



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 456**

51 Int. Cl.:
C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06770021 .1**

96 Fecha de presentación : **02.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1877507**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54 Título: **Adhesivos para aplicaciones de adhesión de metales.**

30 Prioridad: **03.05.2005 US 120789**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.03.2011

73 Titular/es: **ILLINOIS TOOL WORKS, Inc.**
3600 West Lake Avenue
Glenview, Illinois 60026, US

72 Inventor/es: **Doe, Daniel, K.;**
Wang, Xiaobin;
Lambert, Kenneth, A. y
Savory, Patricia, M.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

DESCRIPCION

Adhesivos para aplicaciones de adhesión de metales**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

5 La invención se refiere generalmente a adhesivos de acrilato/metacrilato, incluidos aquellos que se utilizan para adherir sustratos metálicos y objetos metálicos. Más particularmente, la invención se refiere a aquellos adhesivos que tienen una estabilidad de almacenamiento mejorada, unas propiedades de endurecimiento e impacto mejoradas y una pérdida de peso reducida durante el curado. Aunque los adhesivos de la presente pueden estar dirigidos a la adhesión de componentes metálicos, cabe destacar que los adhesivos de la presente también se pueden utilizar para adherir componentes no metálicos.

10 Esta sección pretende introducir al lector en varios aspectos de la técnica que pueden estar relacionados con varios aspectos de la presente invención, los cuales se describen y/o reivindican a continuación. Se considera que esta discusión resultará útil para proporcionar al lector información sobre los antecedentes con el fin de facilitar una mejor comprensión de los diferentes aspectos de la presente invención. Por consiguiente, debería entenderse que estas afirmaciones deben leerse bajo este enfoque y no como admisiones de la técnica anterior.

15 Los adhesivos basados en acrilato y metacrilato se utilizan para adherir componentes, por ejemplo, en la construcción y la reparación de coches, camiones, tráilers, autobuses, barcos y otros productos y estructuras. Habitualmente, se preparan dos partes del sistema adhesivo y se almacenan antes de mezclar las dos partes para obtener el adhesivo final. En ciertas formulaciones, una parte del adhesivo puede estar etiquetada como la parte adhesiva o cara adhesiva, y la otra parte puede estar etiquetada como la parte activadora o cara activadora. Habitualmente, la parte adhesiva incluye los monómeros acrilato y metacrilato que deben ser polimerizados y un agente reductor. La parte activadora habitualmente incluye iniciadores de la polimerización, tales como peróxidos.

20 Durante el curado de las partes adhesivas mezcladas, la reacción de polimerización de los monómeros acrilato y/o metacrilato es exotérmica. Así, el adhesivo experimenta habitualmente un aumento en la temperatura hasta que se alcanza una temperatura del pico exotérmico. Después de que el adhesivo ha alcanzado su temperatura de pico exotérmico, una temperatura del adhesivo debe regresar gradualmente a temperatura ambiente. Por otro lado, se puede aplicar un calentamiento externo al adhesivo en proceso de curado antes de permitir que el adhesivo regrese a temperatura ambiente. Las características de curado o el perfil de curado de un adhesivo pueden incluir la temperatura del pico exotérmico, el tiempo necesario para alcanzar la temperatura del pico exotérmico, el tiempo de trabajo del adhesivo (o tiempo abierto), el tiempo de fijación del adhesivo, etc.

25 Los adhesivos estructurales basados en acrilato/metacrilato, tales como aquellos que se utilizan para adherir componentes metálicos, presentan el problema de que la estabilidad de almacenamiento de la parte adhesiva y/o la parte activadora es insatisfactoria. La inestabilidad de almacenamiento puede provocar fibrosidad (es decir, formación de conglomerados o filamentos del adhesivo), un aumento en la viscosidad, miscibilidad reducida del adhesivo, etc. Desafortunadamente, dichas propiedades no deseables causadas por la estabilidad insatisfactoria de almacenamiento pueden provocar un mojado inadecuado del adhesivo, una adhesión inconsistente o insuficiente y otros problemas.

30 Los adhesivos basados en acrilato/metacrilato presentan otro problema común, que consiste en la baja resistencia al choque de los adhesivos curados a bajas temperaturas, por ejemplo, -40 °C (-40 °F). Aunque los adhesivos curados generalmente tienen propiedades deseables (por ejemplo, resistencia a esfuerzos cortantes) a temperaturas elevadas, tales como 82 °C (180 °F), el rendimiento (por ejemplo, resistencia al choque) de los adhesivos curados a temperaturas bajas es generalmente un punto flaco de este tipo de adhesivos. Desafortunadamente, las técnicas de endurecimiento que mejoran el rendimiento del adhesivo curado a temperaturas bajas pueden sacrificar significativamente el rendimiento del adhesivo curado a temperaturas elevadas. En general, una combinación adecuada de las propiedades adhesivas a estas temperaturas elevadas y bajas puede resultar importante, ya que los clientes y usuarios de los adhesivos pueden especificar requisitos de las propiedades adhesivas a temperaturas relativamente extremas que no pertenezcan a los intervalos ambientales habituales, es decir, como un margen de diseño o estándar de prueba, por ejemplo. Además, una combinación adecuada de las propiedades adhesivas a temperaturas elevadas y bajas es generalmente importante para productos que tienen partes adheridas con adhesivos estructurales

basados en acrilato/metacrilato que pueden someterse a varios pesos y fuerzas en un intervalo amplio de entornos y temperaturas ambientes.

Por último, los adhesivos estructurales basados en acrilato/metacrilato, incluidos aquellos que se utilizan para adherir componentes y sustratos metálicos, pueden experimentar una pérdida de peso excesiva durante el curado de los adhesivos. Generalmente, la pérdida de peso y los olores desagradables asociados provienen de la volatilización de los ingredientes del adhesivo tales como el monómero. Se cree que la pérdida de peso del adhesivo durante el curado se agrava debido al uso de monómeros acrilato/metacrilato de peso molecular bajo que tienen puntos de ebullición bajos y puntos de inflamación bajos, así como también debido a la polimerización (o reacción) exotérmica y a las temperaturas exotérmicas elevadas, etc.

Existe la necesidad con los adhesivos estructurales basados en acrilato/metacrilato, incluidos aquellos que se utilizan para adherir componentes metálicos y sustratos metálicos, de mejorar la estabilidad de almacenamiento de las partes adhesivas/activadoras. También existe la necesidad de mejorar el rendimiento a bajas temperaturas (por ejemplo, resistencia al choque) de los adhesivos curados sin sacrificar significativamente el rendimiento a temperaturas elevadas. Además, existe la necesidad de reducir la pérdida de peso del adhesivo durante el curado.

La invención se define en las reivindicaciones 1 y 11. A continuación se describirá una o más reivindicaciones de la presente invención a modo de ejemplo. En un esfuerzo por proporcionar una descripción concisa de estas realizaciones, no se describen en la descripción todas las características de una implementación real. Cabe apreciar que en el desarrollo de cualquier implementación real, así como en el desarrollo de cualquier producto, deben tomarse muchas decisiones específicas para la implementación para alcanzar los objetivos específicos de los promotores, tales como la conformidad con las obligaciones relacionadas con el sistema y con la empresa, las cuales pueden variar de una implementación a otra. Además, cabe apreciar que tal esfuerzo de desarrollo puede resultar complejo y requerir mucho tiempo, pero sería, sin embargo, una tarea rutinaria de diseño, fabricación y producción para aquellos expertos que tengan el beneficio de esta descripción.

Para facilitar la discusión de las técnicas de la presente, la descripción escrita se presenta en secciones. La Sección I introduce los beneficios de las técnicas de la presente. En la Sección II se discuten ingredientes de las formulaciones adhesivas de la presente a modo de ejemplo. En la Sección III se discute brevemente la preparación y aplicación de los adhesivos de la presente. La Sección IV proporciona ejemplos de las formulaciones adhesivas de la presente.

I. Introducción

Las técnicas de la presente están dirigidas a mejorar el uso y el rendimiento de los adhesivos estructurales basados en acrilato/metacrilato. Según se discute a continuación, las técnicas pueden mejorar la estabilidad de almacenamiento de los adhesivos no curados, reducir la pérdida de peso de los adhesivos durante el curado y mejorar las propiedades mecánicas de los adhesivos curados.

Las formulaciones adhesivas de la presente son generalmente adhesivos de dos partes que contienen monómeros acrilato y/o metacrilato, agentes endurecedores (por ejemplo, elastómeros), modificadores de impacto (por ejemplo, copolímeros con estructura de núcleo-corteza), agentes reductores (por ejemplo, anilinas, toluidinas, etc.), inhibidores/retardantes e iniciadores. Los adhesivos también pueden incluir promotores de adhesión, ácidos carboxílicos y otros compuestos. El adhesivo de partes múltiples (por ejemplo, de dos partes) se prepara habitualmente como una parte adhesiva y una parte activadora. La parte adhesiva puede incluir los monómeros y los agentes reductores, y la parte activadora habitualmente incluye iniciadores (por ejemplo, peróxidos). La parte activadora también puede incluir un vehículo, agentes espesantes y otros componentes.

A. Estabilidad de almacenamiento de los adhesivos no curados

Las técnicas de la presente proporcionan la adición de una solución de un agente quelante a las formulaciones adhesivas para aumentar la estabilidad de almacenamiento. Remítase, por ejemplo, a la Tabla 3 que se muestra más adelante. Por consiguiente, los inconvenientes relacionados con el problema de estabilidad de almacenamiento, tales como fibrosidad, viscosidad elevada y miscibilidad insatisfactoria, se reducen. En ciertas realizaciones, la mejora es sorprendente, según indican los datos presentados en la Tabla 3 que se muestra más adelante.

El agente quelante, etilendiaminotetraacetato de tetrasodio (EDTA Na₄) en agua o en agua con alcohol y/o glicol, se puede añadir a la parte adhesiva de la formulación para mejorar la estabilidad de almacenamiento de la parte adhesiva. En una comparación en la Tabla 3, la cantidad de la solución de EDTA Na₄ en la parte adhesiva se incrementa desde el 0,94% en peso hasta el 2% en peso, lo que

resulta en una mejora sorprendente de la estabilidad de almacenamiento. En esta comparación a modo de ejemplo, cuando la cara adhesiva se almacena durante 10 días a 43 °C (110 °F), la cual contiene solamente el 0,94% en peso de una solución de agente quelante, la cara adhesiva no se puede utilizar debido a una fibrosidad excesiva. En las mismas condiciones de almacenamiento, al aumentar la adición de solución de agente quelante hasta un 2% en peso, la cara adhesiva se puede utilizar totalmente sin signos de fibrosidad visibles.

En general, la solución de agente quelante, tal como una solución o una premezcla de EDTA Na₄, se añade en una proporción mayor al 1% en peso de la parte adhesiva. Sin embargo, las soluciones de agente quelante se pueden añadir a la parte adhesiva en una proporción que oscila, a modo de ejemplo, entre aproximadamente el 0,2% en peso y aproximadamente el 3% en peso, entre aproximadamente el 0,5% en peso y aproximadamente el 2,5% en peso y entre aproximadamente el 1% en peso y aproximadamente el 2% en peso, etc., dependiendo, por ejemplo, de los tipos y las cantidades de otros ingredientes en las formulaciones. Una premezcla o solución de EDTA Na₄, a modo de ejemplo, consiste en el 5% en peso de EDTA Na₄ en el 47,5% en peso de agua y el 47,5% en peso de etilenglicol. Remítase a la Tabla 1 que se muestra más adelante. Por último, cabe destacar que la premezcla (solución) de EDTA Na₄ adicional también puede aumentar el rendimiento mecánico de los adhesivos curados. Remítase al ejemplo 2 y a la Tabla 3 que se muestra más adelante.

B. Propiedades mecánicas del adhesivo curado

Además, con las formulaciones adhesivas de la presente, se mejora la resistencia al choque de los adhesivos curados a bajas temperaturas, al mismo tiempo que el rendimiento (por ejemplo, resistencia a esfuerzos cortantes) de los adhesivos curados a temperaturas elevadas no se ve significativamente sacrificado. Por ejemplo, la adición de un copolímero que actúa como agente de endurecimiento, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos un dominio de -91 °C (-132 °F), provocó un aumento en la resistencia al choque del adhesivo curado a -40 °C (-40 °F) desde 149 plg-lb/plg² hasta 199 plg-lb/plg², al mismo tiempo que la resistencia a esfuerzos cortantes a 82 °C (180 °F) en A1 6061 solamente disminuyó de forma moderada desde 1046 libras por pulgada al cuadrado (psi) hasta 1017 psi. Remítase a la Tabla 4. En general, las técnicas de la presente mantienen equilibrios apropiados entre los agentes endurecedores de polímeros elastoméricos (por ejemplo, copolímeros en bloque) y entre dichos agentes endurecedores y los modificadores de impacto (polímeros con estructura de núcleo-corteza), con el fin de proporcionar resistencia al choque y otras características de los adhesivos curados a bajas temperaturas, al mismo tiempo que se mantiene sustancialmente una combinación beneficiosa de las propiedades de los adhesivos curados a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas, por ejemplo, 82 °C (180 °F). Tales propiedades de interés a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas pueden implicar la resistencia a esfuerzos cortantes, la resistencia al choque, la fuerza de tracción, la resistencia a la fatiga cíclica, etc.

En ciertas realizaciones, se pueden añadir a las formulaciones adhesivas agentes endurecedores que tengan temperaturas de transición vítrea muy bajas, por ejemplo, menos de -50 °C (-58 °F), para potenciar el rendimiento de los adhesivos curados a bajas temperaturas. Según se ha indicado, dichos agentes endurecedores reducen la fragilidad y aumentan la resistencia al choque del adhesivo curado a bajas temperaturas, por ejemplo, -40 °C (-40 °F), al mismo tiempo que no se sacrifican significativamente las propiedades a temperaturas más elevadas, por ejemplo, 82 °C (180 °F). Estos agentes endurecedores incluyen copolímeros (por ejemplo, copolímeros en bloque) que tienen una T_g de al menos un dominio menor de -50 °C (-58 °F). A modo de ejemplo, un intervalo de T_g oscila entre -50 °C y -110 °C (entre -58 °F y -166 °C). Las realizaciones de estos agentes endurecedores nuevos incluyen copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS). Algunos ejemplos comercializados de dichos copolímeros SBS son Kraton® D1116 (T_g = -91 °C, -132 °F) y Kraton® 1184 (T_g = -91 °C, -132 °F), los cuales son comercializados por Shell Chemical LP de Houston, Texas. Nuevamente, en un ejemplo, la adición de un copolímero SBS, Kraton® D1116, con un T_g muy baja, provocó un aumento significativo de la resistencia al choque del adhesivo curado a -40 °C (-40 °F) desde 149 hasta 199 plg-lb/plg², al mismo tiempo que la resistencia a esfuerzos cortantes del adhesivo curado a 82 °C (180 °F) disminuyó solamente de forma moderada desde 1046 psi hasta 1017 psi. Remítase al Ejemplo 3 y a la Tabla 4.

C. Pérdida de peso del adhesivo durante el curado

Las técnicas de la presente proporcionan varias estrategias y formulaciones para reducir la pérdida de peso. Por ejemplo, se puede añadir cera a las formulaciones adhesivas para reducir la pérdida de peso. En una formulación adhesiva a modo de ejemplo, al aumentar el contenido de cera de la parte adhesiva desde el 1% en peso hasta el 2% en peso, se redujo la pérdida de peso del adhesivo durante el curado desde el 2,4% hasta el 1,4%. Las técnicas también proporcionan la adición

de acetato de polivinilo y/o sus derivados a la formulación adhesiva para reducir la pérdida de peso del adhesivo. Por ejemplo, según los datos presentados en las Tablas 5 y 6, la pérdida de peso se redujo en al menos un 1% con la adición del 10% en peso de acetato de polivinilo (PVAc) a la parte adhesiva. Además, las técnicas de la presente también proporcionan un ajuste de la relación molar entre los agentes reductores y los agentes oxidantes en las formulaciones de la presente para reducir la pérdida de peso. Por ejemplo, la relación molar entre el iniciador y el agente reductor se puede reducir para disminuir la temperatura del pico exotérmico, con el fin de reducir la pérdida de peso de los adhesivos durante el curado. De forma favorable, en ciertas realizaciones, dicha reducción de esta relación molar se puede implementar sin una alteración significativa del perfil de curado del adhesivo. En una realización, una reducción en un factor de aproximadamente 3 de la relación molar entre el único iniciador peróxido de dibenzoilo (BPO) y el agente reductor, hizo disminuir la temperatura del pico exotérmico de 278 °F a 195 °F, y redujo la pérdida de peso desde el 1,18% hasta el 0,45% al mismo tiempo que las temperaturas exotérmicas se mantuvieron similares. Remítase a las Tablas 2 y 6. Esta reducción de la pérdida de peso se manifiesta aunque se omita el acetato de polivinilo de la formulación a modo de ejemplo que contiene la relación molar reducida.

II. Componentes de las formulaciones adhesivas

Según se ha discutido, los tipos, las cantidades y relaciones de los componentes en la parte adhesiva y en la parte activadora se pueden ajustar para aumentar la estabilidad de almacenamiento de las partes, regular la pérdida de peso durante el curado del adhesivo, mejorar las propiedades mecánicas del adhesivo curado, etc. Nuevamente, la estabilidad de almacenamiento se mejora con la adición de soluciones de agentes quelantes. La pérdida de peso se reduce con la adición de cera, y/o acetato de polivinilo y/o sus derivados, así como también mediante el control de la relación molar entre el agente reductor y el agente oxidante o iniciador. Además, según se ha indicado, se pueden utilizar los equilibrios de la presente entre los agentes endurecedores de polímeros elastoméricos y entre dichos agentes endurecedores de polímeros elastoméricos y los modificadores de impacto (por ejemplo, polímeros con estructura de núcleo-corteza), con el fin de mantener una combinación de la resistencia a esfuerzos cortantes, resistencia al choque, resistencia a la tracción y resistencia a la fatiga cíclica de los adhesivos curados a bajas temperaturas, por ejemplo, menos de -40 °C (-40 °F), al mismo tiempo que no se sacrifica el rendimiento a temperaturas elevadas. Según se utiliza en la presente y se discute a continuación, los agentes endurecedores generalmente se refieren a copolímeros en bloque y otros elastómeros, mientras que los modificadores de impacto generalmente se refieren a copolímeros de núcleo-corteza.

Nuevamente, los adhesivos de las técnicas de la presente habitualmente incluyen al menos dos partes, la parte adhesiva y la parte activadora, las cuales se mezclan antes de la aplicación de los adhesivos. Estas dos partes pueden ser almacenadas por el fabricante o por el usuario final antes de ser mezcladas para proporcionar el adhesivo mezclado final. Para la parte adhesiva (antes de la polimerización), los componentes a modo de ejemplo y sus intervalos a modo de ejemplo en porcentaje en peso de la parte adhesiva se muestran en la Tabla 1 y se discuten a continuación de la Tabla 1. Según se ha indicado, se utilizan generalmente las formulaciones de la parte adhesiva englobadas en la Tabla 1 y se mezclan con los iniciadores (por ejemplo, peróxidos) de la parte activadora para adherir objetos. Las aplicaciones de los adhesivos pueden incluir la construcción y la reparación de vehículos, tales como automóviles, coches, camiones de pasajeros, camiones de transporte, camiones de ganado, tráilers, autobuses, barcos, etc. Naturalmente, la parte adhesiva que se encuentre dentro de los intervalos a modo de ejemplo de la Tabla 1 puede ser iniciada o activada para otras aplicaciones.

Tabla 1. Ejemplos de intervalos de composición de la parte adhesiva

<u>Componente</u>	<u>Ejemplos de intervalos,</u> <u>% en peso de la parte adhesiva</u>		
	<u>Intervalos</u>	<u>Intervalos</u>	<u>Intervalos</u>
	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
Monómero(s) de (met)acrilato	40-70	45-65	50-60
Ácido(s) carboxílico(s)	0-10	2-8	4-6

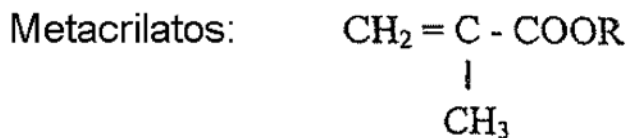
Premezcla de agente quelante ^a	0,2-3	0,5-2,5	1-2
Agente(s) endurecedor(es), $T_g \geq -50\text{ }^{\circ}\text{C}$	0-16	2-12	4-8
Agente(s) endurecedor(es), $T_g < -50\text{ }^{\circ}\text{C}$	1-8	2-6	3-5
Modificador(es) de impacto	10-30	13-25	16-22
Promotor(es) de adhesión	0,5-5	1-4	2-3
Agente(s) reductor(es)	0,1-2	0,2-1,6	0,4-1,4
Inhibidor(es)/Retardador(es)	0,001-0,15	0,005-0,1	0,01-0,08
Inhibidor de corrosión	0-1	0,2-0,8	0,4-0,6
Cera	0,5-4	0,8-3	1-2
Di(met)acrilato(s) metálico(s)	0-2	0,4-1,6	0,8-1,2
Acetato de polivinilo	0-15	3-12	5-10

a. 5% de EDTA Na₄ (etilendiaminotetraacetato de tetrasodio) en 47,5% de agua y 47,5% de etilenglicol. También se pueden utilizar agentes quelantes distintos de EDTA Na₄. El disolvente puede ser agua, una combinación agua/alcohol, una combinación agua/glicol o una combinación agua/alcohol/glicol.

5 A. Monómeros acrilato/metacrilato

En general, los monómeros acrilato y/o metacrilato incluyen una combinación de acrilatos y metacrilatos de peso molecular (PM) más elevado y de peso molecular (PM) más bajo, los cuales se polimerizan durante el proceso de curado. Los monómeros de PM más bajo se pueden caracterizar porque la porción alcohólica del grupo éster tiene entre 1 y 2 átomos de carbono, y los monómeros de PM más alto se pueden caracterizar porque la porción alcohólica del grupo éster tiene entre 3 y 20 átomos de carbono. Los monómeros acrilato y/o metacrilato, y sus mezclas, tienen las estructuras generales siguientes.

Acrilatos: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, y



15 donde R = C_nH_{n+1} y donde n = 1, 2, 3 ... 20.

Nuevamente, la mayoría de los monómeros son monómeros de PM más bajo, generalmente aquellos con $n \leq 2$ y habitualmente aquellos con $n = 1$, los cuales son metilacrilato y metilmetacrilato (MMA).

Los monómeros de PM más elevado, aquellos con $n > 2$, habitualmente $n = 10-18$, y más habitualmente $n = 12-16$, se pueden utilizar opcionalmente, por ejemplo, para mejorar el comportamiento antideslizante, reducir la contracción, disminuir la temperatura del pico exotérmico para evitar un problema de ebullición del monómero, etc. Sin embargo, para evitar obtener unas propiedades mecánicas inaceptables y una resistencia química insatisfactoria del adhesivo curado final, la cantidad de estos monómeros de PM más elevado generalmente no excede el 15% en peso con relación a la parte adhesiva. En ciertas realizaciones, la cantidad es menor al 10% en peso con relación a la parte adhesiva. En otras realizaciones, la cantidad de estos monómeros de PM más elevado es menor al 5% en peso con relación a la parte adhesiva. Un ejemplo comercial de estos monómeros de PM más elevado que se utiliza en las formulaciones de la presente es SR 313B, el cual consiste en una mezcla de metacrilatos C₁₂, C₁₄ y C₁₆ distribuida por Sartomer Company, Inc. de Exton, Pensilvania. Otro ejemplo comercial de una mezcla de metacrilatos C₁₂, C₁₄ y C₁₆ que se utiliza en las técnicas de la presente es AGEFLEXTM FM246, distribuida por Ciba Specialty Chemicals de Basel, Suiza.

B. Ácidos carboxílicos

Opcionalmente, se puede utilizar uno o más ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, en la formulación adhesiva para aumentar la adhesión a sustratos o componentes y para aumentar la

resistencia al calor. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido malónico, etc. Algunos ejemplos adicionales de estos ácidos orgánicos o carboxílicos son ácido acetilendicarboxílico, ácido dibromomaleico citranico, ácido mesacónico y ácido oxálico. Mediante la adición de uno o más ácidos carboxílicos, particularmente ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, a las composiciones adhesivas basadas en acrilato y/o metacrilato de la presente, se mejoran las características de adhesión de las composiciones adhesivas a los componentes y partes estructurales posteriormente adheridos. Se cree que la adición de ácidos carboxílicos actúa estimulando la adhesión, en parte, debido a las interacciones a nivel molecular. Habitualmente, las formulaciones de la presente contienen menos del 10% en peso de ácidos carboxílicos. Además, se ha descubierto que la adición de agua a las composiciones que contienen estos ácidos puede incrementar su eficacia, aparentemente a través de una solubilidad parcial o aumentada, la cual se cree que facilita la disociación de estos ácidos. Estos efectos adhesivos se pueden mejorar adicionalmente mediante un tratamiento con calor de las partes adheridas, ya sea durante y/o después de los pasos de adhesión, tal como los procesos de cocción de la pintura en la industria del transporte.

C. Soluciones de agente quelante

Los agentes quelantes, tales como hexadentados, bidentados, tridentados y otros compuestos, se pueden utilizar para prevenir sustancialmente el curado prematuro relacionado con el contacto de los adhesivos con metales descubiertos. El agente quelante EDTA Na₄ (hexadentado) es un ejemplo. En general, los agentes quelantes pueden reducir el curado prematuro causado por la presencia de metales en el adhesivo. Dichos metales pueden provenir, por ejemplo, de residuos metálicos de los materiales crudos del adhesivo, de un contacto con algún metal durante la fabricación y del equipo dispensador de adhesivo construido de metal. En general, la contaminación con metal del adhesivo puede tener lugar durante la fabricación, el transporte, el almacenamiento y la aplicación del adhesivo.

Habitualmente, el agente quelante se disuelve sustancialmente en un disolvente o una mezcla de disolventes para facilitar la incorporación del agente quelante en la formulación del adhesivo. La solución del agente quelante se añade a la parte adhesiva de las formulaciones. El disolvente en la disolución o premezcla del agente quelante incluye agua y puede incluir además alcohol y/o glicol. El glicol utilizado como disolvente del EDTA Na₄ puede incluir etilenglicol, propilenglicol y otros glicoles. Se cree en ciertas realizaciones que los disolventes (por ejemplo, agua, glicol, alcohol, etc.), además del agente quelante o en su lugar, pueden mejorar la estabilidad de almacenamiento y otras propiedades del adhesivo.

Según se ha discutido, la adición de una premezcla de EDTA Na₄ a modo de ejemplo (por ejemplo, entre el 0,2% en peso y el 3% en peso) aumenta la estabilidad de la parte adhesiva. Según se muestra en la Tabla 4 más adelante, la mejora en la estabilidad de almacenamiento es mayor para concentraciones de la premezcla de EDTA Na₄ en la parte adhesiva que exceden el 1% en peso con relación a la parte adhesiva. Cabe destacar que este efecto beneficioso de estabilidad mejorada puede ser especialmente pronunciado cuando las formulaciones adhesivas contienen el agente endurecedor policloropreno, tal como Neopreno (discutido más adelante), y/o contienen inhibidores de corrosión tales como óxidos metálicos de zinc y molibdeno (también discutidos más adelante). Además, los datos de las propiedades mecánicas presentados en la Tabla 4 muestran que la adición de la premezcla de EDTA Na₄ también mejora las propiedades mecánicas de los adhesivos curados. Por último, cabe enfatizar que también se pueden utilizar agentes quelantes distintos de EDTA Na₄. Es más, se puede utilizar una variedad de soluciones de agentes quelantes en las formulaciones adhesivas de la presente.

D. Agentes endurecedores

Los agentes endurecedores incluyen polímeros elastoméricos y generalmente tienen una temperatura de transmisión vítrea (T_g) menor de -25 °C (-13 °F), de forma favorable menor de -50 °C (-58 °F). Además, estos agentes endurecedores pueden ser, de forma beneficiosa, solubles en los monómeros descritos anteriormente y pueden incluir polímeros sintéticos de alto peso molecular. Estos elastómeros pueden comercializarse con calidad de adhesivo o de cemento y pueden incluir Neopreno (policloropreno), copolímeros de butadieno con estireno y otros copolímeros de acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, etc. Un ejemplo comercial de un agente endurecedor utilizado para modificar los adhesivos basados en acrilato/metacrilato y que tiene una T_g que oscila entre -25 °C y -50 °C (entre -13 °F y -58 °F) es el Neopreno AD10 (un producto de policloropreno que tiene una T_g de aproximadamente -43 °C, -45 °F), distribuido por DuPont Dow Elastomers Company de Wilmington, Delaware. Generalmente, el Neopreno no solo mejora la dureza y la resistencia al choque de los

adhesivos basados en acrilato y/o metacrilato, sino que también proporciona una adhesión y una resistencia a la rotura satisfactorias.

Sin embargo, los adhesivos basados en acrilato y/o metacrilato modificados con agentes endurecedores que tienen una T_g que oscila entre -25 °C y -50 °C (entre -13 °F y -58 °F) pueden presentar un rendimiento insatisfactorio a bajas temperaturas. Por ejemplo, según se ha descrito, los adhesivos curados pueden volverse frágiles (resistencia al choque más baja) a temperaturas bajas, por ejemplo, -40 °C (-40 °F) o menos. Así, para mejorar la resistencia al choque a bajas temperaturas, los agentes endurecedores añadidos a las formulaciones adhesivas de la presente pueden incluir polímeros elastoméricos con una T_g muy baja que sean solubles en los monómeros acrilato y/o metacrilato. El tipo y las cantidades de estos polímeros con una T_g muy baja, por ejemplo, T_g menor que aproximadamente -50 °C (-58 °F), se pueden seleccionar para aumentar la resistencia al choque a bajas temperaturas al mismo tiempo que no se sacrifica sustancialmente el rendimiento a temperaturas elevadas.

En particular, los agentes endurecedores que tienen una T_g de al menos un dominio que oscila entre aproximadamente -50 °C y aproximadamente -110 °C (entre -58 °F y -166 °F), entre aproximadamente -65 °C y aproximadamente -105 °C (entre -85 °F y -157 °F), y/o entre aproximadamente -80 °C y aproximadamente -100 °C (entre -112 °F y -148 °F), se añaden a las formulaciones adhesivas de la presente. Los ejemplos incluyen copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS). El tipo radial de estos polímeros SBS puede resultar particularmente beneficioso como agente endurecedor. Según se ha mencionado, algunos ejemplos comerciales de estos copolímeros SBS son Kraton® D1116 (T_g = -91 °C o -132 °F) y Kraton® D1184 (T_g = -91 °C o -132 °F), distribuidos por Shell Chemical LP de Houston, Texas. Los agentes endurecedores pueden mejorar la dureza y la resistencia al impacto de los adhesivos curados a bajas temperaturas, por ejemplo, menos de -40 °C (-40 °F), al mismo tiempo que no afectan negativamente al rendimiento (por ejemplo, resistencia a esfuerzos cortantes) de los adhesivos curados a temperaturas elevadas, por ejemplo, entre 66 °C y 104 °C (entre 150 °F y 220 °F). Según se indica en la Tabla 1, la cantidad total de agentes endurecedores generalmente se encuentra entre aproximadamente el 1% en peso y el 24% en peso de las formulaciones adhesivas de la presente. Entre los agentes endurecedores, estos agentes endurecedores con una T_g muy baja que tienen una T_g menor de -50 °C (-58 °F) representan un 1-8% en peso, habitualmente un 2-6% en peso y más habitualmente un 3-5% en peso de la parte adhesiva. En ciertas realizaciones, se pueden añadir cantidades relativamente más bajas de estos agentes endurecedores con una T_g muy baja siempre que haya otros agentes endurecedores, por ejemplo, que tengan una T_g mayor de -50 °C (-58 °F), en las formulaciones adhesivas.

E. Modificadores de impacto

Los modificadores de impacto incluyen polímeros con estructura de núcleo-corteza que se pueden expandir en los monómeros metacrilato y/o acrilato. Los adhesivos formulados con modificadores de impacto muestran propiedades deseables para muchas aplicaciones de los adhesivos. Por ejemplo, los modificadores de impacto tienen un efecto similar en los adhesivos curados que los agentes endurecedores en la reducción de la fragilidad y en el aumento de la resistencia al choque de los adhesivos curados. Los modificadores de impacto también pueden mejorar las propiedades tixotrópicas y de anticaída, así como el comportamiento antideslizante de los adhesivos no curados. Según se expresa en la presente, los modificadores de impacto generalmente incluyen copolímeros injertados que se pueden caracterizar como copolímeros de núcleo-corteza que tienen un "núcleo" elástico y una "corteza" dura, y que se expanden en las composiciones de monómero metacrilato y/o acrilato pero no se disuelven en estas. Algunos ejemplos de copolímeros de núcleo-corteza son aquellos en los que los monómeros de "corteza" dura, tales como estireno, acrilonitrilo o metilmetacrilato, se injertan a un "núcleo" elástico constituido por polímeros de butadieno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, isopreno y similares. Un tipo de polímeros núcleo-corteza es el copolímero metacrilato butadieno estireno (MBS), que se prepara a partir de la polimerización de metilmetacrilato en presencia de polibutadieno o una goma copolimérica de polibutadieno. Algunos ejemplos comerciales de tales copolímeros MBS son PARALOID® BTA-753, distribuido por Rohm and Haas Company de Filadelfia, Pensilvania, y KANE ACE B-564, distribuido por Kaneka Texas Company de Houston, Texas. Según se indica en la Tabla 1, la cantidad de modificadores de impacto (copolímeros núcleo-corteza) generalmente oscila entre aproximadamente el 10% en peso y aproximadamente el 30% en peso con relación a la parte adhesiva de las formulaciones de la presente.

F. Promotores de adhesión

Los promotores de adhesión distintos de ácidos carboxílicos incluyen fosfatos, tales como fosfato del ácido metacriloxietílico y fosfato del ácido acriloxietílico, etc. Estos compuestos mejoran la adhesión a varios sustratos metálicos descubiertos. Según se muestra en la Tabla 1, la cantidad de dichos promotores de adhesión en las formulaciones adhesivas generalmente oscila entre aproximadamente el 0,5% en peso y aproximadamente el 5% en peso con relación a la parte adhesiva. Un ejemplo comercial de un fosfato utilizado como un promotor de adhesión es Light Ester P-2M, distribuido por Kyoeisha Chemical Co., Ltd. de Tokio, Japón.

G. Agentes reductores

Los agentes reductores aceleran el curado de los adhesivos basados en metacrilato y/o acrilato en un intervalo relativamente amplio de temperaturas, generalmente mediante la aceleración de la velocidad de descomposición de los iniciadores. Algunos ejemplos de agentes reductores incluyen anilinas, toluidinas, anilinas sustituidas, toluidinas sustituidas, mezclas de estas, etc. Algunos ejemplos específicos de agentes reductores, cuando se utilizan peróxidos tales como peróxido de dibenzoilo (BPO) como iniciadores, son N,N-dialquilanilina y N,N-dialquiltoluidina. La cantidad de agentes reductores utilizada en las formulaciones adhesivas generalmente oscila entre aproximadamente el 0,1% en peso y aproximadamente el 2% en peso con relación a la parte adhesiva.

H. Inhibidores/Retardantes

Los inhibidores/retardantes se pueden utilizar para prevenir el curado prematuro y se pueden utilizar en combinación con el sistema redox (sistema iniciador/agente reductor) para proporcionar un perfil de curado deseable. Algunos ejemplos para sistemas acrilato y/o metacrilato pueden incluir hidroxitolueno butilado (BHT), quinonas (por ejemplo, hidroquinona, benzoquinona, etc.), nitrobenzoceno, 1,3,5-trinitrobenzoceno, sulfuro, anilina, fenol, cloronil, etc. Según se muestra en la Tabla 1, los inhibidores/retardantes generalmente oscilan entre el 0,001% en peso y el 0,15% en peso de la parte adhesiva.

I. Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión se pueden utilizar para prevenir la corrosión de los sustratos metálicos y aumentar la durabilidad de las adhesiones que implican sustratos metálicos, especialmente en ambientes húmedos o corrosivos. Algunos ejemplos de inhibidores de corrosión pueden incluir óxido de zinc, molibdato de zinc y otros reactivos. Un ejemplo comercial de un inhibidor que contiene óxido de zinc y molibdato de zinc es MOLY-WHITE® 101 ED Plus, distribuido por Moly White Pigments Group de Cleveland, Ohio. Según se indica en la Tabla 1, los inhibidores de corrosión generalmente constituyen menos de aproximadamente el 1% en peso (con relación a la parte adhesiva) de las formulaciones de la presente.

J. Cera

La cera se puede utilizar para reducir la evaporación del monómero de la superficie de los adhesivos durante la aplicación del adhesivo. Un intervalo de puntos de fusión a modo de ejemplo de la cera utilizada oscila entre aproximadamente 43 °C y 77 °C (entre 110 °F y 170 °F). Una clase de cera utilizada es la cera de hidrocarburo de petróleo. Algunos ejemplos comerciales de dichas ceras de petróleo son la cera Boler 1977 y la cera IGI 1230, ambas distribuidas por IGI Inc. de Buena, Nueva Jersey. Generalmente, solo entre aproximadamente el 0,5 y el 4% en peso de la formulación de la presente, con relación a la parte adhesiva, es cera. Unas cantidades excesivas de cera pueden afectar negativamente a las propiedades mecánicas y a la adhesión del adhesivo curado, particularmente en aplicaciones de adhesiones metálicas. Por consiguiente, estrategias adicionales (por ejemplo, añadir acetato de polivinilo y/o reducir la relación molar entre el agente reductor y el iniciador) pueden complementar la adición de cera para reducir la ebullición del monómero (y la pérdida de peso) al mismo tiempo que no se sacrifican otras propiedades de forma significativa.

K. Di(met)acrilatos metálicos

Los di(met)acrilatos metálicos generalmente mejoran la adhesión del adhesivo a sustratos metálicos. Dichos compuestos también pueden mejorar las propiedades mecánicas del adhesivo curado, así como también el calentamiento y la resistencia química de los adhesivos curados. Además, los di(met)acrilatos metálicos generalmente promueven el desarrollo de resistencia mostrada en el adhesivo, según se describe en la patente de EE. UU. N.º 6.730.411, la cual se incorpora a la

presente por referencia. Un ejemplo comercial de di(met)acrilatos metálicos es SR 708 (un dimetacrilato de zinc), distribuido por Sartomer Company, Inc.

L. Acetato de polivinilo (y derivados)

Según se ha discutido, los homopolímeros de acetato de vinilo y/o sus derivados, así como también otros compuestos, se pueden utilizar en los adhesivos basados en metacrilato y/o acrilato para reducir la pérdida de peso de los adhesivos durante el curado. Por ejemplo, el acetato de polivinilo se añade a las formulaciones adhesivas de la presente (por ejemplo, menos del 15% en peso de la parte adhesiva) para reducir la pérdida de peso. Remítase, por ejemplo, a las Tablas 1 y 6. En un ejemplo, la adición de acetato de polivinilo redujo la pérdida de peso en al menos un 1%. El acetato de polivinilo también se puede utilizar como un agente para controlar la compresión. Un ejemplo comercial de acetato de polivinilo es PVA B-15, distribuido por McGean Rohco, Inc. de Cleveland, Ohio.

M. Iniciadores

Las partes activadoras del adhesivo de la presente generalmente incluyen un iniciador, tal como peróxidos y otros compuestos. Ejemplos de peróxidos incluyen peróxido de dibenzoilo (BPO), hidroperóxido de cumeno, etc. En ciertas realizaciones, el BPO se puede utilizar como un iniciador único o iniciador primario, y los peróxidos más estables tales como el hidroperóxido de cumeno se pueden utilizar como coiniciadores o iniciadores secundarios. Los coiniciadores se pueden utilizar, por ejemplo, con el fin de obtener una conversión inicial más completa, especialmente cuando se desea obtener un adhesivo de curado lento. La relación molar entre los coiniciadores y los iniciadores primarios es generalmente menor de 0,5. Los intervalos a modo de ejemplo de esta relación molar oscilan entre aproximadamente 0,1 y 0,4 en ciertas realizaciones, y entre aproximadamente 0,2 y 0,3 en otras realizaciones. Según se discute más adelante, la parte activadora puede incluir un vehículo, un agente espesante y/u otros compuestos (por ejemplo, colorantes).

N. Vehículo

Los iniciadores se pueden comercializar con un vehículo en forma sólida o en forma líquida, tal como una solución, suspensión, emulsión, pasta, etc. Generalmente, los ingredientes del vehículo son inertes a los iniciadores en las condiciones habituales de almacenamiento. Algunos ejemplos de ingredientes incluyen agua, plastificantes, surfactantes, etc. Además, se pueden añadir cantidades adicionales de ingredientes del vehículo a la parte activadora para ajustar la concentración del iniciador, así como la viscosidad y la gravedad específica de la parte activadora, etc. En total, la cantidad de vehículo es generalmente menor del 20% en peso del adhesivo total (el peso combinado de la cara adhesiva y la cara activadora) y habitualmente menor de aproximadamente el 10% en peso. Los intervalos de peso a modo de ejemplo con relación al adhesivo total oscilan entre aproximadamente el 2% y el 20%, entre el 4% y el 15% y entre el 6% y el 10%.

O. Agentes espesantes

Además, los agentes espesantes se pueden utilizar para mejorar la miscibilidad y otras propiedades de ambas partes, y para modificar la viscosidad, gravedad específica y las propiedades tixotrópicas de la cara activadora. Los agentes espesantes que se pueden añadir a la parte activadora incluyen rellenos inorgánicos, rellenos orgánicos y/o polímeros inertes que se pueden, por ejemplo, disolver, expandir o suspender en el vehículo.

P. Proporciones y otros ingredientes

Otros ingredientes, tales como agentes de transferencia de cadena, pigmentos, espaciadores, fragancias, rellenos, retardantes de fuego y demás, se pueden añadir a la cara activadora y/o a la cara adhesiva de las formulaciones de la presente. Además, cantidades totales o parciales de varios ingredientes en la parte adhesiva se pueden trasladar de la parte adhesiva a la parte activadora. Dichos ingredientes pueden incluir ciertos agentes endurecedores, modificadores de impacto, inhibidores/retardantes, agentes de transferencia de cadena, etc. Generalmente, los ingredientes trasladados son sustancialmente inertes a los iniciadores en la parte activadora.

Además, la parte adhesiva y la parte activadora se pueden formular con distintas proporciones de las dos partes dentro de un intervalo muy amplio. La proporción de la parte adhesiva respecto a la parte activadora se encuentra generalmente en el intervalo que oscila entre 100:1 y 2:1 en volumen. Una proporción práctica de la parte adhesiva respecto a la parte activadora es de 10:1 en volumen, debido a los envases disponibles comercialmente y a los equipos de expendición. Además, la relación molar entre los iniciadores únicos/primarios en la parte activadora y los agentes reductores

en la parte adhesiva puede oscilar a modo de ejemplo entre aproximadamente 0,5 y 10, habitualmente entre 1 y 5.

III. Preparación y aplicación de los adhesivos

Inicialmente, se prepara la parte adhesiva y la parte activadora de los adhesivos basados en acrilato/metacrilato. Según se ha indicado, la proporción en volumen de la parte adhesiva respecto a la parte activadora puede variar enormemente. Además, se puede ajustar la relación molar entre el (los) iniciador(es) único(s)/primario(s) en la parte activadora y el (los) agente(s) reductor(es) en la parte adhesiva.

Durante la preparación, la secuencia en la cual los ingredientes del adhesivo se combinan y se mezclan para formular la parte adhesiva y la parte activadora puede variar significativamente, dependiendo, por ejemplo, del tipo de agentes endurecedores, la cantidad de modificadores de impacto, etc. En general, los materiales e ingredientes crudos de las formulaciones se pueden recibir en bolsas, contenedores de plástico, bidones, camiones cisterna, vagonetas, tuberías de distribución, etc. Los materiales crudos pueden ser almacenados *in situ* en recipientes, almacenes, etc. por un distribuidor o por el fabricante del adhesivo, o pueden ser utilizados por el fabricante del adhesivo a medida que se reciben.

La preparación comercial de las partes adhesiva y activadora puede implicar mezclar los ingredientes a una velocidad alta y/o a una velocidad baja, preparar soluciones stock o premezclas, enfriar las formulaciones adhesivas en los pasos intermedios y el paso final, desgasar lotes con o sin vacío, etc. Como un experto en la técnica podrá apreciar, el equipo que se puede utilizar para formular las dos partes incluye recipientes, tuberías, válvulas, bombas de transferencia, bombas de vacío y motores, mezcladoras (por ejemplo, agitadores o dispersadores de alta velocidad), etc. La parte adhesiva y la parte activadora se pueden suministrar al usuario final en diferentes tipos de contenedores, que pueden variar desde cartuchos relativamente pequeños a bidones de 55 galones, y similares.

Después de preparar las dos partes del adhesivo, estas pueden ser almacenadas en inventario por el fabricante del adhesivo, el distribuidor, el usuario final, etc. Por otro lado, las dos partes se pueden mezclar y aplicar poco después del transporte (sin almacenamiento intermedio) para adherir objetos. Para aplicar el adhesivo, la parte adhesiva y la parte activadora (y otras partes) se combinan o mezclan entre sí, según se ha discutido. La formulación adhesiva combinada se puede aplicar a continuación a un primer componente y/o a un segundo componente. Después de dicha aplicación del adhesivo, el primer componente y el segundo componente pueden adherirse a través del adhesivo aplicado. Por último, se deja curar el adhesivo, generalmente a temperatura ambiente.

IV. EJEMPLOS

Los aspectos y las realizaciones de las técnicas de la presente se describirán con referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se proporcionan con propósitos ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las técnicas.

EJEMPLO 1

La Tabla 2 proporciona un ejemplo de composición de la parte activadora de las formulaciones adhesivas de la presente. En general, según se ha mencionado, la parte activadora puede incluir un iniciador único. Por otro lado, la parte activadora puede incluir un iniciador primario y un coiniciador. Los intervalos a modo de ejemplo de la relación molar entre los coiniciadores (cuando se utilicen) y los iniciadores primarios son generalmente menores de 0,5.

En el Ejemplo 1, la parte activadora incluye un iniciador único, BPO, el cual se encuentra en forma de pasta, comercializado con la marca LUPERCO ANS por Elf Atochem North America Inc. de Filadelfia, Pensilvania. En este ejemplo, el vehículo del BPO puede incluir plastificantes y surfactantes. Un ejemplo de plastificante es adipato de diisododecilo (DIDA). Además, según se indica en la Tabla 2, la parte activadora puede incluir agentes espesantes. Algunos ejemplos de agentes espesantes son EPON[®] 828, Paraloid[®] BTA-753 y una premezcla activadora que contiene Kraton[®] G1652. La parte activadora también puede incluir colorantes, tales como los productos VC10000M y VC80000, comercializados por American Colors, Inc. de Sandusky, Ohio. Por último, según se ha discutido, la parte activadora puede incluir otros componentes, tales como ciertos ingredientes de la parte adhesiva sustancialmente inertes al (a los) iniciador(es) utilizado(s).

Tabla 2. Composición de la parte activadora

Ingrediente		% en peso	
		Ej. 1.1	Ej. 1.2
LUPERCO ANS	55% BPO en forma de pasta en el plastificante de Elf Atochem	40,00	30,00
EPON® 828	Resina epoxi de Shell Chemical Company	18,60	23,20
Premezcla activadora	15,5% Kraton® G1652, 84,5% DIDA	18,60	23,20
PARALOID® BTA 753	Modificador de impacto	17,20	18,00
VC10000M	Dispersión de pigmento blanco de American Colors	4,00	4,00
VC80000	Dispersión de pigmento negro de American Colors	1,60	1,60

5 **EJEMPLO 2**

En el Ejemplo 2, la presencia de la premezcla de EDTA Na₄ en la parte adhesiva mejoró la estabilidad de almacenamiento de la parte adhesiva. Como resultado, la fibrosidad de la parte adhesiva se redujo significativamente. Además, según se indica en la Tabla 3, la premezcla de EDTA Na₄ también mejoró las propiedades mecánicas de los adhesivos curados.

Tabla 3. Efecto de la premezcla de EDTA Na₄ en la estabilidad de la parte adhesiva y en las propiedades de los adhesivos curados

Ingrediente	% en peso de la parte adhesiva			
	Ej. 2.1	Ej. 2.2	Ej. 2.3	Ej. 2.4
Metilmetacrilato	20,19	19,69	19,19	4,61
Ácido metacrílico	5,00	5,00	5,00	5,00
Premezcla 5% EDTA Na₄^a	1,00	1,50	2,00	0,94
Premezcla Neopreno AD10 ^b	50,00	50,00	50,00	67,75
PARALOID® BTA 753	18,00	18,00	18,00	16,54
P-2M	2,00	2,00	2,00	2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)- <i>p</i> -toluidina	0,70	0,70	0,70	0,70
Premezcla NQ ^c	0,06	0,06	0,06	0,06
Premezcla MOLY-WHITE® 101 ED Plus ^d	0,65	0,65	0,65	0,65
Cera IGI Paraffin 1230	0,75	0,75	0,75	0,75
SR 708	1,00	1,00	1,00	1,00
<u>Fibrosidad</u>				
Madurado a 110 °F durante 4 días	un poco mejor que Ej. 2.4	nula	nula	muy fibroso
Madurado a 110 °F durante 10 días	muy fibroso	casi nula	casi nula	no utilizable
<u>Propiedad</u>				
	<u>Ej. 2.1/1.1</u>	<u>Ej. 2.2/1.1</u>	<u>Ej. 2.3/1.1</u>	<u>Ej. 2.4/1.1</u>
10 g exoterma a temp. ambiente, min/°F	5,23/290	24,25/288	25,39/274	25,23/297
Tracción, psi ^e	3303	3474	3660	3204
Elongación, % ^e	40	53	69	60
Resistencia a esfuerzos cortantes a temp. ambiente, psi ^f				
en Al 6061	2558	2460	2321	2676
Tipo de fallo ^g	FC	FC	FC	FC
en acero inoxidable 304	3126	2913	2708	
Tipo de fallo ^g	90% FC	85% FC	85% FC	
en acero enrollado en frío 1010	1969	1518	1450	
Tipo de fallo ^g	FA	FA	FA	
Resistencia a esfuerzos cortantes a 180 °F, psi ^h				
en Al 6061	1284	1046	876	ne
Tipo de fallo ^g	80% FC	70% FC	85% FC	
en acero inoxidable 304	996	986	967	
Tipo de fallo ^g	FA	FA	FA	
en acero enrollado en frío 1010	688	571	613	
Tipo de fallo ^g	FA	FA	FA	
Resistencia al choque a -40 °F, plg-lb/plg ^{2 i}				
en Al 6061	149	180	> 226	20
Tipo de fallo ^g	FC	FC	FC	FA

a. 5% EDTA Na₄ en 47,5% de agua y 47,5% de etilenglicol.

- b. La premezcla contiene 15,35% de Neopreno AD10, 0,02% de 1,4-NQ y 84,63% de MMA.
- c. La premezcla NQ contiene 5% en peso de naftaquinona en 5% en peso de Santicizer 278 y 90% en peso de metilmetacrilato (MMA).
- 5 d. La premezcla MOLY-WHITE[®] 101 ED Plus contiene 19,5% de premezcla activadora, 0,5% BYK 1142 y 80% MOLY-WHITE[®] 101 ED Plus.
- e. Las muestras de tracción y elongación se curaron a temperatura ambiente durante cinco días, excepto la del Ej. 2.4/1.1 (se curó durante la noche). A continuación se llevó a cabo el método de prueba ASTM D638-99.
- 10 f. No se aplicó ninguna preparación de superficie al sustrato. Las muestras se dejaron curar a temperatura ambiente durante la noche. El grosor de la línea de adhesión fue de 0,012 plg, excepto el del Ej. 2.4/1.1 (0,032 plg). A continuación se llevó a cabo el método de prueba ASTM D1002-99.
- g. Tipo de fallo: FC es Fallo de Cohesión y FA es Fallo de Adhesión.
- 15 h. No se aplicó ninguna preparación de superficie al sustrato. Las muestras se curaron a temperatura ambiente durante la noche y a continuación se acondicionaron a 180 °F durante 30 minutos antes de sacarlas.
- 20 i. Las muestras de solapamiento único de 0,5 plg se curaron a temperatura ambiente durante la noche y a continuación se acondicionaron a -40 °F durante 16 horas. El impacto lateral en las muestras se llevó a cabo en un medidor de impacto Izod con un martillo de tres libras según la prueba GM 9751P.

EJEMPLO 3

25 Los ejemplos en la Tabla 4 demuestran que una cantidad relativamente pequeña de un polímero elastomérico con una T_g muy baja puede mejorar el rendimiento a bajas temperaturas sin una pérdida significativa del rendimiento a temperaturas elevadas (por ejemplo, resistencia a esfuerzos cortantes a temperaturas elevadas). En este ejemplo, la proporción de mezcla de la parte adhesiva con relación a la parte activadora es de 10:1 en volumen. Los resultados en la Tabla 4 muestran que la resistencia al choque a -40 °C (-40 °F) aumentó con tan sólo una pérdida moderada de la resistencia a esfuerzos cortantes a 82 °C (180 °F).

30

Tabla 4. Efecto de un polímero elastomérico con una T_g muy baja en el rendimiento del adhesivo curado

Ingrediente	% en peso de la parte adhesiva	
	Ej. 3.1	Ej. 3.2
Metilmetacrilato	19,69	19,69
Ácido metacrílico	5,00	5,00
Premezcla 5% EDTA Na ₄	1,50	1,50
Premezcla Neopreno AD10	50,00	40,00
Premezcla Kraton[®] D1116^a	--	10,00
PARALOID [®] BTA 753	18,00	18,00
P-2M	2,00	2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina	0,70	0,70
Premezcla NQ	0,06	0,06
Premezcla MOLY-WHITE [®] 101 ED Plus ^d	0,65	0,65
Cera IGI Paraffin 1230	0,75	0,75
SR 708	1,00	1,00

Propiedad	Ej. 3.1/1.1	Ej. 3.2/1.1
Tracción, psi ^b	3474	3098
Elongación, % ^b	53	75
Resistencia a esfuerzos cortantes a temp. ambiente en Al 6061, psi ^b	2460	2406
Resistencia a esfuerzos cortantes a 180 °F en Al 6061, psi ^b	1046	1017
Resistencia al choque a -40 °F, plg-lb/plg ² ^b	149	199

a. Premezcla Kraton® D1116: 25% Kraton® D1116 en MMA.

b. Todas las muestras se curaron a temperatura ambiente antes de la prueba. El grosor de la línea de adhesión fue de 0,012 plg.

5 **EJEMPLO 4**

La cera de hidrocarburo de petróleo se ha utilizado para reducir la pérdida de peso durante muchos años. Sin embargo, cuando el nivel de cera alcanza aproximadamente entre el 1% y el 1,5%, la eficacia empieza a disminuir y ciertas propiedades del adhesivo curado empiezan a deteriorarse, según se indica en la Tabla 5. Se han desarrollado varias estrategias para reducir la pérdida de peso durante el curado y, por consiguiente, reducir el olor del monómero (por ejemplo, MMA) emitido por el adhesivo. Una de dichas estrategias consiste en utilizar acetato de polivinilo para reducir la pérdida de peso durante el curado. Otra estrategia es aumentar la relación molar del (de los) agente(s) reductor(es) con relación al (a los) iniciador(es) para controlar la pérdida de peso durante el curado mediante la reducción de la temperatura exotérmica, al mismo tiempo que se mantiene la velocidad de curado (tiempo exotérmico). La Tabla 6 demuestra estas dos estrategias.

Tabla 5. Efecto de la cera en la pérdida de peso y en la resistencia a esfuerzos cortantes

Ingrediente	% en peso de la parte adhesiva		
	Ej. 4.1	Ej. 4.2	Ej. 4.3
Metilmetacrilato	19,09	18,59	18,09
SR 311B	1,00	1,00	1,00
Ácido metacrílico	5,00	5,00	5,00
Premezcla 5% EDTA Na ₄	1,50	1,50	1,50
Premezcla Neopreno AD10	40,00	40,00	40,00
Premezcla Kraton® D1116	10,00	10,00	10,00
PARALOID® BTA 753	18,00	18,00	18,00
P-2M	2,00	2,00	2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina	0,70	0,70	0,70
Premezcla NQ	0,06	0,06	0,06
Premezcla MOLY-WHITE® 101 ED Plus	0,65	0,65	0,65
Cera Boler 1977	1,00	1,50	2,00
SR 708	1,00	1,00	1,00

Propiedad	Ej. 4.1/1.1 ^b	Ej. 4.2/1.1 ^b	Ej. 4.3/1.1 ^b
Resistencia a esfuerzos cortantes a temp. ambiente en Al 6061, psi ^a	2318	2227	2181
Resistencia a esfuerzos cortantes a 180 °F en Al 6061, psi ^a	1045	1048	897
Pérdida de peso durante el curado, % ^c	2,4	1,7	1,4

- 5 a. Todas las muestras se curaron a temperatura ambiente durante la noche antes de la prueba. El grosor de la línea de adhesión de la resistencia a esfuerzos cortantes fue de 0,012 plg.
- b. La proporción de mezcla de la parte adhesiva con relación a la parte activadora es de 10:1 en volumen.
- c. Método de prueba EPA: determinación del contenido de materia volátil en peso y del contenido de sólidos en peso de los adhesivos reactivos (del Apéndice A a la subparte PPPP de la parte 63).

EJEMPLO 510 **Tabla 6. Efecto del acetato de polivinilo y del ajuste de la relación molar del sistema redox**

Ingrediente	% en peso de la parte adhesiva		
	Ej. 5.4	Ej. 5.5	Ej. 5.6
Metilmetacrilato	18,79	18,19	17,79
SR 311B	1,00	1,00	1,00
Ácido metacrílico	5,00	5,00	5,00
Premezcla 5% EDTA Na ₄	1,50	1,50	1,50
Premezcla Neopreno AD10	30,00	40,00	40,00
Premezcla Kraton® D1116	10,00	10,00	10,00
PARALOID® BTA 753	18,00	18,00	18,00
P-2M	2,00	2,00	2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina	0,50	1,10	1,50
Premezcla NQ	0,06	0,06	0,06
Premezcla MOLY-WHITE® 101 ED Plus	0,65	0,65	0,65
Cera Boler 1977	1,50	1,50	1,50
SR 708	1,00	1,00	1,00
PVA B-15	10,00	--	--
Propiedad	Ej. 5.4/1.1	Ej. 5.5/1.2	Ej. 5.6/1.2
10 g exoterma a temp. ambiente, min/°F	19,9/278	22,6/195	18,6/173
Resistencia a esfuerzos cortantes a temp. ambiente en Al 6061, psi 2043	2119	1989	
Resistencia a esfuerzos cortantes a 180 °F en Al 6061, psi	845	967	861
Resistencia al impacto a -40 °F, plg-lb/plg ²	> 226	> 226	> 226
Pérdida de peso durante el curado, %	1,18	0,45	0,48

- 15 Aunque la invención puede ser susceptible a varias modificaciones y formas alternativas, se han mostrado realizaciones específicas a modo de ejemplo y se han descrito detalladamente en la presente. Sin embargo, debe entenderse que la invención no pretende limitarse a las formas particulares descritas. Más bien, la invención pretende cubrir todas las modificaciones, equivalencias y alternativas que se encuentren dentro de la esencia y del alcance de la invención, según se define en las reivindicaciones que se adjuntan a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación adhesiva, que comprende:
una parte activadora que comprende un iniciador; y
una parte adhesiva que comprende:
5 un monómero acrilato o un monómero metacrilato, o una combinación de estos;
un agente reductor; y
una solución de un agente quelante donde al menos una porción de un disolvente de la solución quelante es agua, y la solución de agente quelante comprende al menos un 1 por ciento en peso de la parte adhesiva.
- 10 2. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde una relación molar entre el iniciador y el agente reductor oscila entre 0,5 y 10.
3. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde el agente reductor comprende una anilina o una toluidina, o una combinación de estas.
- 15 4. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde el agente quelante en la solución de agente quelante comprende un hexadentado, un bidentado o un tridentado, o una combinación de estos, preferentemente etilendiaminotetraacetato de tetrasodio (EDTA Na₄).
5. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde el disolvente de la solución de agente quelante comprende glicol o alcohol, o una combinación de estos.
- 20 6. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde el iniciador comprende un peróxido, preferentemente seleccionado entre peróxido de dibenzoilo (BPO) o hidroperóxido de cumeno (CHP), o una combinación de estos.
7. La formulación adhesiva de la reivindicación 1, donde la parte activadora comprende un coiniador, con una relación molar entre el coiniador y el iniciador menor de 0,5.
- 25 8. Un método de fabricación de un adhesivo, que comprende:
preparar una parte activadora que comprende un iniciador; y
preparar una parte adhesiva que comprende una solución de agente quelante donde al menos una porción de un disolvente de la solución quelante es agua, al menos un monómero acrilato o un monómero metacrilato y un agente reductor, donde la solución de agente quelante comprende al menos un 1 por ciento en peso de la parte adhesiva.
- 30 9. El método de la reivindicación 8, donde la proporción en volumen de la parte adhesiva con respecto a la parte activadora oscila entre 100:1 y 2:1.
10. El método de la reivindicación 8, donde la parte adhesiva o la parte activadora comprenden, al menos una de ellas, un promotor de adhesión que comprende un fosfato.
- 35 11. Un método para adherir dos objetos, que comprende:
proporcionar un primer objeto y un segundo objeto;
aplicar un adhesivo al primer objeto o al primer y al segundo objeto, donde el adhesivo se forma mediante la combinación de una parte activadora y una parte adhesiva, donde:
la parte activadora comprende un iniciador; y
la parte adhesiva comprende una solución de agente quelante, un agente reductor y al menos un monómero acrilato o un monómero metacrilato, donde al menos una porción de un disolvente de la solución quelante es agua y la solución de agente quelante comprende más de un 1 por ciento en peso de la parte adhesiva; y
40 adherir el primer objeto y el segundo objeto a través del adhesivo.