

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación:

2 316 742

(51) Int. Cl.:

C08F 220/14 (2006.01)**C08F 265/06** (2006.01)**C09J 4/06** (2006.01)**C08J 5/12** (2006.01)**B32B 7/12** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03716274 .0**(96) Fecha de presentación : **03.03.2003**(97) Número de publicación de la solicitud: **1483304**(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**(54) Título: **Iniciadores de polimerización de complejo organoborano-amina y composiciones polimerizables.**(30) Prioridad: **05.03.2002 US 95326**(73) Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009(72) Inventor/es: **Sonnenschein, Mark, F.;**
Webb, Steven, P.;
Wendt, Benjamin, L. y
Harrington, Daniel, R.(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Iniciadores de polimerización de complejo organoborano-amina y composiciones polimerizables.

- 5 Esta invención se refiere a composiciones polimerizables que comprenden compuestos que contienen restos capaces de polimerización por radicales libres, iniciadores tipo complejo organoborano-amina capaces de iniciar la polimerización por radicales libres y compuestos polimerizables que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo, tales como oxirano.
- 10 En otra realización la invención se refiere a un método para polimerizar compuestos que contienen restos capaces de polimerización por radicales libres y restos que contienen la funcionalidad oxirano capaz de polimerización por apertura del anillo. En otra realización, la invención se refiere a composiciones curadas que tienen regiones de polímeros polimerizados por radicales libres y regiones de polímeros derivados de compuestos por apertura del anillo.
- 15 En muchas situaciones prácticas en las que los compuestos son susceptibles de polimerización, por ejemplo cuando los compuestos polimerizables se utilizan como adhesivos, es deseable tener composiciones polimerizables y composiciones adhesivas que se puedan curar bajo demanda, realizando una operación tal como calentar, cizallar o poner en contacto dos o más componentes que contienen materiales reactivos. La operación de curar bajo demanda significa que la polimerización se puede iniciar cuando se desea. Un problema significativo con las composiciones de curado bajo demanda es la estabilidad de las composiciones. Muchas de tales composiciones a temperatura ambiente o casi a temperatura ambiente, serán curadas parcialmente dando como resultado un aumento de la viscosidad que causa dificultades en la manipulación y una reducción de la funcionalidad de la composición polimerizable o de la composición adhesiva.
- 20
- 25 Las olefinas de baja energía superficial, tales como polietileno, polipropileno y poli(tetrafluoroetileno) tienen una serie de propiedades atractivas para una variedad de usos, tales como la fabricación de juguetes, piezas de automóviles y aplicaciones en muebles. Debido a la baja energía superficial de estos materiales plásticos, es muy difícil encontrar composiciones adhesivas que se peguen a estos materiales. Los adhesivos disponibles comercialmente que se utilizan para estos plásticos requieren un pretratamiento de la superficie extensivo o que requiere mucho tiempo antes de que el adhesivo se pegue a la superficie. Tales tratamientos previos incluyen tratamiento de corona, tratamiento por flameado y la aplicación de capas de imprimación. El requisito del pretratamiento extensivo de la superficie tiene como resultado limitaciones significativas para los diseñadores de componentes de automóviles, juguetes y muebles.
- 30
- 35 Una serie de patentes expedidas para Skoultchi (Patentes de EE.UU Números. 5.106.928; 5.143.884; 5.286.821; 5.310.835 y 5.376.746 describen un sistema iniciador de dos partes que es útil en las composiciones adhesivas acrílicas. La primera parte del sistema de dos partes incluye un complejo organoborano-amina estable y la segunda parte incluye un desestabilizante o activador, tal como un ácido orgánico o un aldehído. El compuesto organoborano del complejo tiene tres ligandos que se pueden seleccionar entre grupos alquilo C₁₋₁₀ o grupos fenilo. Las composiciones de adhesivos se describen como útiles en aplicaciones de adhesivos estructurales y semiestructurales, tales como en imanes de altavoces, pegado de metal a metal, pegado de vidrio automotriz a metal, pegado de vidrio a vidrio, pegado de componentes de placas de circuitos, pegado de plásticos seleccionados a metal, de vidrio a madera, etc., y para imanes de motores eléctricos.
- 40
- 45 Zharov *et al.* describen en una serie de patentes de EE.UU. US 5.539.070; US 5.690.780; y US 5.691.065, composiciones acrílicas polimerizables que son particularmente útiles como adhesivos en las que se utilizan complejos tipo organoborano-amina para iniciar el curado. Se describe que estos complejos son adecuados para iniciar la polimerización de un adhesivo que se pegue a sustratos de baja energía superficial.
- 50 Pocius en una serie de patentes, US 5.616.796; US. 5.621.143; US 5.681.910; US 5.686.544; US 5.718.977; y US 5.795.657, describe complejos amina-organoborano con una variedad de aminas, tales como polioxialquilen-poliaminas y poliaminas que son el producto de reacción de aminas díprimarias y un compuesto que tiene al menos dos grupos que reaccionan con una amina primaria. Pocius (US 5.686.544) describe una composición que comprende un complejo organoborano-poliamina, un poliol y un agente descomplejante de tipo isocianato.
- 55
- 60 Muchos de los complejos descritos en las patentes de Zharov, Skoultchi y Pocius no son estables a temperatura ambiente o cerca de ella en composiciones que contienen insaturación olefínica, y por ello, los complejos se disocian e inducen la polimerización a temperatura ambiente o cerca de esta temperatura, con el tiempo. Esta inestabilidad a temperatura ambiente o próxima a ella, puede dar como resultado la polimerización antes de lo deseado y puede producir composiciones que son inadecuadas para el uso deseado. Además, las composiciones generalmente son composiciones de dos partes, en las que una parte es un componente de tipo resina y la otra parte es un endurecedor. Una parte (endurecedor) contiene el complejo organoborano y la otra contiene el agente descomplejante. En la mayoría de los casos la relación de volumen de las dos partes es significativamente diferente, esto es, mayor que 4:1, a menudo mayor que 10:1. El problema es que la mayor parte del equipo comercial diseñado para dispensar las composiciones de dos partes utiliza relaciones de 4:1 o menores. Con el fin de conseguir que estas composiciones funcionen en tales equipos, se añaden ingredientes de tipo resina o no reactivos, a una parte o a la otra, para alcanzar una relación volumétrica adecuada. El problema es que si se añade resina a la parte que contiene el complejo, la mezcla es inestable, y podría comenzar a curarse a temperatura ambiente y hacer que la composición fuera inútil. Si se añaden materiales
- 65

ES 2 316 742 T3

inertes en exceso a la parte que contiene el endurecedor, el ingrediente inerte puede actuar como plastificante o crear una fase continua frágil e impactar negativamente en las propiedades de la composición polimerizada.

Después de la polimerización, muchas de las composiciones de la técnica anterior demuestran una estabilidad, 5 resistencia y adherencia excelentes a temperatura ambiente o próxima a la temperatura ambiente, pero a temperaturas elevadas experimentan pérdidas significativas de resistencia y adherencia a temperaturas elevadas. Este hecho limita los campos en los que se pueden utilizar los sustratos pegados con estos adhesivos.

Por lo tanto, existe la necesidad de sistemas adhesivos que sean capaces de pegarse a sustratos de baja energía superficial, 10 y de sistemas iniciadores que faciliten tal pegado. Lo que se necesita además, son composiciones poliméricas y sistemas adhesivos que sean térmicamente estables a temperatura ambiente o cerca de ella y que experimenten la polimerización cuando el usuario desee. También se necesitan composiciones adhesivas que sean capaces de pegarse a sustratos de baja energía superficial y de pegar sustratos de baja energía superficial a otros sustratos, sin necesidad de un tratamiento previo extensivo o costoso. Se necesitan composiciones adicionales que se puedan utilizar en los 15 equipos comerciales existentes en proporciones de mezcla de 4:1 o menores. También se desean composiciones que tengan estabilidad, resistencia y adherencia a temperaturas elevadas.

La invención incluye una composición polimerizable de dos partes que comprende en una parte un complejo organoborano-amino y uno o más compuestos que contienen uno o más restos heterocíclicos para apertura del anillo, y en 20 una segunda parte, compuestos capaces de ser polimerizados mediante polimerización por radicales libres, un catalizador capaz de polimerizar compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo y opcionalmente un componente que romperá el complejo organoborano-amino. En una realización, la invención incluye un sistema de dos fases que comprende una primera fase que contiene uno o más polímeros preparados a partir de los compuestos que se polimerizan mediante polimerización por radicales libres y una segunda fase que comprende compuestos 25 polimerizados o parcialmente polimerizados derivados de uno o más compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo. En una realización, el polímero preparado a partir de los compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo, no es miscible con el polímero preparado mediante polimerización por radicales libres, y por tanto, la composición polimerizada resultante tiene al menos dos regiones, cada una de ellas rica en uno de los dos polímeros formados. En otra realización las composiciones polimerizables de la invención pueden 30 ser formuladas en composiciones adhesivas. Las composiciones adhesivas de la presente formulación proporcionan una excelente adherencia a los plásticos de baja energía superficial desde la temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a 125°C.

La invención incluye también un método de polimerización que comprende poner en contacto los componentes de 35 la composición polimerizable en condiciones tales que los compuestos polimerizables experimenten la polimerización. En una realización, la puesta en contacto tiene lugar a temperatura ambiente o cerca de ella. En otra realización, el método comprende además la etapa de calentar la composición polimerizada a una temperatura elevada en condiciones tales que los compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo puedan reaccionar adicionalmente. Esto puede mejorar la resistencia a la temperatura de la composición polimerizada.

En otra realización más, la invención incluye un método para pegar conjuntamente dos o más sustratos, que comprende poner en contacto los componentes de la composición polimerizable conjuntamente, en condiciones tales que 40 se inicie la polimerización; poner en contacto la composición polimerizable con los dos o más sustratos; disponer los dos o más sustratos de manera que la composición polimerizable esté localizada entre los dos o más sustratos; y dejar que la composición polimerizable se polimerice y que pegue los dos o más sustratos conjuntamente.

En otra realización más, la invención incluye un método para revestir un sustrato que comprende poner en contacto una composición según la invención, con una o más superficies de un sustrato e iniciar la polimerización de la composición según la invención.

En otra realización, la invención incluye un laminado que comprende dos sustratos, que tiene dispuesta entre los sustratos y unida a cada sustrato una composición según la invención.

En una realización preferida el catalizador capaz de polimerizar los compuestos que contienen restos heterocíclicos 55 para apertura del anillo es un ácido de Lewis. En la realización en la que el catalizador capaz de polimerizar los monómeros u oligómeros que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo es un ácido de Lewis, el ácido de Lewis puede funcionar también como agente descomplejante. Cuando el agente descomplejante no es un catalizador ácido de Lewis, el agente descomplejante está contenido preferiblemente en la parte que tiene el catalizador capaz de polimerizar los compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo y los compuestos capaces de 60 polimerización por radicales libres.

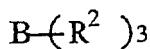
Los complejos útiles de la invención son de manejo seguro, esto es, no son pirofóricos, son estables a temperatura ambiente o cerca de ella y, por tanto, no iniciarán la polimerización a temperatura ambiente o próxima a la temperatura ambiente en ausencia de un agente descomplejante (iniciador) que cause la disociación del complejo. Las composiciones polimerizables de la invención son estables a temperatura ambiente o próxima a ella, y se pueden curar bajo demanda, poniendo en contacto las dos partes de la composición, o alternativamente poniendo en contacto las dos partes de la composición, y calentando después las composiciones por encima de la temperatura de disociación térmica del complejo organoborano-amino. Además, las composiciones polimerizables de la invención pueden formar buenas

ES 2 316 742 T3

adhesiones con sustratos de baja energía superficial sin necesidad de capas de imprimación (primers) o tratamiento de superficie. Estas composiciones polimerizables se pueden utilizar como adhesivos, revestimientos, o para laminar sustratos conjuntamente. Los complejos y composiciones polimerizables de la invención se pueden formular para ser dispensados en equipos comerciales en relaciones de volumen de las dos partes de 4:1 o menores. Las composiciones 5 polimerizadas presentan una resistencia de cohesión y de adherencia excelentes a temperaturas elevadas y demuestran, por tanto, una excelente estabilidad a altas temperaturas.

El organoborano utilizado en el complejo es un trialquil-borano o un alquil-cicloalquil-borano. Preferiblemente, tal borano corresponde a la fórmula 1:

10



Fórmula 1

15

en la que B representa boro; y R² es independientemente en cada caso un alquilo C₁₋₁₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, o bien, dos o más R² se pueden combinar para formar un anillo cicloalifático. Preferiblemente, R² es alquilo C₁₋₄, aún más preferiblemente alquilo C₂₋₄ y lo más preferiblemente alquilo C₃₋₄. Entre los organoboranos preferidos están trietilborano, tri-isopropilborano y tri-n-butilborano.

20

Las aminas utilizadas para formar complejo con el compuesto organoborano pueden ser cualquier amina o mezcla de aminas que se complejan con el organoborano y que se pueden descomplejar cuando se exponen a un agente descomplejante. El grado de conveniencia del uso de una amina dada en un complejo organoborano-amina se puede calcular a partir de la diferencia de energía entre el complejo de ácido-base de Lewis y la suma de energías del ácido de 25 Lewis (organoborano) y la base (amina) aislados, conocida como energía de enlace. Cuanto más negativa es la energía de enlace, más estable es el complejo.

$$\text{Energía de enlace} =$$

$$-(\text{Energía del complejo} - (\text{Energía del ácido de Lewis} + \text{Energía de la base de Lewis}))$$

30

Tales energías de enlace se pueden calcular usando métodos teóricos *ab initio*, tales como el método de Hartree Fock y el conjunto de bases 3-21G. Estos métodos de ordenador se encuentran disponibles comercialmente y emplean software y hardware comerciales, tales como los programas SPARTAN y Gaussian 98, con una estación de trabajo 35 Silicon Graphics. Se prefieren las aminas que tienen energías de enlace amina/organoborano de 10 kilocalorías por mol o mayores, son más preferidas las aminas que tienen una energía de enlace de 15 kilocalorías por mol o mayor y aún son las más preferidas las aminas con una energía de enlace de 20 kilocalorías por mol o mayor. En la realización en la que la polimerización de las composiciones de la invención se inicia por el uso de un agente descomplejante, la energía de enlace de la amina al organoborano es preferiblemente de 50 kcal/mol o menor y lo más preferiblemente de 30 kcal/mol 40 o menor. En la realización en la que la polimerización de las composiciones de la invención se inicia mediante el uso de calor, la energía de enlace de la amina es preferiblemente de 100 kcal/mol o menor, más preferiblemente de 80 kcal/mol o menor y lo más preferiblemente de 50 kcal/mol o menor.

45 Las aminas preferidas incluyen las aminas primarias o secundarias o las poliaminas que contienen grupos de amina primaria o secundaria, o amoniaco, como se describe en las memorias de Zharov US 5.539.070 en la columna 5, líneas 41 a 53, Skoultchi US 5.106.928 en la columna 2, línea 29 a 58, y Pocius US 5.686.544 en la columna 7, línea 29 a la columna 10 línea 36, etanolamina, dialquildiaminas secundarias o polioxialquilenpoliaminas; y los productos de 50 diaminas y compuestos de reacción terminados en amina que tienen dos o más grupos reactivos con aminas como se describen en las memorias de Deviny US 5.883.208 en la columna 7, línea 30 a la columna 8 línea 56. Con respecto a los productos de la reacción descritos en Deviny las aminas diprimarias preferidas incluyen alquilaminas diprimarias, 55 aril-aminas diprimarias, alquilaril-aminas diprimarias y polioxialquilen-diaminas; y los compuestos reactivos con aminas incluyen compuestos que contienen dos o más restos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, haluros de ácido carboxílico, aldehídos, epóxidos, alcoholes y grupos acrilato. Las aminas preferidas descritas en el documento de Deviny incluyen n-octilamina, 1,6-diaminohexano (1,6-hexano-diamina), dietilamina, dibutilamina, dietilentriamina, dipropilendiamina, 1,3-propilendiamina (1,3-propanodiamina), 1,2-propilendiamina, 1,2-etanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metil-1,5-pantanodiamina, 3-metil-1,5-pantanodiamina, trietilentetraamina y dietilentriamina. Las poli(oxialquilen)poliaminas preferidas incluyen diaminas de polí(óxido de etileno), diaminas de polí(óxido de propileno), trietenglicol-propilendiamina, diamina de polí(óxido de tetrametileno) y diaminas de polí(óxido de etileno)-copoli(óxido de propileno).

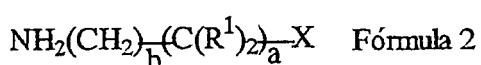
60

En una realización preferida, la amina comprende un compuesto que tiene un grupo de amina primaria y uno o más grupos aceptores de enlaces de hidrógeno, en el que hay al menos dos átomos de carbono, preferiblemente al menos tres, entre el grupo de amina primaria y los grupos aceptores de enlaces de hidrógeno. Preferiblemente, entre la amina primaria y el grupo acceptor de enlace de hidrógeno se encuentra situado un resto alquieno. En este 65 documento, grupo acceptor de enlace de hidrógeno significa un grupo funcional que, a través de una interacción bien inter- o bien intramolecular con un hidrógeno de la amina complejante con el borano, aumenta la densidad electrónica del nitrógeno del grupo amino que se compleja con el borano. Los grupos aceptores de enlace de hidrógeno preferidos

ES 2 316 742 T3

incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, éteres, halógeno, poliéteres, tioéteres y poliaminas. En una realización preferida, la amina corresponde a la fórmula 2:

5



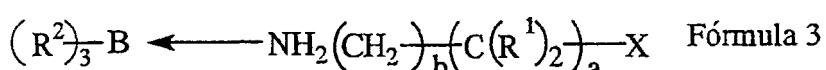
10 en la que:

R^1 es separadamente en cada caso hidrógeno, un alquilo C_{1-10} , un cicloalquilo C_{3-10} , o dos o más grupos R^1 pueden formar una estructura en anillo cíclico que puede tener uno o más anillos cíclicos;

15 X es un resto que acepta enlace de hidrógeno; a es un número entero de 1 a 10; y b es de forma separada en cada caso un número entero de 0 a 1, y la suma de a y b varía de 2 a 10. Preferiblemente R^1 es hidrógeno, metilo o dos o más de R^1 se combinan para formar un anillo cíclico de 5 o 6 miembros. En una realización preferida, X es un resto aceptor de enlace de hidrógeno con la condición de que cuando el resto aceptor de enlace de hidrógeno es una amina, dicho resto es una amina terciaria o secundaria. Preferiblemente el grupo aceptor de enlace de hidrógeno tiene uno o más 20 átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno en el grupo. Más preferiblemente, X es independientemente en cada caso $-\text{N}(\text{R}^8)_e$, $-\text{OR}^{10}$, $-\text{SR}^{10}$ o un halógeno. R^8 es independientemente en cada caso alquilo C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-10} , $-(\text{C}(\text{R}^1)_2)_d\text{W}$, o bien, dos R^8 se pueden combinar para formar una estructura que tiene uno o más anillos cíclicos. R^{10} es independientemente en cada caso, alquilo C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-10} o $-(\text{C}(\text{R}^1)_2)_d\text{W}$. “e” es separadamente en cada caso 0, 1, o 2; y lo más preferiblemente e es 2. Más preferiblemente X es $-\text{N}(\text{R}^8)_2$ o $-\text{OR}^{10}$. Preferiblemente, R^8 y R^{10} son alquilo C_{1-4} o $-(\text{C}(\text{R}^1)_2)_d\text{W}$, más preferiblemente alquilo C_{1-4} y lo más preferiblemente metilo. W es independientemente en cada caso hidrógeno o alquilo C_{1-10} o X y más preferiblemente, hidrógeno o alquilo C_{1-4} . Cuando W es X, esto representa que el grupo aceptor de enlace de hidrógeno tiene más de un resto aceptor de enlace de hidrógeno como se describe aquí. Preferiblemente, a es 1 o mayor y más preferiblemente 2 o mayor. Preferiblemente, a es 6 o menor y más preferiblemente 4 o menor. Preferiblemente, b es 1. Preferiblemente, la suma de a y b es un número 30 entero igual a 2 o mayor y lo más preferiblemente igual a 3 o mayor. Preferiblemente, la suma de a y b es 6 o menor y más preferiblemente 4 o menor. Preferiblemente, d es independientemente en cada caso un número entero de 1 a 4, más preferiblemente de 2 a 4 y lo más preferiblemente de 2 a 3. Entre las aminas preferidas correspondientes a la fórmula 2 se encuentran dimetilaminopropilamina, metoxipropilamina, dimetilaminoetilamina, dimetilaminobutilamina, metoxibutilamina, metoxietilamina, etoxipropilamina, propoxipropilamina, polialquilen-éteres terminados en amina 35 (tales como trimetilolpropano tris(propilenglicol)-éter terminado en amina) y aminopropilpropanodiamina.

En una realización, el complejo de amina preferido corresponde a la fórmula 3:

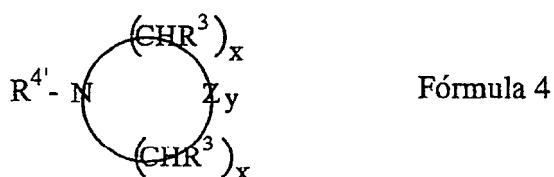
40



45 en la que R^1 , R^2 , X, a y b son como se ha definido anteriormente en este documento.

En otra realización, la amina es un heterociclo alifático que tiene al menos un nitrógeno en el heterociclo. El compuesto heterocíclico también puede contener uno o más entre nitrógeno, oxígeno, azufre o dobles enlaces. Además, el heterociclo puede comprender anillos múltiples en los que al menos uno de los anillos tiene nitrógeno en el anillo. 50 Preferiblemente, la amina heterocíclica alifática corresponde a la fórmula 4:

55



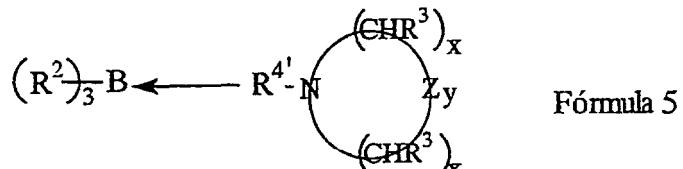
60

en la que:

R^3 es separadamente en cada caso hidrógeno, alquilo C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-10} , o bien, forma un doble enlace con un 65 átomo adyacente. R^4' es independientemente en cada caso hidrógeno, alquilo C_{1-10} o bien forma un anillo cíclico con un R^3 , Z o un sustituyente de Z. Z es independientemente en cada caso azufre, oxígeno o $-\text{NR}^4$. R^4 es separadamente en cada caso hidrógeno, alquilo C_{1-10} , arilo C_{6-10} o alquilarilo C_{7-10} . “x” es separadamente en cada caso un número

ES 2 316 742 T3

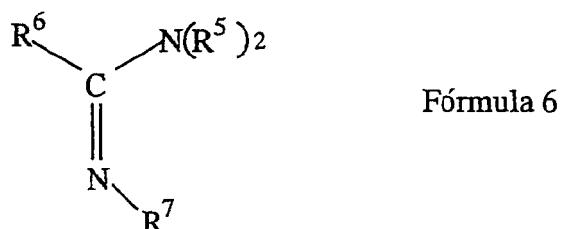
entero de 1 a 10, con la condición de que el total de todos los casos de x debería ser de 2 a 10. "y" es separadamente en cada caso 0 o 1. Dos o más de R³, R⁴, y R^{4'} se pueden combinar para formar anillos cíclicos que forman un compuesto multicíclico. Preferiblemente, R³ es independientemente en cada caso hidrógeno, metilo, o bien forma un doble enlace con un átomo adyacente. Preferiblemente, Z es NR⁴. Preferiblemente, R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄, y más preferiblemente hidrógeno o metilo. Preferiblemente, R^{4'} es hidrógeno o alquilo C₁₋₄, más preferiblemente hidrógeno o metilo y lo más preferiblemente hidrógeno. Preferiblemente, x es de 1 a 5 inclusive, y el total de todos los casos de x es de 3 a 5. Los compuestos preferidos correspondientes a la fórmula 4 incluyen morfolina, piperidina, pirrolidina, piperazina, 1,3,3 trimetil-6-azaciclo[3,2,1]octano, tiazolidina, homopiperazina, aziridina, 1-amino-4-metilpiperazina, 3-pirrolina y aminopropil-morfolina. Los complejos que contienen aminas heterocíclicas alifáticas corresponden preferiblemente a la fórmula 5:



20

en la que R^2 , R^3 , $R^{4'}$, Z, x e y son como se ha definido anteriormente en este documento.

En otra realización más, la amina que se compleja con el organoborano es una amidina. Se puede utilizar cualquier compuesto con estructura de amidina, en el que la amidina tenga suficiente energía de enlace, como se ha descrito antes, con el organoborano. Los compuestos de amidina preferibles corresponden a la fórmula 6:

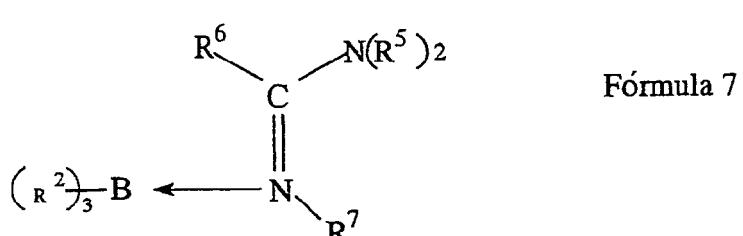


40

en la que:

45 R⁵, R⁶, y R⁷ son separadamente en cada caso hidrógeno, un alquilo C₁₋₁₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀; dos o más de R⁵, R⁶, y R⁷ se pueden combinar en cualquier combinación para formar una estructura de anillo, que puede tener uno o más anillos. Preferiblemente R⁵, R⁶ y R⁷ son separadamente en cada caso hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₅₋₆. Lo más preferiblemente R⁷ es H o metilo. En la realización en la que dos o más de R⁵, R⁶ y R⁷ se combinan para formar una estructura en anillo, la estructura en anillo es preferiblemente una estructura de anillo único o doble. Entre las amidinas preferidas están 1,8-diazabiciclo[5.4]undec-7-eno; tetrahidropirimidina; 2-metil-2-imidazolina; y 1,1,3,3-tetrametilguanidina.

Los complejos organoborano-amidina corresponden preferiblemente a la fórmula 7:



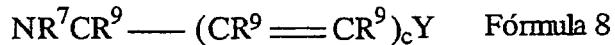
65

en la que R^2 , R^5 , R^6 y A^7 son como se han definido anteriormente.

ES 2 316 742 T3

En otra realización más, la amina que se compleja con el organoborano es una imina conjugada. Se puede utilizar cualquier compuesto con estructura de imina conjugada en el que la imina tenga suficiente energía de enlace, como se ha descrito anteriormente en este documento, con el organoborano. La imina conjugada puede ser una imina de cadena lineal o ramificada o una imina cíclica. Los compuestos de imina preferibles corresponden a la fórmula 8:

5



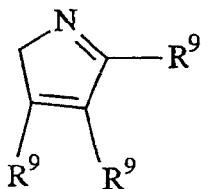
10

en la que Y es independientemente en cada caso hidrógeno, $\text{N}(\text{R}^4)_2$, OR^4 , $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$, halógeno o un grupo alquíleno que forma un anillo cíclico con R^7 o R^9 . R^9 es independientemente en cada caso hidrógeno, Y, alquilo C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-10} , $(\text{C}(\text{R}^9)_2-(\text{CR}^9=\text{CR}^9)_c\text{-Y}$ o dos o más R^9 se pueden combinar para formar una estructura en anillo siempre que el grupo rico en electrones de Y quede conjugado con respecto al doble enlace del nitrógeno imínico; y c es un número entero de 1 a 10. Preferiblemente, R^9 es hidrógeno o metilo. Y es preferiblemente $\text{N}(\text{R}^4)_2$, SR^4 , OR^4 , o un grupo alquíleno que forma un anillo cíclico con R^9 . Y es más preferiblemente $\text{N}(\text{R}^4)_2$, o un grupo alquíleno que forma un anillo cíclico con R^9 . Preferiblemente, c es un número entero de 1 a 5 y lo más preferiblemente 1. Entre las iminas conjugadas preferidas útiles de esta invención están 4-dimetilaminopiridina; 2,3-bis(dimetilamino)ciclopropenoimina; 3-(dimetilamino)acroleiminima; 3-(dimetilamino)metacroleinimina.

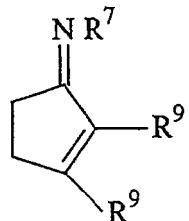
15

Entre las iminas cíclicas preferidas se encuentran las correspondientes a las siguientes estructuras:

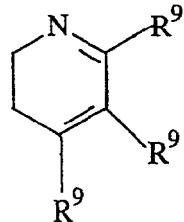
25



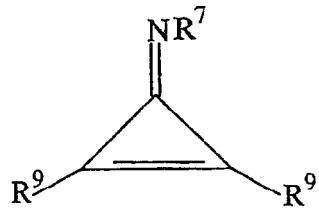
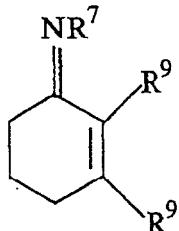
30



35



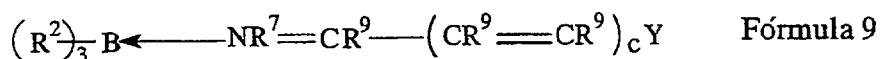
40



45

Los complejos con las iminas conjugadas corresponden preferiblemente a la fórmula 9:

50



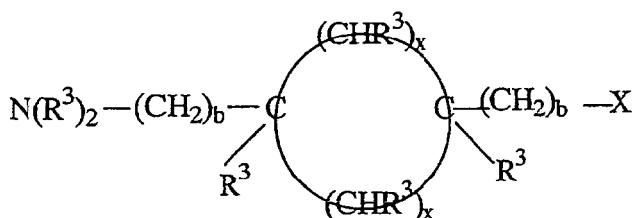
en la que R^2 , R^7 , R^9 e Y son como se han definido anteriormente en este documento.

55

En otra realización, la amina puede ser un compuesto alicíclico que tiene unido al anillo alicíclico un sustituyente que contiene un resto amina. El compuesto alicíclico que contiene amina puede tener un segundo sustituyente que contiene uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un doble enlace. El anillo alicíclico puede contener uno o dos dobles enlaces. El compuesto alicíclico puede tener una estructura en anillo único o múltiple. Preferiblemente, la amina del primer sustituyente es primaria o secundaria. Preferiblemente, el anillo alicíclico es un anillo de 5 o 6 miembros. Preferiblemente, los grupos funcionales del segundo sustituyente son aminas, éteres, tioéteres o halógenos. En una realización preferida, el compuesto alicíclico con una o más aminas que contienen sustituyentes corresponde a la fórmula 10

65

5



Fórmula 10

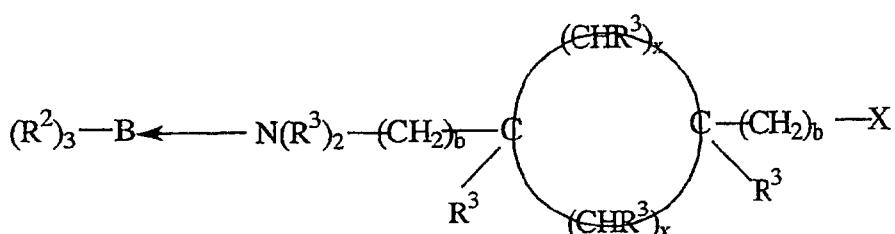
10

en la que R^3 , X , b y x son como se han descrito anteriormente en este documento. Se incluyen en los compuestos alicíclicos de amina sustituidos, isoforon-diamina y los isómeros de bis(aminoethyl)-ciclohexano.

15

Los complejos en los que se usan compuestos alicíclicos de amina sustituidos corresponden a la fórmula 11

20



Fórmula 11

25

en la que R^2 , R^3 , X , b y x son como se han definido anteriormente en este documento.

La relación de equivalentes de los compuesto(s) de amina al compuesto de borano en el complejo es relativamente importante. Se prefiere un exceso de amina para aumentar la estabilidad del complejo y en la realización en la que el agente descomplejante es un compuesto con funcionalidad isocianato, para reaccionar con el compuesto con funcionalidad isocianato, dando así como resultado la presencia de poliurea en el producto final. La presencia de poliurea mejora las propiedades de la composición a alta temperatura.

Los compuestos capaces de polimerización por radicales libres que se pueden utilizar en las composiciones polimerizables de la invención incluyen cualquiera de los monómeros, oligómeros, polímeros o mezclas de los mismos que contengan insaturación olefínica que se pueden polimerizar mediante polimerización por radicales libres. Tales compuestos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Mottus, en la patente de EE.UU. nº 3.275.611, proporciona una descripción de tales compuestos en la columna 2, línea 46 a la columna 4, línea 16. Entre las clases preferidas de compuestos que contienen insaturación olefínica se encuentran los monómeros, oligómeros, polímeros y mezclas de los mismos derivados de los acrilatos y metacrilatos; los hidrocarburos olefínicamente insaturados, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, isobutileno, 1-octeno, 1-dodeceno, 1-heptadeceno, 1-eicoseno; los compuestos vinílicos, tales como estireno, vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, vinil-naftileno, alfa-metilestireno; los haluros de vinilo y vinilideno; acrilonitrilo y metacrilonitrilo; acetato de vinilo y propionato de vinilo; vinil-oxietanol; trimetilacetato de vinilo; hexonato de vinilo; laurato de vinilo; cloroacetato de vinilo; estearato de vinilo; metil-vinil-cetona; vinil-isobutil-éter; vinil-etil-éter; los compuestos que tienen una pluralidad de enlaces etilénicos, tales como los que tienen dobles enlaces conjugados, tales como butadieno, 2-clorobutadieno e isopreno. En las memorias de Skoultchi, patente nº US 5.286.821, en la columna 3, línea 50 a la columna 6, línea 12, y de Pocius, patente nº US 5.681.910, en la columna 9, línea 28 a la columna 12, línea 25, se describen ejemplos de acrilatos y metacrilatos preferidos. Los compuestos olefínicos más preferidos incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de *terc*-butilo, acrilato de 2-ethylhexilo, metacrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de etilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilamida, n-metilacrilamida y otros monómeros que contienen acrilatos similares. También son útiles las clases de prepolímeros de poliuretano funcionalizados con acrilato, comercialmente disponibles de varias fuentes, y que se preparan por reacción de un monómero, oligómero o polímero de tipo acrilato isocianato reactivo, tal como un hidroxi acrilato, con un prepolímero isocianato funcionalizado. También son útiles en estas composiciones moléculas reticulantes de acrilato incluyendo dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, bismetacriloxi-carbonato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de diglicerol, di-metacrilato de dietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de isobornilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

65

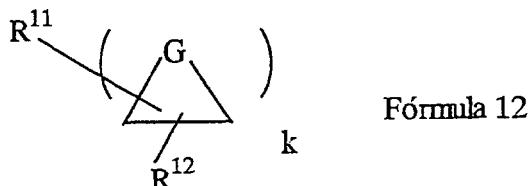
En la realización en que la composición se utiliza como un adhesivo, se utilizan preferiblemente compuestos basados en acrilato y/o metacrilato. Los compuestos de acrilato y metacrilato más preferidos incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-ethylhexilo, y metacrilato de ciclohexilmetilo. Las cantidades preferidas de monómero acrílico (compuestos basados en acrilato y/o metacrilato) son preferiblemente del 10 por ciento en peso

ES 2 316 742 T3

o mayores basadas en el peso total de la formulación, más preferiblemente del 20 por ciento en peso o mayores y lo más preferiblemente 30 por ciento en peso o mayores. Las cantidades preferidas de monómero acrílico (compuestos basados en acrilato y/o metacrilato) son preferiblemente del 90 por ciento en peso o menores basadas en el peso total de la formulación, más preferiblemente del 85 por ciento en peso o menores y lo más preferido del 80 por ciento en peso o menores.

La composición polimerizable de dos partes de esta invención incluye una porción polimerizada que comprende un compuesto polimerizado capaz de polimerización por radicales libres y una segunda porción que comprende compuestos no polimerizados o parcialmente polimerizados que tienen restos heterocíclicos para apertura del anillo. Las dos porciones pueden ser miscibles, parcialmente miscibles o inmiscibles. En una realización preferida, la composición polimerizada comprende dos fases, una basada en los compuestos que se polimerizan a través de enlaces olefínicos y una segunda que se polimeriza por una reacción de apertura del anillo de un resto heterocíclico. Las composiciones curadas de la invención contienen preferiblemente dos regiones que en muchos casos no son miscibles. En algunas realizaciones, las dos regiones son fases separadas o son redes interpenetrantes de dos polímeros diferentes. Las dos regiones pueden estar unidas químicamente una a la otra si la composición incluye un compuesto reticulante.

El compuesto que contiene un resto heterocíclico para apertura del anillo puede ser cualquier monómero, oligómero o prepólímero que contiene un resto heterocíclico capaz de apertura del anillo y de polimerización. El heteroátomo del resto heterocíclico es oxígeno. Preferiblemente el resto heterocíclico es un anillo de 3 miembros. Los restos heterocíclicos preferidos son restos de oxirano. Los compuestos heterocíclicos para apertura del anillo contienen restos que corresponden a la fórmula 12:



30 R^{11} y R^{12} representan independientemente en cada caso un resto con base hidrocarbonada que contiene opcionalmente uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o halógeno. R^{12} puede ser opcionalmente hidrógeno y puede estar unido a todas las posiciones posibles del anillo que no estén ocupadas por R^{11} . "k" representa separadamente en cada caso un número entero de 1 a 10. Más preferiblemente R^{11} es separadamente en cada caso un resto basado en arilo, alcarilo, aril o un poli(alquilen-éter). G es oxígeno. Más preferiblemente, k es mayor que 1 y aún más preferiblemente es 2 o mayor. Más preferiblemente, k es 6 o menor y más preferiblemente 4 o menor y lo más preferiblemente 3 o menor. Oxirano, como se usa en esta memoria, se refiere a cualquier compuesto que tiene un resto glicidilo. Tales compuestos son denominados también resinas epoxi. Son representativas de las resinas epoxi preferidas útiles en esta invención las resinas epoxi basadas en bisfenol tales como las descritas en la patente de Estados Unidos 5.308.895 en la columna 8, línea 6 y representadas por la fórmula 6 y son resinas epoxi flexibles las descritas allí en la columna 8, línea 9 y la fórmula 9 y la descripción de la misma que sigue. Ejemplos de tales materiales que contienen oxirano son diglicidiléter de bisfenol A, tris 2-3-epoxipropilisocianurato, tetrafeniloletano-glicidiléter, poli(fenil-glicidiléter-co-formaldehído), poli(fenil-glicidiléter-co-diciclopentadieno, y trimetilpropano-triglicidil-éter, cualquier otro material que contiene oxirano alifático modificado por glicidilo, tetraglicidilmetilenanilina, poli(dimetsilosano) modificado por glicidiléter, y cualquier otro glicidil-éter, glicidil-éster o glicidil-amino. La aziridina, como se usa en esta memoria, se refiere a un anillo de tres miembros que tiene un nitrógeno en el anillo.

50 La presencia del polímero derivado del compuesto heterocíclico polimerizable por apertura del anillo, tal como oxirano, mejora la adherencia a plásticos de energía superficial más alta tales como nilón y también las propiedades térmicas de las composiciones polimerizadas o parcialmente polimerizadas de la invención. Se utiliza una cantidad suficiente del compuesto heterocíclico para apertura del anillo, para mejorar la unión a sustratos de energía superficial elevada y para mejorar las propiedades a altas temperaturas de la composición polimerizada o parcialmente polimerizada. Las propiedades térmicas se refieren en esta memoria a temperaturas elevadas de transición vítreo de las composiciones polimerizadas y a resistencia cohesiva mejorada a temperaturas elevadas, como se evidencian por las más altas resistencias a la cizalla por solape a temperatura elevada, tal como 125 y 150°C.

60 La formulación polimerizable contiene preferiblemente una cantidad suficiente de compuesto heterocíclico polimerizable por apertura del anillo para mejorar significativamente la temperatura de transición vítreo o la resistencia de la formulación polimerizable a la cizalla por solape a una temperatura elevada dada. Una mejora significativa de la temperatura de transición vítreo es 5°C. Una mejora significativa en la resistencia a la cizalla por solape es de aproximadamente 50 psi (344,8 kPa) o mayor a 125°C. Es preferible que la formulación polimerizable total contenga 2 por ciento en peso de compuesto heterocíclico polimerizable o mayor cantidad; más preferiblemente 5 por ciento en peso o superior y lo más preferible 10 por ciento en peso o superior. Es preferible que la formulación polimerizable contenga 50 por ciento en peso o menos, más preferiblemente 45 por ciento en peso o menos y lo más preferiblemente 40 por ciento en peso o menos del compuesto heterocíclico polimerizable.

En algunos casos puede ser útil reticular la fase del compuesto polimerizable por radicales libres con la fase derivada del compuesto heterocíclico polimerizable por apertura del anillo. Esto se consigue utilizando un monómero di-funcional, de aquí en adelante denominado reticulante, que contiene tanto una función de insaturación olefínica, por ejemplo, un resto acrílico, como una función polimerizable heterocíclica por apertura del anillo, o una función isocianato. Los ejemplos de este tipo de material incluyen acrilatos de glicidilo, por ejemplo metacrilato de glicidilo, o acrilatos de isocianato, tal como metacrilato de 2-isocianatoetilo. Tales compuestos reaccionan en condiciones normales de la reacción para reaccionar con componentes reactivos en cada fase de la composición polimerizable. La cantidad de reticulante utilizada es una cantidad que da las propiedades deseadas, es decir, suficiente resistencia a la cizalla por solape a 125°C o por encima, y que no hace que la resistencia del adhesivo a la temperatura ambiente disminuya por debajo del valor deseado. Las cantidades preferidas de reticulante son 0 por ciento en peso o mayores referidas al peso de la formulación polimerizable, más preferiblemente 1 por ciento en peso o mayores; aún más preferiblemente 3 por ciento en peso o mayores y lo más preferiblemente 5 por ciento en peso o mayores. Preferiblemente, la cantidad de reticulante utilizada es 20 por ciento en peso de la formulación polimerizable total o menor; aún más preferiblemente 15 por ciento en peso o menor y lo más preferiblemente 12 por ciento en peso o menor.

Es preferible que el compuesto heterocíclico polimerizable por apertura del anillo se polimerice a una velocidad similar a la velocidad de polimerización de los compuestos que contienen restos capaces de polimerización por radicales libres. Si la reacción de un componente polimerizable es demasiado lenta, la composición se puede vitrificar antes de obtener una conversión aceptable de monómero a polímero de ambas fases. Los componentes sin reaccionar pueden actuar como un plastificante y degradar propiedades tales como la adherencia y el comportamiento térmico. Las propiedades de la composición polimerizada final se pueden mejorar por calentamiento posterior de la composición polimerizada para completar la polimerización de los compuestos heterocíclicos polimerizables. Esto se lleva a cabo calentando la composición polimerizada a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros incompletamente polimerizados. En esta realización es preferible realizar el post-curado a la temperatura esperada de uso de la estructura, más preferible a 5°C por encima de la temperatura esperada de uso de la composición y lo más preferible proporcionar un post-curado térmico de 10°C por encima de la temperatura esperada de uso de la composición polimerizada. Ejemplos de procedimientos de post-curado están descritos en Briggs (US 4.426.243) y Ersun-Hallsby, *et al.* (US 5.204.386).

En una realización preferida la polimerización por apertura del anillo de los compuestos heterocíclicos se inicia poniendo en contacto los compuestos heterocíclicos con un catalizador de ácido de Lewis como ha sido descrito por Arnold, R. J. Mod. Plastics, 41, 149 (1964), y J. Harris and S. Temin J. Appl. Polym Sci., 10, 523, (1966). Se puede utilizar cualquier ácido de Lewis que inicie la polimerización de los compuestos heterocíclicos, tal como los descritos en House, H. Modern Synthetic Methods 2nd Edition, p. 786, (1972). Los ácidos de Lewis preferidos incluyen tricloruro de boro, trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, dicloruro de cinc, tetracloruro de titanio y tricloruro de aluminio. En algunas realizaciones, el ácido de Lewis puede formar un complejo con una base de Lewis débil para estabilizarlo al aire frente a la reacción con vapor de agua. Una base de Lewis débil como se usa en esta memoria significa que la base de Lewis es una base de Lewis más débil que el compuesto polimerizable por apertura del anillo en la composición para la que se intenta que el ácido de Lewis catalice la polimerización. Entre las bases de Lewis preferidas están las aminas, cetonas y éteres. Particularmente útiles en estas aplicaciones son los complejos de amina y éter de trifluoruro de boro (BF_3) y tetracloruro de estaño (SnCl_4). El tetracloruro de estaño puede tener un buen periodo de vida útil en algunas formulaciones de adhesivos sin necesidad de la formación de complejos. Las aminas preferibles útiles como agentes complejantes para el ácido de Lewis incluyen compuestos aromáticos sustituidos con aminas, tales como anilina, anilinas sustituidas, difenilamina, y difenilaminas sustituidas.

Los éteres útiles preferibles como agentes complejantes para el ácido de Lewis incluyen éteres de bajo punto de ebullición (punto de ebullición inferior a 50°C). Los éteres preferidos son los dialquil-éteres, tales como éter dietílico, y éter dimetílico y los éteres cicloalifáticos, tales como tetrahidrofurano. Las cetonas preferidas incluyen acetona.

Los catalizadores de ácido de Lewis se utilizan en cantidades suficientes para iniciar la polimerización de los compuestos que contienen restos heterocíclicos, en particular pueden ser utilizados en cantidades relativamente pequeñas, y estequiométricamente no necesitan ser estrechamente monitorizados como se requiere con algunos materiales curables. Preferiblemente la cantidad de catalizador de ácido de Lewis utilizada es 0,1 por ciento en peso de la formulación total o mayor, más preferiblemente 0,25 por ciento en peso o mayor y lo más preferiblemente 0,5 por ciento en peso o mayor. Preferiblemente la cantidad de catalizador de ácido de Lewis utilizada es 10 por ciento en peso de la formulación total o menor, más preferiblemente 8 por ciento en peso o menor y lo más preferiblemente 6 por ciento en peso o menor.

Los complejos de organoborano-amino útiles para la polimerización de los compuestos que tienen restos capaces de polimerización por radicales libres requieren la aplicación de un agente descomplejante que desplazará la amina del borano e iniciará la polimerización por radicales libres. El desplazamiento de la amina del alquilborano puede tener lugar con cualquier producto químico para el que la energía de intercambio sea favorable, tal como los ácidos minerales, ácidos orgánicos, ácidos de Lewis, isocianatos, cloruros de ácido, cloruros de sulfonilo y aldehidos. Los agentes descomplejantes preferidos son los ácidos y los isocianatos. En aquellas realizaciones en las que el iniciador para la polimerización por apertura del anillo es un ácido de Lewis, se puede omitir el agente descomplejante pues los ácidos de Lewis también pueden funcionar como agentes descomplejantes. Si se utiliza el ácido de Lewis como el agente descomplejante e iniciador de la polimerización por apertura del anillo, no se necesitan cantidades adicionales sobre las cantidades necesarias para iniciar la polimerización. La elección del iniciador se puede ver afectada por el

uso de la composición polimerizable. En particular, cuando la composición polimerizable es un adhesivo y el material al que se va a pegar es polipropileno, la clase preferida de iniciadores son los iniciadores de isocianato y cuando el sustrato es nilón, los iniciadores preferidos son los ácidos. La polimerización también se puede iniciar térmicamente. La temperatura a la que se calienta la composición para iniciar la polimerización está determinada por la energía de enlace del complejo. Generalmente, la temperatura usada para iniciar la polimerización por descomplejación del complejo es 30°C o superior, preferiblemente 50°C o superior. Preferiblemente, la temperatura a la que se inicia la polimerización iniciada térmicamente es 120°C o inferior, más preferiblemente 100°C o inferior. Se puede utilizar cualquier fuente de calor que caliente la composición a la temperatura deseada, siempre que la fuente de calor no tenga ningún impacto negativo sobre los componentes de la composición o sobre su función. De esta manera, la composición se puede poner en contacto con los sustratos bien antes o bien después de que la composición sea expuesta al calor. Si la composición se calienta antes del contacto con los sustratos, la composición se debe poner en contacto con los sustratos antes de que la composición se haya polimerizado hasta el punto en que la composición ya no sea capaz de adherirse a los sustratos. En la reacción iniciada térmicamente, puede ser necesario controlar el contenido en oxígeno, de manera que esté presente el oxígeno adecuado para crear condiciones favorables para la formación de radicales, pero no tanto como para inhibir la polimerización.

Las composiciones polimerizables de dos partes o las composiciones adhesivas de la invención son adecuadas únicamente para uso con el equipo de dispensación convencional, comercialmente disponible para composiciones de dos partes. Una vez que se han combinado las dos partes, la composición se debe usar rápidamente, ya que la vida útil en el recipiente (tiempo abierto) puede ser corta, dependiendo de la mezcla de monómeros, cantidad de complejo, cantidad de catalizador de ácido de Lewis y de la temperatura a la que se debe efectuar el pegado. Las composiciones adhesivas de la invención se aplican a uno o a ambos sustratos y seguidamente los sustratos se unen uno con otro, preferiblemente con presión para forzar a que el exceso de la composición salga de la línea de pegado. En general, los pegados se deben efectuar en un periodo corto una vez que la composición haya sido aplicada, preferiblemente, en 10 minutos. El espesor típico de la línea de pegado es de 0,005 pulgadas (0,13 mm) a 0,03 pulgadas (0,76 mm). La línea de pegado puede ser más gruesa si se necesita llenar huecos, dado que la composición de la invención puede funcionar tanto como adhesivo como para llenar huecos. El proceso de pegado se puede llevar a cabo fácilmente a temperatura ambiente y, para mejorar el grado de pegado, es deseable mantener la temperatura por debajo de 40°C, preferiblemente por debajo de 30°C y lo más preferiblemente por debajo de 25°C.

Las composiciones pueden comprender además una variedad de aditivos opcionales. Un aditivo particularmente útil es un espesante, tal como un poli(metacrilato de metilo) con peso molecular de medio a alto (10.000 a 1.000.000), que puede ser incorporado en una cantidad de 10 a 60 por ciento en peso con respecto al peso total de la composición. Se pueden emplear espesantes para aumentar la viscosidad de la composición, para facilitar la aplicación de la composición.

Otro aditivo particularmente útil es un material elastomérico. Los materiales pueden mejorar la resistencia a la fractura de composiciones preparadas con los mismos, lo que puede ser beneficioso cuando, por ejemplo, se pegan materiales rígidos de alto límite de elasticidad, tales como sustratos metálicos que no absorben energía mecánicamente tan fácilmente como otros materiales, tales como los sustratos poliméricos flexibles. Tales aditivos pueden ser incorporados en una cantidad de 5 por ciento a 35 por ciento en peso con respecto al peso total de la composición. Los modificadores elastoméricos útiles incluyen polietilenos clorados o clorosulfonados tales como HYPALON 30 (disponibles comercialmente de E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) y copolímeros de bloque de estireno y dienos conjugados (disponibles comercialmente de Dexco Polymers bajo el nombre comercial VECTOR, y de Firestone bajo el nombre comercial STEREON). También son útiles, e incluso más preferidas, ciertas resinas de copolímeros de injerto, tales como partículas que comprenden núcleos o redes de caucho o de tipo caucho que están rodeados por cortezas relativamente duras, siendo estos materiales frecuentemente denominados polímeros de "núcleo-corteza" ("core-shell"). Los más preferidos son los copolímeros de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno, disponibles de la firma Rohm and Haas. Además de mejorar la resistencia a la fractura de la composición, los polímeros de núcleo-corteza pueden transmitir también a la composición no curada una capacidad de extensión y unas propiedades de flujo mejoradas. Estas propiedades mejoradas se pueden manifestar a través de una reducción de la tendencia de la composición a dejar un "hilillo" indeseable cuando se dispensa desde un aplicador de tipo jeringa, o a combarse o inclinarse después de haberse aplicado a una superficie vertical. Es deseable el uso de más de un 20 por ciento de aditivo del tipo polímero de núcleo-corteza para conseguir mejorar la resistencia al combamiento-inclinación. Generalmente, la cantidad de polímero endurecedor utilizada es aquella cantidad que proporciona la aspereza deseada al polímero o al adhesivo preparados.

Se pueden utilizar pequeñas cantidades de inhibidores, tales como el éter metílico de hidroquinona (MEHQ) o fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo, para prevenir o reducir la degradación de los monómeros olefínicos durante el almacenamiento. Se pueden añadir los inhibidores en una cantidad que no reduzca materialmente la velocidad de polimerización o las propiedades finales del adhesivo o de otra composición preparada con los mismos, típicamente en cantidades de 10 a 10.000 ppm con respecto al peso de los monómeros polimerizables.

En algunas realizaciones, cuando el compuesto heterocíclico para apertura del anillo es un oxirano, puede ser deseable incluir algún compuesto que contenga aziridina en la formulación, ya que la aziridina mejora la estabilidad de la formulación. Generalmente, se añade suficiente aziridina para mejorar la estabilidad de la formulación. Mejorar la estabilidad significa aquí, que el aumento de la viscosidad no es superior al 50 por ciento a lo largo de un periodo de tiempo de un mes. Preferiblemente se utiliza 1 por ciento en peso o más de aziridina basado en el peso de la

ES 2 316 742 T3

formulación, y más preferiblemente 2 por ciento en peso o más. Preferiblemente se utiliza 10 por ciento en peso o menos de aziridina basado en el peso de la formulación, y más preferiblemente 7 por ciento en peso o menos.

Las composiciones polimerizables según la invención se pueden utilizar en una amplia variedad de formas, incluyendo, como sellantes, revestimientos, capas protectoras, para modificar la superficie de polímeros y resinas de moldeado por inyección. También se pueden utilizar como resinas matrices conjuntamente con planchas de fibras de vidrio y metálicas, en operaciones tales como las de moldeado por transferencia de resina. Dichas composiciones polimerizables se pueden utilizar además como compuestos encapsulantes y de embutido, en fabricaciones tales como las de componentes eléctricos y cuadros de circuitos impresos. De manera bastante deseable, proporcionan composiciones de adhesivos polimerizables que se pueden pegar a un gran número de sustratos, incluidos polímeros, madera, cerámicas, hormigón, vidrio y metales de capas preparativas. Otra aplicación deseable relacionada es su uso para favorecer la adherencia de pinturas a sustratos de baja energía superficial, tales como polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poliamidas y poli(tetrafluoroetileno), y sus copolímeros. En esta realización, la composición se extiende sobre la superficie del sustrato para modificar la superficie, con objeto de mejorar la adherencia del revestimiento final a la superficie del sustrato.

Las composiciones de la invención se pueden utilizar en aplicaciones de revestimiento. En tales aplicaciones, la composición puede comprender además un vehículo, tal como un disolvente. El revestimiento puede contener adicionalmente aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para uso en revestimientos, tales como pigmentos para colorear el revestimiento, inhibidores y estabilizantes UV. Las composiciones se pueden aplicar también como revestimientos en polvo y pueden contener los aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para uso en revestimientos en polvo.

Las composiciones de la invención se pueden utilizar también para modificar la superficie de una pieza polimérica moldeada, película extruida u objeto contorneado. Las composiciones de la invención se pueden utilizar también para cambiar la funcionalidad de una partícula polimérica mediante injerto en la superficie de cadenas poliméricas sobre el sustrato plástico no modificado.

Las composiciones polimerizables de la invención son especialmente útiles para unirse de modo adhesivo a sustratos plásticos o poliméricos de baja energía superficial que históricamente han sido muy difíciles de pegar sin usar complicadas técnicas de preparación de superficies, capas preparativas, etc. Por sustratos de baja energía superficial se entienden materiales que tienen una energía superficial de 45 mJ/m² o menor, más preferiblemente de 40 mJ/m² o menor y lo más preferiblemente de 35 mJ/m² o menor. Incluidos entre tales materiales se encuentran polietileno, polipropileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamidas, poliestireno sindiotáctico, copolímeros de bloque que contienen olefinas y polímeros fluorados, tales como poli(tetrafluoroetileno) (TEFLÓN), que tiene una energía superficial menor que 20 mJ/m². (La expresión "energía superficial" se utiliza a menudo por otros autores como sinónimo de "tensión de humectación crítica"). Otros polímeros de energía superficial algo mayor que pueden pegarse útilmente con las composiciones de la invención incluyen policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y poli(cloruro de vinilo).

Las composiciones polimerizables de la invención se pueden utilizar fácilmente como adhesivos de dos partes. Los componentes de las composiciones polimerizables se mezclan como se hace normalmente cuando se trabaja con tales materiales. El agente descomplejante para el complejo organoborano-amino usualmente se incluye con el componente polimerizable olefínico para separarlo del complejo organoborano-amino, proporcionando así una parte de la composición de dos partes. El complejo organoborano-amino del sistema iniciador de la polimerización da lugar a la segunda parte de la composición y se añade a la primera parte un poco antes del momento en que se desea usar la composición. De manera similar, el catalizador de ácido de Lewis para la polimerización del compuesto heterocíclico para apertura del anillo, se mantiene separado del compuesto heterocíclico para apertura del anillo. El catalizador de ácido de Lewis se puede añadir a la primera parte directamente o se puede disolver previamente en un vehículo apropiado tal como un monómero olefínico reactivo, es decir, metacrilato de metilo o una disolución viscosa de MMA/PMMA.

Para que un adhesivo en dos partes tal como los de la invención, se pueda utilizar más fácilmente en campos comerciales e industriales, la relación de volúmenes a la que se combinan las dos partes debe ser un número entero conveniente. Esto facilita la aplicación del adhesivo con dispensadores convencionales, comercialmente disponibles. Tales dispensadores se muestran en las patentes de EE.UU. nº 4.538.920 y 5.082.147 y están disponibles de la firma Conprotec, Inc. (Salem, New Jersey) con el nombre comercial MIXPAC. Típicamente, estos dispensadores utilizan un par de receptáculos tubulares dispuestos de lado a lado, con el propósito de que cada tubo reciba una de las dos partes del adhesivo. Se hacen avanzar simultáneamente dos émbolos, uno para cada tubo (por ejemplo, manualmente o mediante un mecanismo de engranaje accionado manualmente), para evacuar los contenidos de los tubos a una cámara de mezcla común, hueca y alargada que puede contener también un mezclador estático para facilitar la mezcla de las dos partes. El adhesivo mezclado es extruido desde la cámara de mezcla sobre el sustrato. Una vez que los tubos han sido vaciados, se pueden sustituir por tubos nuevos y se puede continuar el proceso de aplicación.

La relación a la que se combinan las dos partes del adhesivo se controla por medio del diámetro de los tubos. (Cada émbolo está dimensionado para poder ser recibido dentro de un tubo de diámetro fijo y los émbolos avanzan por el interior de los tubos a la misma velocidad). A menudo, se pretende utilizar un único dispensador para uso con una variedad de diferentes adhesivos de dos partes y los émbolos se dimensionan para liberar las dos partes del

ES 2 316 742 T3

adhesivo en una relación de mezcla conveniente. Algunas relaciones de mezcla comunes son 1:1, 2:1, 4:1 y 10:1, pero preferiblemente menores que 10:1 y más preferiblemente menores que 4:1.

Preferiblemente, las composiciones de dos partes mezcladas de la invención tienen una viscosidad adecuada para permitir la aplicación sin goteo. Preferiblemente, las viscosidades de los dos componentes individuales deben ser del mismo orden o magnitud. Preferiblemente, las composiciones mezcladas tienen una viscosidad de 100 centipoises (0,1 Pa.s) o mayor, más preferiblemente 1.000 centipoises (1.0 Pa.s) o mayor y lo más preferiblemente 5.000 centipoises (5,0 Pa.s) o mayor. Preferiblemente, las composiciones de adhesivos tienen una viscosidad de 150.000 centipoises (150 Pa.s) o menor, más preferiblemente 100.000 centipoises (100 Pa.s) o menor y todavía más preferiblemente 50.000 centipoises (50 Pa.s) o menor.

Realizaciones Específicas

Los siguientes ejemplos se incluyen sólo para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso.

Preparación de las composiciones de adhesivos

Los adhesivos de dos componentes (partes) se produjeron como se describe a continuación. Un componente (endurecedor) incluyó el complejo organoborano-amina mezclado con monómeros u oligómeros que contienen oxirano o aziridina. En algunos casos el complejo borano-amina y los materiales que contienen oxirano o aziridina se diluyeron con metacrilato de metilo (MMA) y polí(metacrilato de metilo) (PMMA), u otros agentes de carga, para obtener así un volumen de mezcla o una viscosidad apropiados. El otro componente (resina) contenía el catalizador de ácido de Lewis, la resina acrílica y un agente descomplejante opcional (para el complejo organoborano-amina), por ejemplo, ácido acrílico o un isocianato, tal como, diisocianato de isoforono. La resina acrílica era una mezcla de metacrilato de metilo (MMA) y polí(metacrilato de metilo) (PMMA). En la presente invención todas las mezclas de resina fueron una mezcla 80/20 de MMA/PPMA, en peso, en la que el PMMA tiene un peso molecular nominal de 350.000 Dalton. Se agitaron los MMA y PMMA o se hicieron rotar durante toda la noche para mezclar el PMMA en el MMA. Se pueden añadir endurecedores y cargas, tales como perlas de vidrio, a cualquier parte siempre que no interfieran con la vida útil de los componentes del adhesivo.

El adhesivo se puede mezclar en la relación de volumen deseada, al aire, en una bolsa, o mediante una pistola presurizada. Se aplicó el adhesivo a tiras de ensayo de 1 pulgada (25,4 mm) de ancho por 1/8 pulgada (3,2 mm) de espesor con un solapamiento de 1/2 pulgada (12,7 mm), utilizando polipropileno para baja temperatura, o utilizando Nylon, poliestireno sindiotáctico (sPS)/Nylon, o acero e-revestido para alta temperatura y se analizó en cuanto a la resistencia del adhesivo como se describe más adelante. Los componentes del adhesivo se mezclaron y se aplicaron a uno de los sustratos o a ambos. El espesor del adhesivo se puede controlar por la adición de un pequeño porcentaje de perlas de vidrio entre 0,005 a 0,030 pulgadas de diámetro (0,13 mm a 0,76 mm). Las placas fueron superpuestas para proporcionar solapamientos de los sustratos de 0,25 pulgadas cuadradas (80 mm²) a 1,0 pulgadas cuadradas (645 mm²) en una configuración de ensayo de cizalla por solape. Se fijaron las muestras con ganchos metálicos para proporcionar una fuerza constante y facilitar la eliminación de burbujas de aire en el adhesivo durante el curado. Las muestras pegadas se curaron normalmente durante al menos 24 horas antes de montarlas en un aparato de ensayo de tensión (Instron) equipado con un horno para muestras. Se evaluaron las muestras a velocidades de cruce de 0,05 (0,13 mm) y 0,5 (13,0 mm) pulgadas por minuto para condiciones de ensayo a temperatura ambiente y a alta temperatura (>100°C), respectivamente. Se registraron las cargas máximas (libras) para conseguir la rotura y se calculó la tensión máxima (psi) dividiendo esta carga por el área de solapamiento (pulgadas cuadradas). Para el ensayo a alta temperatura la tira del ensayo se equilibró a la temperatura deseada en el horno del aparato Instron durante al menos 5 minutos antes de comenzar el ensayo.

Las siguientes abreviaturas se utilizan en las siguientes tablas.

MMA es metacrilato de metilo.

PMMA es polí(metacrilato de metilo).

AA es ácido acrílico.

GMA es metacrilato de glicidilo.

TEB es trietilborano.

TBB es tri n-butilborano.

MOPA es 3-metoxi-propilamina.

IPDA es isoforono-diamina.

DMAPA es N,N-dimetilamino-3-propilamina.

ES 2 316 742 T3

IPDI es diisocianato de isoforono.

DGEBA es el diglicidil-éter de bisfenol-A.

5 TRIPOX es trimetilolpropano-triglicidil-éter.

TRIS es Tris (2,3 epoxipropil)-isocianurato.

10 TPE-GE es tetrafeniloletano-glicidil-éter.

PPGEF es poli((fenil-glicidil-éter)-co-formaldehído).

PPGEDC es poli((fenil-glicidil-éter)-co-diclopentadieno).

15 TRIZ es trimetilolpropano-tris(2-metil-1-aziridin- propionato).

BF₃ es trifluoroborano.

20 BF₃O(Me)₂ es el complejo de dimetil-éter de trifluoruro de boro.

BF₃O(ET)₂ es el complejo de dietil-éter de trifluoruro de boro.

BF₃THF es el complejo de tetrahidrofurano de trifluoruro de boro.

25 SnCl₄ es tetracloruro de estaño.

ZnCl₂ es dicloruro de cinc.

30 iPP es polipropileno isotáctico 6524, un producto de Basell Inc., Wilmington, Delaware. Nylon es, en todos los casos, un nilón 6 con 35 por ciento de fibra de vidrio, estabilizado por calor, un producto de The Dow Chemical Company.

35 SPS-Nylon es, en todos los casos, una mezcla de 30 por ciento de sPS (poliestireno sindiotáctico)/nilón 6 con 35 por ciento de fibra de vidrio, estabilizado por calor, un producto de The Dow Chemical Company.

PET es en todos los casos un producto PET relleno de mineral de Ticona Corporation denominado EKX-215.

40 PTFE es politetrafluoroetileno comprado en forma de láminas de grado mecánico de McMaster-Carr Corporation, Cleveland, Ohio.

Iceman es metacrilato de 2-isocianato de etilo.

45 EGDM es dimetacrilato de etilenglicol.

TEPA es tetraethylpentamina.

VS5500 es una esfera de vidrio hueca, un producto de 3M Corp., Minneapolis, Minnesota.

50 GLY es glicidol (2-glicidil-etanol).

Paraloid Exl-2691 es un caucho de núcleo-corteza de base MBS (una corteza polimérica basada en metacrilato de metilo con una corteza de copolímero de estireno-butadieno disponible de Rohm and Haas). Kelpoxy 6272-100 es un CTBN terminado en epoxi (copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxilo disponible de Reichhold).

55 ATBN 1300X16 Polymer es un copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en amina disponible de BF Goodrich.

Ejemplos 1-3

60 Las formulaciones utilizadas en estos ejemplos comprenden dos componentes, uno de los cuales contiene resina acrílica, ácido acrílico y un complejo BF₃-éter y el otro contiene complejo TBB-DMAPA en TRIPOX en la relación de 0,72: 0,04: 0,01: 0,04: 0,18 partes (resina acrílica, ácido acrílico, complejo BF₃-éter, complejo TBB-DMAPA, TRIPOX). Se aplicó el adhesivo a sustratos iPP y se ensayó a temperatura ambiente. Los resultados se reunieron en la Tabla 1.

ES 2 316 742 T3

TABLA 1

Ejemplo	Complejo BF3	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPA)	Modo de fallo
1	BF ₃ O(Me) ₂	517 (3565)	sustrato
2	BF ₃ O(Et) ₂	554 (3820)	sustrato
3	BF ₃ THF	324 (2234)	adhesivo

5
10
15

La Tabla 1 demostró que el adhesivo obtendrá una buena adherencia con todos los complejos etéreos de BF₃ ensayados, pero que la mejor adherencia se obtiene cuando el éter es capaz de volatilizarse desde el adhesivo en el curado del mismo, en particular los complejos de los ejemplos 1 y 2 se volatilizaron durante el curado. El fallo del sustrato significa que el sustrato se rompió antes del fallo del adhesivo. El fallo del adhesivo significa que la unión del adhesivo a la superficie del sustrato se rompió con la resistencia a la cizalla por solape indicada.

Ejemplos 4 a 7

25 Las formulaciones utilizadas en estos ejemplos fueron las mismas que en los ejemplos 1 a 3 excepto que todos los adhesivos fueron catalizados con BF₃O(Me)₂, y que el monómero que contiene oxirano fue modificado. Se aplicaron los adhesivos a iPP y se ensayaron a temperatura ambiente como se ha descrito antes. Los resultados se reunieron en la Tabla 2.

30

TABLA 2

Ejemplo	Componente oxirano	Funcionalidad oxirano	Resistencia a la cizalla por solape psi (kPA)	Modo de fallo
4	TRIPOX	3	517 (3565)	sustrato
5	TRIS	3	792(5461)	sustrato
6	TPE-GE	4	619 (4268)	sustrato
7	DGEBA	2	480 (3309)	mixto sust/c-a

35
40
45

50 La Tabla 2 demostró que mientras todos los monómeros que contienen oxirano proporcionaron una excelente adherencia a iPP, el uso de monómeros con funcionalidad mayor que 2 produjo una mejor adherencia a la superficie. "Mixto sust/c-a" significa que el sustrato desarrolló una grieta que inició un fallo de cohesión en el adhesivo (c/a).

Ejemplos 8 a 13

55 Los ejemplos 8 a 13 demostraron el efecto de un compuesto reticulante, GMA (metacrilato de glicidilo), sobre la adherencia a temperatura ambiente y a temperatura más alta. En todos los experimentos el componente de oxirano representó el 20 por ciento del peso total del adhesivo y fue catalizado por BF₃O(Me)₂ al 1 por ciento del peso total del adhesivo. La polimerización del componente de monómero acrílico fue catalizada por el complejo TBB-MOPA al 4 por ciento basado en el peso total del adhesivo. La cantidad de GMA añadida a la formulación reemplazó la misma cantidad del componente de resina acrílica en la formulación. El sustrato ensayado fue iPP. Los resultados se reunieron en la Tabla 3.

60

65

ES 2 316 742 T3

TABLA 3

Ejemplo	Temperatura de ensayo °C	Tanto por ciento de GMA	Resistencia a la cizalla por solape, psi(kPA)	Modo de fallo
8	25	0	413 (2848)	mixto
9	25	5	432 (2979)	mixto
10	25	10	592 (4082)	sustrato
11	125	0	88 (607)	c/a
12	125	5	92 (634)	c/a
13	125	10	141 (972)	c/a

La Tabla 3 demostró que la adición de GMA, que reticuló el monómero de oxirano polimerizado con el polímero acrílico, puede mejorar el comportamiento del adhesivo a temperatura ambiente y particularmente a temperaturas elevadas. Mixto significa que el adhesivo estaba presente a simple vista en el área de pegado, pero que ambos sustratos tenían también regiones que parecían no tener ningún adhesivo residual. "c/a" significa que ambos sustratos aparecían cubiertos con algo de adhesivo sobre toda la región de pegado.

Ejemplos 14 a 23

Los ejemplos 14 a 23 ilustraron el efecto de la concentración en el adhesivo del ácido de Lewis, BF_3 , sobre las propiedades de adherencia a alta temperatura de las estructuras unidas por el adhesivo. En todos los casos el sustrato fue una mezcla de sPS en nilón y el adhesivo fue como se describe en los experimentos 10 y 13 excepto que la cantidad de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$ fue variada al desplazar la resina acrílica ya que su cantidad había aumentado. Todas las medidas de cizalla por solape se realizaron a 150°C. Las muestras curadas a temperatura ambiente se compararon con muestras idénticas después de un curado en horno a 120°C seguido por 24 horas de equilibrio y vuelta a la temperatura ambiente. Todos los fallos fueron de cohesión del adhesivo, lo que significa que el polímero del adhesivo se rompió en el fallo. Los resultados se reunieron en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo	Temperatura de curado °C	Tanto por ciento de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPA)
14	25	1	126 (869)
15	25	2	158 (1089)
16	25	3	178 (1227)
17	25	4	216 (1489)
18	25	5	290 (1999)
19	120	1	205 (1413)
20	120	2	200 (1379)
21	120	3	198 (1365)
22	120	4	235 (1620)
23	120	5	237 (1634)

ES 2 316 742 T3

La Tabla 4 demostró que el aumento de la cantidad de catalizador para la polimerización por oxirano puede hacer que se complete la polimerización del oxirano, eliminando de este modo la necesidad de un post-curado en caliente a la vez que se mantiene un comportamiento muy bueno a temperatura elevada.

5

Ejemplos 24 a 37

Los ejemplos 24 a 37 fueron diseñados para demostrar el impacto de la presencia de un endurecedor sobre algunas formulaciones de adhesivo de la presente invención. En estos experimentos el 40 por ciento del peso total del adhesivo era TPE-GE y su polimerización es catalizada por $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$, al 1 por ciento del peso total del adhesivo. La polimerización acrílica fue catalizada por el complejo TBB-MOPA que constituye el 4 por ciento del peso total del adhesivo y la polimerización por radicales libres fue iniciada utilizando ácido acrílico (AA) que constituye el 4 por ciento del peso del adhesivo. Se añadió la masa del endurecedor y desplazó a la resina acrílica de la formulación del adhesivo. Se aplicó el adhesivo al sustrato de nilón en una configuración de cizalla por solape, se curó durante 18 horas a temperatura ambiente seguido por 1,5 horas a 130°C. Todos los ensayos de cizalla por solape se realizaron a 25°C o 150°C. Los resultados se reunieron en la Tabla 5.

TABLA 5

20

Ejemplo	Endurecedor	Tanto por ciento de endurecedor	Temperatura de ensayo °C	Resistencia a la cizalla por solape psi (kPa)
24	Paraloid Exl-2691	1		NA ¹
25	Paraloid Exl-2691	5		NA ¹
26	Paraloid Exl-2691	10		NA ¹
27	Kelpoxy 6272-100	1	25	350 (2413)
28	Kelpoxy 6272-100	5	25	450 (3103)
29	Kelpoxy 6272-100	10	25	544 (3751)
30	Kelpoxy 6272-100	1	150	116 (800)
31	Kelpoxy 6272-100	5	150	130 (896)
32	Kelpoxy 6272-100	10	150	100 (689)
33	ATBN 1300X16 Polymer	1	25	315 (2172)
34	ATBN 1300X16 Polymer	5	25	521 (3592)
35	ATBN 1300X16 Polymer	10	25	1073 (7398)
35	ATBN 1300X16 Polymer	1	150	122 (841)
36	ATBN 1300X16 Polymer	5	150	151 (1041)
37	ATBN 1300X16 Polymer	10	150	243 (1675)
Nota 1. El endurecedor Paraloid fue inadecuado porque hizo que el adhesivo se espesara en todas las concentraciones hasta viscosidades inapropiadas.				

55

60 La Tabla 5 demostró que el endurecimiento de los adhesivos de la presente invención puede proporcionar mejoras en el comportamiento en el ensayo de cizalla por solape tanto a temperatura ambiente como a temperatura más baja.

65

ES 2 316 742 T3

Ejemplos 38 y 39

Los ejemplos 38 y 39 utilizaron adhesivos formulados con 40 por ciento en peso de TPE-GE, 51 por ciento de resina acrílica, 1 por ciento de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$, 4 por ciento de complejo TBB:MOPA y 4 por ciento de AA. El sustrato ensayado fue nilón en una configuración de cizalla por solape. Las estructuras unidas del adhesivo fueron curadas inicialmente durante 18 horas a temperatura ambiente seguido por 8 horas a 120°C. El modo de fallo en cada caso fue de cohesión del adhesivo. Los resultados se reúnen en la Tabla 6.

TABLA 6

10

15

Ejemplo	Temperatura de ensayo °C	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPA)
3,8	150	700 (4826)
39	170	330 (2275)

20

La Tabla 6 demostró que los adhesivos de la presente invención pueden proporcionar una adherencia muy alta a los sustratos a temperaturas de 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea de la fase mayoritaria, poliacrilato. Los adhesivos de la presente invención pueden proporcionar comportamientos a alta temperatura que no se han observado con los adhesivos anteriores diseñados para adherirse a sustratos plásticos de energía superficial baja.

25

Ejemplos 40 a 47

Los ejemplos 40 a 47 demostraron la capacidad de los catalizadores de ácido de Lewis para impartir una reactividad adecuada a los adhesivos de esta invención, y para proporcionar una excelente adherencia a los plásticos sin post-curado. Estos experimentos proporcionan datos para una variedad de monómeros y oligómeros que contienen oxirano formulados con resina acrílica y GMA. La relación de monómero que contiene oxirano/GMA/catalizador utilizada se indica en la columna titulada "relación". Se utilizó SnCl_4 como un líquido neto y ZnCl_2 como una solución 1,0 M en éter dietílico. El resto de la formulación contenía resina acrílica y 4 por ciento en peso del complejo TBB:MOPA. Todos los adhesivos se aplicaron a sustratos de nilón en una estructura de cizalla por solape. Los resultados se reunieron en la Tabla 7.

TABLA 7

40

45

50

55

60

Ejemplo	catalizador	oxirano	Relación	Temperatura de ensayo °C	Temperatura de curado °C	Resistencia a la cizalla por solape psi (kPA)
40	SnCl_4	TRIS	20/10/2	25	25	700 (4826)
41	SnCl_4	TRIS	30/10/2	25	25	600 (4137)
42	SnCl_4	TRIS	10/10/6	150	125	440 (3034)
43	SnCl_4	TRIS	30/10/6	150	125	350 (2413)
44	SnCl_4	PPGEDC	10/10/6	Temp. Amb.	25	390 (2689)
45	SnCl_4	PPGEDC	10/10/6	150	25	470 (3241)
46	ZnCl_2	TRIS	20/10/2	25	25	687 (4737)
47	ZnCl_2	TRIS	20/10/4	25	25	607 (4185)

La Tabla 7 demostró que los ácidos de Lewis, tales como tetracloruro de estaño y dicloruro de cinc, fueron buenos catalizadores en una variedad de formulaciones con diferentes monómeros y diferentes niveles de catalizador.

ES 2 316 742 T3

Ejemplos 48 a 51

Los ejemplos 48 a 51 demostraron la capacidad de los adhesivos de la presente invención para pegarse a una variedad de plásticos. El adhesivo comprendía 20 por ciento de TRIS, 10 por ciento de GMA, 2 por ciento de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$, 4 por ciento de complejo TBB-MOPA y el resto resina acrílica. La temperatura de curado y de ensayo fue en cada caso de 25°C. Todas las muestras se ensayaron en la configuración de cizalla por solape. Los resultados se reunieron en la Tabla 8.

10

TABLA 8

Ejemplo	Sustrato	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPa)	Modo de fallo
48	iPP	640 (4413)	sustrato
49	Nylon	440 (3034)	cohesión del adhesivo
50	PET	1008 (6450)	cohesión del adhesivo
51	PTFE	303 (2089)	sustrato

Los datos de la Tabla 8 demostraron que los adhesivos de la presente invención son capaces de proporcionar una excelente adherencia a una amplia variedad de sustratos de energía superficial baja.

Ejemplos 52 a 60

Los ejemplos 52 a 60 demostraron la eficacia de mezclar monómeros u oligómeros que contienen oxirano y aziridina en resinas adhesivas para pegarse a sustratos de energía superficial baja. Los ejemplos 52 a 60 se realizaron en sustratos iPP. Todos los adhesivos tuvieron 20 por ciento de TRIS y 4 por ciento del complejo TBB-IPDA. El resto de la composición fue resina acrílica, aziridina, complejo BF_3 (complejado con éter dimetílico) y GMA, los tantos por ciento de los tres últimos componentes están reunidos en la Tabla 8. Todas las muestras fueron curadas a temperatura ambiente y ensayadas a 25°C. Los resultados se reunieron en la Tabla 9.

40

TABLA 9

Ejemplo	Tanto por ciento de BF_3	Tanto por ciento de TRIZ	Tanto por ciento de GMA	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPa)	Modo de fallo
52	2	10	0	624(4302)	C/A
53	4	10	0	1010 (6964)	sustrato
54	2	5	0	795 (5481)	sustrato
55	2	5	10	1141 (7867)	sustrato
56	4	5	10	608 (4190)	mixto
57	2	2,5	0	1023 (7053)	sustrato
58	4	2,5	0	332 (2289)	adhesivo
59	4	15	0	229 (1579)	adhesivo
60	4	12	0	132 (910)	adhesivo

ES 2 316 742 T3

La Tabla 9 demostró que los adhesivos con funcionalidad mixta de oxirano y aziridina pueden demostrar excelente adherencia al iPP, y que el nivel de adherencia estaba influido por la cantidad de catalizador de ácido de Lewis y la cantidad de aziridina presente en la mezcla.

5 Ejemplos 61 a 63

Los ejemplos 61 a 63 se realizaron utilizando diferentes iniciadores de alquilborano-amina para la polimerización acrílica. En todos los casos el sustrato fue iPP. La formulación tenía en cada caso 58 por ciento de resina acrílica, 20 por ciento de TRIS, 10 por ciento de GMA, 4 por ciento de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$, 4 por ciento de complejo TBB-IPDA y 4 por ciento de un agente descomplejante, excepto que cuando no se utilizó ningún agente descomplejante aparte de BF_3 , entonces el contenido de resina fue del 62 por ciento. Los resultados se reunieron en la Tabla 10.

TABLA 10

Ejemplo	iniciador	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPa)	Modo de fallo
61	AA	640 (4413)	sustrato
62	IPDI	453 (3123)	sustrato
63	BF_3	481 (3316)	sustrato

La Tabla 10 presentó tres clases de iniciadores del catalizador alquilborano-amina que se pueden utilizar de forma efectiva como componentes del adhesivo de la presente invención.

30 Ejemplos 64 a 68

Los ejemplos 64 a 68 ilustraron composiciones de la invención con la inclusión de monómeros con función aziridina e isocianato como agente descomplejante. La aziridina estaba presente en los ejemplos 65 a 68. El ejemplo 64 no contenía ningún componente de aziridina. Los adhesivos fueron formulados de tal modo que dieran como resultado relaciones numéricas de la mezcla convenientes para los procesos industriales (R:H es la relación en volumen de la parte con la resina (la parte que contiene acrilato) a la parte con el endurecedor (la parte que contiene trialquilborano-amina)). El monómero con función aziridina fue en cada caso TRIZ. En cada caso la polimerización acrílica catalizada por alquilborano-amina se inició con IPDI, la amina (Am) fue IPDA, y el ácido de Lewis fue el eterato de dietilo de BF_3 . En todos los casos la equivalencia molar de la función isocianato fue igual a la de la amina. En alguno de los experimentos se añadió un reticulante de fase. En la parte de la resina (Tabla 12), se añadió resina acrílica para completar un total de 100 gramos (100 por ciento en peso). El endurecedor (Tabla 11) fue formulado en la tabla en gramos que, cuando se combinaron con 100 gramos de resina, dieron como resultado una relación volumétrica R:H dada. Los resultados se reunieron en la Tabla 13.

TABLA 11

50 *Formulación de la parte del endurecedor del adhesivo para experimentos que utilizan monómeros que contienen aziridina. Todas las unidades están en gramos. Peso ad. significa peso aditivo*

Ejemplo	TBB	VS5500	Am	TRIZ	Aditivo	Peso ad.	R:H
64	2,31	6,16	5,99	0	TEPA	1,05	4:1
65	2,62	11,66	1,35	12,75	GMA	2,62	2:1
66	4,86	0,0	6,92	13,22	ninguno	0,0	1:1
67	2,68	10,05	7,87	13,4	ninguno	0,0	2:1
68	2,68	10,05	7,87	10,72	GLY	2,68	2:1

ES 2 316 742 T3

TABLA 12

Formulación de la parte de la resina del adhesivo para experimentos que utilizan monómeros que contienen aziridina. Todas las unidades están en tanto por ciento en peso

5

10

15

20

25

30

35

40

Ejemplo	IPDI	BF ₃ O(Et) ₂	EGDM	ICEMAN	VS5500
64	12,6	0	2	2	0
65	3,04	5,24	2	2	0
66	23,87	2,43	2	2	20
67	10,17	2,68	2	2	0
68	9,9	2,68	2	2	0

TABLA 13

Resultados para las medidas tensiles de cizalla por solape utilizando la formulación de adhesivo descrita por los experimentos 64-68. Todos los experimentos a 25°C utilizaron iPP y todos los experimentos a 150°C utilizaron sustratos de nilón

Ejemplo	Cizalla por solape a 25 °C psi (kPA)	fallo	Cizalla por solape a 150 °C psi (kPA)	fallo
64	615 (4240)	sustrato	340 (2344)	ca
65	624 (4302)	sustrato	353 (2434)	ca
66	139 (958)	ca	491 (3385)	ca
67	155 (1069)	ca	686 (4730)	ca
68	302 (2082)	ca	590 (4068)	ca

Los datos de la Tabla 13 demostraron que los adhesivos que contienen monómeros funcionales de aziridina pueden proporcionar excelente adherencia a alta temperatura y a baja temperatura para los sustratos plásticos de baja energía superficial.

45

Ejemplos 69 a 72

Los ejemplos 69 a 72 se realizaron para ensayar si el BF₃ formando complejo con aminas terciarias puede catalizar de forma eficiente la polimerización del monómero con función oxirano o aziridina en los adhesivos de esta invención para un curado a temperatura ambiente. En los siguientes experimentos todas las formulaciones consistían en el 20 por ciento en peso del monómero indicado que contiene oxirano. Todas las formulaciones consistían en el 10 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo como un reticulante de fase. Todas las formulaciones catalizaron la polimerización por radicales utilizando el complejo TBB:MOPA y ácido acrílico como un iniciador, ambos al 4 por ciento en peso de la formulación total. Todos los sustratos unidos fueron curados durante 48 horas a temperatura ambiente. Todas las formulaciones utilizaron un catalizador BF₃ complejado con una amina de Leepoxy Products (Ft. Wayne, Indiana), llamada B614, que tiene un tiempo nominal de curado para los monómeros de oxirano de 13 minutos según el fabricante. Todas las formulaciones contenían el 10 por ciento en peso del complejo BF₃:amina basado en el peso total de la formulación. Todas las medidas de cizalla por solape se realizaron a 25°C. Los resultados se reúnen en la Tabla 14.

65

ES 2 316 742 T3

TABLA 14

Ejemplo	Monómero de oxirano	sustrato	Resistencia a la cizalla por solape, psi (kPa)	fallo
69	TRIS	iPP	342 (2358)	mixto
70	TRIS	nilón	464 (3199)	ca
71	PPGEF	iPP	369 (2544)	a
72	PPGEF	nilón	431 (2972)	ca

Los datos de la Tabla 14 demostraron que se puede obtener una excelente adherencia con una serie de monómeros que contienen oxirano sobre una variedad de sustratos de baja energía superficial utilizando catalizadores de ácidos de Lewis complejados con aminas siempre que el curado sea a la temperatura ambiente.

Ejemplos 73 a 81

Los ejemplos 73 a 81 demostraron la adherencia de los adhesivos de la presente invención a sustratos de nilón solamente con curado a temperatura ambiente. Los adhesivos fueron formulados según los porcentajes en peso de la tabla con el resto hasta el 100 por ciento completado con resina acrílica. En cada caso el complejo alquilborano-amina (H) es TnBB:MOPA, el oxirano es DER 331 (DEGBA), y el porcentaje en peso de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Me})_2$ fue el 4 por ciento del peso total del adhesivo. Los resultados se reúnen en la Tabla 15.

TABLA 15

Ejemplo N°	AA	Tanto por ciento de H	Tanto por ciento de DER	Tanto por ciento de GMA	Temperatura de ensayo °C	Cizalla por solape, psi kPa	Fallo
73	4	4	16	0	25	1817 (12528)	a
74	4	2	18	0	25	1475 (10170)	a
75	6	4	16	0	25	1935 (13341)	ca
76	8	4	16	0	25	2522 (17388)	ca
22	8	4	16	0	125	400 (2758)	ca
78	8	4	16	5	25	2538 (17499)	ca
79	8	4	16	5	125	581 (4005)	ca
80	8	4	16	10	25	2636 (18175)	ca
81	8	4	16	10	125	650 (4482)	ca

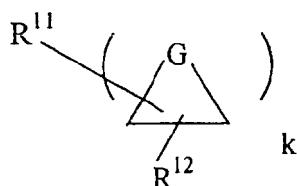
La Tabla 15 demostró que la adherencia excepcional al nilón a temperatura ambiente y a alta temperatura se puede obtener con la presente invención con un curado a temperatura ambiente y sin ninguna preparación superficial, y con DGEBA. La Tabla 15 demostró también que la adherencia fue mejorada con iniciador adicional de ácido acrílico y reticulante GMA en la formulación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimerizable de dos partes que comprende en una parte un complejo organoborano-amina y uno o más compuestos que contienen más de un resto heterocíclico para apertura del anillo, y en la segunda parte un catalizador de ácido de Lewis capaz de iniciar la polimerización de los compuestos que contienen funcionalidad heterocíclica para apertura del anillo y compuestos capaces de polimerización por radicales libres, en la que los uno o más compuestos que contienen restos heterocíclicos para apertura del anillo corresponden a la fórmula

10

15



20

en la que R¹¹ y R¹² son independientemente en cada caso un resto de base hidrocarbonada que contiene opcionalmente uno o más átomos de nitrógeno, azufre o halógeno, con la condición de que R¹² puede ser también hidrógeno y puede estar unido a todas las posiciones posibles no ocupadas por R¹¹; en la que G es oxígeno y k es un número entero mayor que 1.

25

2. La composición de la reivindicación 1, en la que k es de 2 a 10.

30

3. Una composición de dos partes según las reivindicaciones 1 o 2, en la que la segunda parte contiene además un agente descomplejante capaz de descomplejar el complejo organoborano-amina después de poner en contacto las dos partes.

35

4. La composición de dos partes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un compuesto di-funcional capaz de reaccionar con compuestos que contienen un resto heterocíclico para apertura del anillo y compuestos capaces de polimerización por radicales libres.

40

5. Una composición de dos partes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto que contiene un resto heterocíclico para apertura del anillo constituye al menos del 10 por ciento en peso al 50 por ciento en peso; el ácido de Lewis constituye al menos del 0,1 por ciento en peso al 10 por ciento en peso; y el complejo organoborano-amina constituye del 1 por ciento en peso al 8 por ciento en peso de la composición y el compuesto di-funcional está presente en una cantidad de 0 a 15 por ciento en peso de la composición total.

45

6. Un método de polimerización que comprende poner en contacto los componentes de la composición polimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en condiciones tales que el uno o más compuestos que contienen un resto heterocíclico para apertura del anillo y los compuestos capaces de polimerización por radicales libres experimentan la polimerización.

7. Un método para pegar dos o más sustratos conjuntamente, que comprende:

50

a. poner en contacto los componentes de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 conjuntamente, en condiciones tales que se inicie la polimerización;

- b. poner en contacto la composición del adhesivo con los dos o más sustratos;

55

c. disponer los dos o más sustratos de manera que la composición del adhesivo esté localizada entre los dos o más sustratos con lo que ellos están en contacto uno con otro; y

- d. permitir el curado del adhesivo para pegar conjuntamente los dos o más sustratos.

60

8. Un método para modificar la superficie de un polímero de baja energía superficial mediante poner en contacto una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con al menos una porción de la superficie del polímero de baja energía superficial y hacer que el complejo organoborano-amina se disocie iniciando de este modo la polimerización del monómero, oligómeros, polímeros o sus mezclas de manera que el polímero formado esté sobre la superficie del polímero de baja energía superficial.

65

9. Un método para revestir un sustrato que comprende poner en contacto los componentes de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, poniendo en contacto la composición contactada con una o más superficies de un sustrato; y dejando que la composición de revestimiento se cure.

ES 2 316 742 T3

10. Una composición de revestimiento que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
11. Un laminado que comprende al menos dos sustratos, que tiene dispuesta entre los sustratos y unida a cada sustrato una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65