar presente en una cantidad de entre 0,05 % y 1,1 % en peso del peso total de la segunda parte, preferentemente de entre 0,1 % y 1,0 %, y más preferentemente de entre 0,2 % y 0,5 %.

Resulta preferente el intervalo de entre 0,05 % y 1,1 %, debido a que una proporción inferior a 0,05 % puede no producir ninguna mejora de la resistencia mecánica, mientras que una proporción superior a 1,1 % podría no incrementar adicionalmente la resistencia mecánica, sino por el contrario reducirla.

La segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende un promotor de la adhesión. El promotor de adhesión en la segunda parte promueve la adhesión general. El promotor de adhesión de la segunda parte es diferente del promotor de adhesión opcional de la primera parte.

El promotor de adhesión adecuado de la segunda parte es un compuesto polimerizable, en el que el promotor de adhesión se autopolimeriza dentro de la composición. Preferentemente, el promotor de adhesión de la segunda parte es un (meta)acrilato que presenta una funcionalidad ácida.

Preferentemente, el promotor de adhesión se selecciona del grupo que consiste en fosfato de metacrililoiloxietilo, éster de fosfato de metacrililoiloxietilo y mezclas de los mismos.

Entre los promotores de adhesión disponibles comercialmente adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, PM2 de Nippon Kayaku.

El promotor de adhesión puede estar presente en una cantidad de entre 0,01 % y 0,03 % en peso del peso total de la segunda parte.

Resulta preferente un intervalo de entre 0,01 % y 0,03 %, al ser un intervalo óptimo, debido a que una proporción inferior a 0,01 % podría no llevar a ninguna mejora de las propiedades de adhesión, mientras que una proporción superior a 1,1 % podría no incrementar la resistencia de la adhesión.

La segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende una sal de metal. La sal de metal cataliza e inicia la reacción de cianoacrilato en la primera parte.

La sal de metal adecuada para la utilización en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en sales a base de cobre, sales a base de cobalto, sales a base de hierro y mezclas de las mismas. Preferentemente, la sal de metal es Cu^{2+} .

Entre las sales de metal disponibles comercialmente adecuadas para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, óxido de cobre (II) (Cu^{2+}) de Sigma Aldrich.

La sal de metal puede estar presente en una cantidad de entre 0,3 % y 0,7 % en peso del peso total de la segunda parte.

Resulta preferente el intervalo de entre 0,3 % y 0,7 %, debido a que una proporción inferior a 0,3 % de sal de metal podría no conducir a una reacción suficientemente rápida, mientras que una proporción superior a 0,7 % podría conducir a una reacción exotérmica excesivamente rápida.

La segunda parte de la composición de cianoacrilato de dos partes comprende una sílice ahumada. La sílice ahumada se utiliza para ajustar la viscosidad de la segunda parte de la composición.

Resulta preferente que la sílice ahumada presente una superficie BET de entre 90 y 150 m^2/g .

Entre las sílices ahumadas disponibles comercialmente adecuadas para la utilización en la presente invención se incluyen, aunque sin limitación, Cab O Sil grado TS 720 de Cabot, Aerosil grado R 972 de Evonik y HDK grado H18 de Wacker.

La sílice ahumada puede estar presente en una cantidad de entre 5 % y 14 % en peso del peso total de la segunda parte.

Resulta preferente un intervalo de entre 5 % y 14 %, debido a que una proporción inferior a 5 % de sílice ahumada podría conducir a una segunda parte de la composición excesivamente fluida, mientras que una proporción superior a 14 % podría conducir a una segunda parte de la composición excesivamente densa y difícil de dispensar.

Se desea que la viscosidad de la primera parte sea preferentemente de entre 4000 y 5000 MPa·s, y que la viscosidad de la segunda parte sea preferentemente de entre 17000 y 27500 MPa·s. La viscosidad se mide en un reómetro del viscosímetro Brookfield CAP Q-2000+ utilizando una geometría de plato cónico con husillo n.º 5 de 0,9 cm de diámetro del plato a tasas de cizalla de 20 rpm durante 1 min.

En el caso de que la viscosidad de la segunda parte sea inferior a 17000 MPa·s, la mezcla de la primera y segunda parte podría no ser completa, conduciendo a un mal rendimiento mecánico. Por el contrario, en el caso de que la viscosidad de la segunda parte sea superior a 27500 MPa·s, podría resultar difícil dispensar el producto a partir del cartucho o jeringa y, además, podría resultar difícil mezclar con la primera parte y ello podría llevar a un mal rendimiento mecánico.

Un adhesivo de cianoacrilato de dos partes según la presente invención puede comprender, además, rellenos no metálicos, rellenos metálicos y plastificadores.

Según la presente invención, la primera parte de la composición es transparente y la segunda parte de la composición es negra. Esta diferencia de color también funciona como un indicador del mezclado.

Se desea que el tiempo de cordón de la composición según la presente invención sea de 5 a 10 min.

Se desea que el tiempo de fijación de la composición según la presente invención sea de 10 a 15 min.

Se desea que la resistencia a la cizalladura por tracción (TLS, por sus siglas en inglés) de la composición según la presente invención sea de 28 a 35 MPa.

Se desea que el pelado en T de la composición según la presente invención sea de 0,7 a 1,2 MPa.

Una composición de cianoacrilato en dos partes según la presente invención presenta la primera parte y la segunda parte en una proporción de 1:1 en volumen.

La proporción 1:1 resulta preferente debido a que proporcione los tiempos ideales de cordón, apertura y fijación, en combinación con buenas propiedades de adhesión y mecánicas.

La composición de cianoacrilato de dos partes según la presente invención presenta cada una de la primera parte y la segunda parte alojadas en una cámara separada de un envase de doble cámara.

Ejemplos

Ejemplo 1: cribado de grados de óxido de grafeno para sistemas de adhesivo de cianoacrilato curables por radicales libres.

Se evaluaron los cuatro grados para mejora inmediata de la resistencia a diferente carga de óxido de grafeno en la segunda parte de la composición de dos partes. Los grados de grafeno eran diferentes en términos de superficie específica, número de láminas de las capas y tamaño medio de partícula. Las partículas evaluadas y sus propiedades se enumeran en la Tabla 1. Basándose en los resultados de mejora de la resistencia, se seleccionó un grado (XPA) para investigación ulterior.

Tabla 1: diferentes grados de grafeno

Grados	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño medio de partícula	Capas de láminas de grafeno
X300 (de Yasham speciality ingredients Pvt. Ltd.)	300	≈1μm	10-20
X500 (de Yasham speciality ingredients Pvt. Ltd.)	450	40-200 nm	4-7
XPA (de Yasham speciality ingredients Pvt. Ltd.)	350	500-800 nm	10-11
XPL (de Yasham speciality ingredients Pvt. Ltd.)	200	0,5-1 μm	13-14

La superficie específica del grafeno se midió de acuerdo con la norma ASTM B922 - 17.

El tamaño medio de partícula del grafeno se midió de acuerdo con la norma ISO 13320:2009.

Ejemplo 2: composiciones.

Se preparó la primera parte y la segunda parte mediante la mezcla de los ingredientes a temperatura ambiente.

Los ingredientes de la primera parte se enumeran en la Tabla 2, a continuación: El color de la composición de la primera parte era transparente.

Tabla 2: la primera parte

Materias primas	% p
Cianoacrilato de etilo (de Weifang Dekel Innovative Mater)	68,9
BF ₃ (de Henkel)	3,6
Levapren 900 (de Arlanxeo)	22,5
Peroxibenzoato de terc-butilo (de AkzoNobel)	5,0
Total	100,0

Los ingredientes de la segunda parte se enumeran en la Tabla 3, a continuación. El color de la composición de la segunda parte era negro.

Tabla 3: la segunda parte

Materias primas	Ejemplo 2A	Ejemplo 2B	Ejemplo 2C	Ejemplo 2D
HPMA (de Evonik Industries)	27,000	27,074	27,274	27,374
CN 104 (de Sartomer)	50,474	50,000	50,000	50,000
CN 2003 (de Sartomer)	14,000	14,000	14,000	14,000
XPA (de Yasham speciality ingredients Pvt Ltd)	0,000	0,400	0,200	0,100
PM2 (de Nippon Kayaku)	0,026	0,026	0,026	0,026
Cu ⁺ (de Sigma Aldrich (Overlack))	0,500	0,500	0,500	0,500
TS 720 (de Cabot)	8,000	8,000	8,000	8,000
Total	100,000	100,000	100,000	100,000

Ejemplo 3

Las formulaciones de la primera parte y de la segunda parte se prepararon tal como anteriormente y se utilizaron para llenar cartuchos 1:1 de 50 g y se midieron los tiempos de cordón, fijación y TLS. Se muestran los resultados de ensayo se enumeran en la Tabla 4.

La viscosidad se midió en un reómetro del viscosímetro Brookfield CAP Q-2000+ utilizando una geometría de plato cónico con husillo n.º 5 de 0,9 cm de diámetro del plato a tasas de cizalla de 20 rpm durante 1 min. Las unidades de viscosidad se expresan en mPa·s.

Se midió el tiempo de cordón de acuerdo con el método de ensayo siguiente.

Se dispensó un cordón de adhesivo mezclado sobre una hoja de polietileno. Seguidamente, se inició el cronómetro. Tras un minuto, se arrastró un bastón aplicador sobre el cordón. Si el cordón se rompía por completo al arrastrar el bastón aplicador, se consideró que el cordón no estaba curado. En el caso de que se observase cierta resistencia al arrastrar el bastón aplicador sobre el cordón y solo se arrastró algo del material del cordón, se consideró que este estaba parcialmente curado. Si el cordón ya no era arrastrado, este estaba curado y el tiempo de cordón del adhesivo se registró a partir del cronómetro.

Se midió el tiempo de fijación de acuerdo con el método de ensayo siguiente.

Se alinearon diez muestras de acero dulce para ensayo de cizallamiento y se limpiaron las superficies con IPA. Se marcó una superficie de solapamiento de 1,27 cm en cada muestra de cizalla. La composición mixta se dispensó en la zona marcada de la primera muestra para ensayo de cizallamiento de manera que se cubriese por completo toda la superficie. Se ensambló el dispositivo y se inició el cronómetro una vez ensamblado el primer dispositivo; en total se ensamblaron cinco dispositivos. Los dispositivos se sometieron a ensayo cada cuatro minutos utilizando un peso de tres kg hasta que se mantuviesen tres dispositivos consecutivos durante cinco segundos en un punto temporal.

Se midió la resistencia a la tracción en solapamiento (TLS, por sus siglas en inglés) de acuerdo con el método de ensayo siguiente.

Se alinearon diez muestras de acero dulce para ensayo de cizallamiento y se limpiaron las superficies con IPA. Se marcó una superficie de solapamiento de 1,27 cm en cada muestra de cizalla. Se unieron diez muestras para ensayo de cizallamiento para formar cinco parejas. Las muestras para ensayo de cizallamiento unidas se cargaron en cada extremo en las pinzas de tracción. De acuerdo con la norma ASTM D1002 se especifica una tasa de control de carga de 1.200 a 1.400 psi/minuto. La velocidad de travesaño de 0,127 cm/minuto es aproximadamente la velocidad de carga y es un modo de control aceptable. Se aplicó carga en la muestra para ensayo de cizalla unida hasta su rotura y se registró la fuerza máxima y el modo del fallo.

Se midió la resistencia al pelado en T en acero dulce y en aluminio.

Se cortaron cinco especímenes unidos de acero dulce y aluminio de dimensiones 25,4 mm de longitud x 300 mm de anchura. Cada extremo de los especímenes unidos se fijó a las pinzas de tracción y se separaron los especímenes de acuerdo con la norma ASTM D 1876 a una velocidad de 127 mm/min para la longitud de la línea de unión del espécimen. Se aplicó una carga en el espécimen unido hasta su rotura y se registró la fuerza máxima y el modo del fallo.

Tabla 4

Propiedades:	Ejemplo 3A (primera parte y segunda parte 2A)	Ejemplo 3B (primera parte y segunda parte 2B)	Ejemplo 3C (primera parte y segunda parte 2C)	Ejemplo 3D (primera parte y segunda parte 2D)
Viscosidad, parte B (MPa·s)	17300	27300	26700	23850
Tiempo de cordón (min)	7	8	7	6
Tiempo de fijación (min)	13-15	13-15	13-15	13-15
TLS, 40 °C/24 h, GBMS	16	32	19	21
TLS, 40 °C/24 h, Ab.Al	12	14	18	12
Pelado en T, 40 °C/24 h, GBMS	0,30	1,00	0,40	0,35
Pelado en T, 40 °C/24 h, Ab.Al	0,20	0,80	0,20	0,30

El Ejemplo 3B presenta un valor de TLS elevado en GBMS, por lo que se evaluó además para la resistencia al pelado en T, que también mostró una mejora notable en GBMS y aluminio abrasionado. Con la reducción de carga de óxido de grafeno de 0,4 % a 0,8 % (3C) se observó una caída de la resistencia TLS en GBMS. La caída indica la

discontinuidad en la matriz de polímero nuclear, lo que afecta directamente a las propiedades de resistencia. Por lo tanto, una mayor carga causa una caída de la resistencia adhesiva.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes, que comprende:

a) una primera parte que comprende:

- un componente de cianoacrilato,
- un catalizador de peróxido,
- un estabilizante,
- un espesante, y

b) una segunda parte que comprende:

- un componente de (meta)acrilato,
- un óxido de grafeno,
- un promotor de adhesión,
- una sal de metal, y
- una sílice ahumada.

2. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según la reivindicación 1, en el que dicho componente de cianoacrilato comprende $H_2C=C(CN)-COOR$, en el que R se selecciona de los grupos alquilo, alcoialquilo, cicloalquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, alilo y haloalquilo, preferentemente R es grupo alquilo, y más preferentemente R es grupo etilo.

3. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho componente de cianoacrilato está presente en una cantidad de entre 60 % y 95 % en peso del peso total de la primera parte, preferentemente de entre 75 % y 95 %.

4. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho catalizador de peróxido se selecciona del grupo que consiste en peróxido de terc-butilo o perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de benzoílo, peracetato de terc-butilo, peróxido de laurilo y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionados de perbenzoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y mezclas de los mismos.

5. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho catalizador de peróxido está presente en una cantidad de entre 0,1 % y 7 % en peso del peso total de la composición, preferentemente de entre 2 % y 6,75 %, más preferentemente de entre 4,5 % y 6,5 %.

6. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho componente de (meta)acrilato comprende entre 20 % y 50 % en peso del peso total del componente de (meta)acrilato del monómero (meta)acrilato que comprende grupo OH, entre 5 % y 70 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de un oligómero (meta)acrilato A y entre 5 % y 25 % en peso del peso total del componente (meta)acrilato de un oligómero (meta)acrilato B.

7. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente (meta)acrilato está presente en una cantidad de entre 80 % y 95 % en peso del peso total de la segunda parte, preferentemente de entre 85 % y 90 %.

8. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho óxido de grafeno presenta una superficie específica de aproximadamente 350 m²/g, en la que la superficie específica se mide de acuerdo con la norma ASTM B922-17 y/o un tamaño de partícula medio de entre 500 y 800 nm, en el que el tamaño medio de partícula se mide de acuerdo con la norma ISO 13320:2009 y/o capas de 10-11 láminas de grafeno.

9. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho óxido de grafeno está presente en una cantidad de entre 0,05 % y 1,1 % en peso del peso total de la segunda parte, preferentemente de entre 0,1 % y 1,0 %, y más preferentemente de entre 0,2 % y 0,5 %.

10. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha sal de metal se selecciona del grupo que consiste en sales a base de cobre, sales a base de cobalto, sales a base de hierro y mezclas de las mismas.

11. Adhesivo de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha sal de metal está presente en una cantidad de entre 0,25 % y 0,75 % en peso del peso total de la segunda parte, preferentemente de entre 0,3 % y 0,7 %, y más preferentemente de entre 0,4 % y 0,6 %.

- 5
- 10
- 15
12. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el promotor de adhesión de la segunda parte es un compuesto polimerizable, preferentemente un (meta)acrilato que presenta una funcionalidad ácida.
 13. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la primera parte y la segunda parte están presentes en una proporción de 1:1 en volumen.
 14. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la primera parte es transparente y la segunda parte es negra.
 15. Composición de cianoacrilato de dos partes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la primera parte y la segunda parte se alojan, cada una, en una cámara separada de un envase de doble cámara.