

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 801 975**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06	(2006.01)
C09J 153/02	(2006.01)
C09J 109/00	(2006.01)
C09J 111/00	(2006.01)
C09J 123/20	(2006.01)
C09J 123/28	(2006.01)
C09J 133/12	(2006.01)
C09J 5/00	(2006.01)
C08F 290/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2008 PCT/EP2008/054097**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08125521**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2008 E 08735838 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2142614**

54 Título: **Composición para adhesivo estructural**

30 Prioridad:

05.04.2007 FR 0702485
26.07.2007 FR 0705492

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2021

73 Titular/es:

JACRET (100.0%)
17 route Nationale
95500 Le Thillay, FR

72 Inventor/es:

CURET, ARNAUD y
DAVID, RÉGIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 801 975 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para adhesivo estructural

5 La presente invención se refiere al campo de los adhesivos estructurales acrílicos (a base de acrilato o de metacrilato) y a sus aplicaciones.

10 Los adhesivos estructurales son una buena alternativa para otras técnicas mecánicas para unir entre sí dos materiales, tales como los metales o los plásticos. En efecto, la distribución de fuerza es mejor por encolado que cuando se utilizan técnicas alternativas tales como el remache o la soldadura. Además, la utilización del encolado permite frecuentemente trabajar más rápidamente, y presenta también la ventaja de proponer un mejor aislamiento contra elementos externos (polvo, humedad) que las técnicas mecánicas.

15 Los adhesivos estructurales se utilizan así en numerosos campos industriales, incluso si presentan algunas desventajas. De hecho, la unión creada durante la polimerización del adhesivo (fraguado) es frecuentemente rígida cuando es necesaria una buena resistencia mecánica. Así, si la elasticidad del adhesivo es insuficiente puede constatarse una ruptura cuando las dos piezas unidas la una a la otra se llevan a sufrir unas fuerzas que las alejan la una de la otra. Existen unos adhesivos que presentan una buena elasticidad, pero tienen frecuentemente una baja resistencia mecánica.

20 Es por lo tanto necesario identificar unos adhesivos estructurales que presentan, al mismo tiempo una buena resistencia mecánica (especialmente una resistencia al cizallamiento) y una elasticidad satisfactoria. Por otro lado, es importante que estas cualidades se observen en diferentes tipos de materiales, y especialmente sobre el metal y sobre los materiales compuestos. Finalmente, es importante que estos adhesivos presenten una viscosidad importante, a fin de poder aplicarse sobre grandes longitudes sobre superficies verticales o sobresalientes sin deslizarse o derramarse antes de la aplicación de la segunda superficie a adherir. Este fenómeno es particularmente molesto cuando se necesita un amplio tiempo de trabajo.

30 Este fenómeno de deslizamiento reduce, por ejemplo, la utilización de adhesivos de base acrílica para las aplicaciones de adhesión de objetos largos sobre paneles. El hecho de intentar utilizar estos adhesivos puede aumentar el tiempo de construcción, o complicar el procedimiento de fabricación.

35 La elaboración de adhesivos que permiten tal utilización permitiría simplificar los procedimientos que requieren una adhesión de dos grandes superficies, variar los materiales de construcción y acelerar estos procedimientos.

40 La presente invención se propone resolver los problemas enunciados anteriormente proporcionando una composición adhesiva utilizable en un adhesivo estructural que presenta una elongación de ruptura superior o igual al 80%, así como una resistencia al cizallamiento por tracción superior o igual a 10 MPa sobre aluminio. Además, los adhesivos según la invención poseen una reología tal que es posible aplicar un grosor de al menos de 3 a 5 mm, preferentemente de al menos de 6 a 8 mm, unos adhesivos según la invención sobre una superficie vertical metálica lisa sin que se derrame bajo el efecto de la gravedad, antes del final de la polimerización.

45 Los adhesivos según la invención están constituidos de una composición según la invención y de un segundo componente que contiene un iniciador de polimerización (catalizador). La composición según la invención se mezcla con el segundo componente sobre la superficie vertical y se observa el grosor máximo para el cual la gravedad no hace que el adhesivo se colapse antes de la polimerización.

50 De manera general, la presente invención permite ajustar la reología de adhesivos estructurales, manteniendo una elongación del 80% como mínimo.

Los adhesivos estructurales están compuestos de dos elementos, a saber un elemento catalizador que sirve para realizar la polimerización del otro elemento que contiene unos monómeros.

55 La invención se refiere así a una composición utilizable en un adhesivo estructural, que comprende:

- (a) al menos un monómero de metacrilato
- (b) al menos un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero
- 60 (c) al menos un elastómero seleccionado entre el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno,
- (d) unas partículas formadas de una carcasa termoplástica y un núcleo elastomérico.

65 Unos modos de realización de la composición se definen en las reivindicaciones 2 a 15.

Una utilización se define en las reivindicaciones 16 y 17.

La composición según la invención se utiliza así con un catalizador de polimerización.

5 Preferentemente, el copolímero de bloque (b) se selecciona entre un copolímero de bloque que contiene estireno e isopreno, un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno o etileno, y las mezclas de estos.

10 El documento EP 1431365 describe una mezcla entre un monómero de éster metacrilato, uno o varios elastómeros, y unas partículas formadas de una carcasa termoplástica y de un núcleo elastomérico. Aunque se cite el estireno-butadieno-estireno (SBS), o unos policloroprenos en el documento EP1431365, lo son entre otros tipos de elastómeros. De hecho, el documento EP 1431365 no describe composiciones que contienen los cuatro elementos y especialmente de manera específica los elementos (b) y (c) de la composición reivindicada en la presente solicitud, ni las ventajas aportadas por esta composición.

15 En un modo de realización preferido, el monómero de éster (a) es un monómero de metacrilato. Se selecciona preferentemente un monómero de metacrilato en el que la parte de alcohol presenta una cadena lineal corta (es decir, que tiene uno o dos átomos de carbono). Así, los monómeros preferidos según la invención son el metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo.

20 En otro modo de realización, la parte de alcohol presenta al menos un anillo, que puede estar sustituido o no. Así, en este modo de realización, los monómeros se pueden seleccionar especialmente entre el metacrilato de tetrahidrofurfurilo, el metacrilato de fenoxietilo, el metacrilato de isobornilo, el metacrilato de glicidiléter, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de trimetilciclohexilo.

25 También se pueden utilizar unas mezclas de estos ésteres. El porcentaje en peso de metacrilato en la composición está preferiblemente comprendido entre el 20 y el 80%, de manera más preferida entre el 30 y el 65%, de manera aún más preferida del 42 al 58%, es decir alrededor del 50%.

30 En un modo de realización particular, la composición contiene también al menos un monómero de éster acrílico (e) en el que la parte de alcohol presenta una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (de cadena larga). Así, se utiliza preferiblemente un metacrilato de laurilo, un metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, ésteres a base de polietilenglicol, o mezclas de estos ésteres. Es preferible que la composición contenga menos del 10%, de manera más preferida como máximo el 8%, incluso como máximo el 5% en peso en total de estos monómeros acrilatos de cadena larga. En un modo de realización particular, la composición comprende una mezcla de dos monómeros ésteres acrílicos de cadena larga. De manera preferida, cuando la composición contiene solamente un único monómero de

35 éster acrílico (e), es preferible que esté presente en una cantidad inferior o igual al 8% en peso, mientras que es aceptable que lo haya en una cantidad comprendida entre el 8 y el 10% cuando la composición contiene una mezcla de estos ésteres (e). En este caso, se prefiere que cada uno esté como máximo presente al 5%.

40 La composición puede también contener otros monómeros tales como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, o el estireno.

La composición según la invención comprende también uno o varios diferentes copolímeros de bloque. Así, puede contener un copolímero de bloque estireno-isopreno-estireno (SIS), un copolímero de bloque que contiene estireno y butadieno o etileno, o unas mezclas de estos.

45 Cuando la composición contiene un copolímero de bloque que contiene estireno y butadieno, puede ser un copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) o un copolímero estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS) tal como el Kraton MD6455 (compañía Kraton Polymers) descrito por Dr. Donn DuBois *et al.*, en el congreso Adhesives & Sealants Council Meeting, Louisville, KY, 9-12 octubre de 2005.

50 Cuando la composición contiene un copolímero de bloque que contiene estireno y etileno, puede ser un SEBS (copolímero estireno-etileno/butileno-estireno) o un SEPS (copolímero estireno-etileno/propileno-estireno). Estos compuestos están disponibles en la gama Kraton G (Kraton Polymers).

55 De manera preferida, el estireno está presente en una proporción comprendida entre el 15 y el 50%, de manera más preferida entre el 22 y el 40%, de manera aún más preferida aproximadamente 28-33% en peso del copolímero SBS. Está presente en una proporción comprendida entre el 12 y el 24%, de manera más preferida a aproximadamente 18-19% en peso en los copolímeros SIS o SIBS.

60 Cuando la composición contiene una mezcla de dos copolímeros de bloques (por ejemplo un SIS y un SIBS), la proporción relativa SIS/SIBS varía preferentemente en una relación de 4:1 (en peso en la composición) a 1,5:1. La proporción preferida de SIS con respecto al segundo copolímero de bloque es de aproximadamente 3:1 o 3,3:1. No obstante, se puede también utilizar una mezcla de SIS y de SBS en las mismas proporciones relativas que la mezcla SIS/SIBS. Se puede también utilizar una mezcla de SIS, SIBS y SBS. Se puede también añadir otro copolímero de bloque a una de estas mezclas.

65

ES 2 801 975 T3

Los copolímeros de bloques SIS, SBS o SIBS utilizables según la invención son bien conocidos por el experto en la materia. Se producen especialmente por la compañía Kraton Polymers (Houston, Texas, USA). Así, se puede utilizar el SIS Kraton D1160 descrito en el documento US 20050238603 o el Kraton D1161, el SBS Kraton D1102 descrito en el documento US 5,106,917 y el SIBS Kraton MD6455 o Kraton MD 6460.

5 El experto en la materia sabe seleccionar otros copolímeros de bloques SIS, SIBS, SBS utilizables en la composición según la invención, entre los existentes, en función especialmente de su facilidad de disolución en los monómeros utilizados, o de su resistencia mecánica en tracción.

10 Preferentemente, la composición según la invención comprende entre el 5 y el 30% en peso, preferentemente entre el 12 y el 25%, de manera más preferida entre el 15 y el 25% del o de los copolímero(s) bloque elastomérico(s).

15 En un modo de realización particular, la composición según la invención contiene un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno e isopreno, y al menos un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno, es decir una mezcla SIS/SIBS, una mezcla SIS/SBS, o una mezcla SIS/SIBS/SBS.

En otro modo de realización, la composición según la invención contiene un único copolímero de bloque elastomérico, que contiene estireno e isopreno, es decir un SIS.

20 En otro modo de realización, la composición según la invención contiene un único copolímero de bloque elastomérico, que contiene estireno y butadieno, seleccionado entre SIBS o SBS.

25 La composición según la invención contiene también al menos un elastómero seleccionado de tal manera que sea compatible en solución con el o los copolímeros de bloques utilizados. Si es necesario, está funcionalizado (presentando un doble enlace en sus extremos, en particular unas funciones de metacrilato para mejorar los enlaces con los monómeros). Preferentemente, se selecciona un elastómero líquido. Se utiliza preferentemente al menos un elastómero funcionalizado, solo o en mezcla con al menos un elastómero no funcionalizado. Se selecciona entre el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno.

30 En particular, se selecciona de tal manera que su parámetro de solubilidad de Hildebrand sea compatible con los parámetros de solubilidad de Hildebrand de los copolímeros de bloques utilizados. El parámetro de solubilidad de Hildebrand es bien conocido y se calcula mediante la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva del compuesto. En particular, el parámetro de solubilidad de Hildebrand del elastómero está comprendido entre 8 y 9. Se utilizan así unos elastómeros de tipo polibutadieno (que se seleccionan entre preferiblemente líquido y funcionalizado, por ejemplo de terminación vinílica, que contiene un grupo éster, tal como el polibutadieno Hycar VTB 2000x168 de Emerald Performance Materials (EPM) (Cuyahoga Falls, Ohio, USA), o el Ricacryl 3801 de Sartomer), o poliisopreno. Se puede utilizar también un policloropreno (Neoprène AD10, DuPont, USA). Estos elastómeros pueden utilizarse solos, o como mezclas (se puede así utilizar en especialmente una mezcla de polibutadieno funcionalizado y de policloropreno, o una mezcla de polibutadieno funcionalizado y de polibutadieno no-funcionalizado tal como el Hycar CTB 2000x162 (EPM)).

40 Este elemento (c) está favorablemente presente en una cantidad comprendida entre el 4 y el 20%, preferentemente entre el 6 y el 15% en peso en la composición según la invención, de manera más preferida entre aproximadamente el 8 y el 12%.

45 Las proporciones relativas de la mezcla copolímeros de bloques y del elastómero están comprendidas entre 4:1 y 0,5:1 en peso en la composición, preferentemente de aproximadamente 2:1. Sin embargo, se puede tener también unas proporciones relativas del orden de aproximadamente 0,5:1.

50 La composición según la invención contiene también unas partículas poliméricas elastoméricas. Estas partículas son denominadas "core-shell" en inglés, y son bien conocidas por el experto en la materia, y están formadas de una carcasa termoplástica "dura", preferiblemente a base de polimetacrilato de metilo (PMMA), y de un núcleo elastomérico generalmente a base de butadieno, frecuentemente copolimerizado con estireno, o de base acrílica. Se puede citar especialmente, en la realización de la invención, los polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) y las mezclas de estos.

55 Estas partículas contienen un núcleo elastomérico reticulado, rodeado de una carcasa termoplástica, frecuentemente un polímero de metacrilato de metilo (PMMA). Las patentes US 3,985,703, US 4,304,709, US 6,433,091, EP 1256615 o US 6,869,497 describen especialmente tales partículas, que son así bien conocidas por el experto en la materia.

60 Se prefieren especialmente unas partículas modificadoras de impacto, y en particular las MBS modificadoras de impacto (MBS impact modifiers). En un modo de realización preferido, estas MBS presentan una baja reticulación del polímero que forma el núcleo. Además, estas MBS, además de su resistencia al impacto, presentan también preferentemente una resistencia al agrietado inducido por choques.

65

Los polímeros core-shell están disponibles en múltiples compañías. Se puede citar así GE Plastics o Arkema (Paris, Francia). Las partículas preferidas son, especialmente, de tipo Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920 o C859 de Arkema, siendo las MBS C301 y C303H preferidas. Se puede utilizar también el Durastrength D300 o D340 de Arkema, que presenta un núcleo acrílico rodeado de una envoltura PMMA. Asimismo, se pueden utilizar las MBS desarrolladas por Rohm y Haas (Filadelfia, PA, Estados Unidos), especialmente el Paraloid™ BTA 753.

Estas partículas pueden utilizarse solas o en mezcla. Así, en un modo de realización particular de la invención, se utiliza una mezcla de partículas MBS (en particular C303H, C301) y de partículas que presentan una envoltura PMMA y un núcleo acrilonitrilo (en particular las partículas D340).

Preferentemente, estas partículas están presentes en la composición en una cantidad comprendida entre el 2 y el 20% en peso de la composición, preferentemente entre el 5 y el 15% en peso.

La composición según la invención puede también contener un monómero ácido tal como un monómero ácido polimerizable por radicales libres conocido en la técnica del tipo ácido carboxílico insaturado, ácido maleico, ácido crotonico, ácido isoftálico, ácido fumárico. Se puede añadir también acrilato de isobornilo (IBXA), metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), acrilato de 2-(perfluorooctil)etilo (POA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA), isobutoximetilacrilamida (IBMA). Se pueden añadir mezclas de estos compuestos, especialmente una mezcla de HEMA y HPMA. Se prefiere el ácido metacrílico o el ácido acrílico. Se añade entre el 2 y el 10% de este compuesto, preferentemente entre el 3 y el 5%.

Así como se ha visto anteriormente, la composición según la invención puede también contener otros elastómeros tales como un policloropreno, tal como el Néoprène AD10 (Dupont, Estados Unidos).

La composición según la invención puede también contener, en sus modos de realización preferidos, al menos un compuesto suplementario seleccionado entre un acelerador de polimerización, un agente de reología, un promotor de adhesión.

El acelerador de polimerización sirve para favorecer la polimerización y el endurecimiento del adhesivo cuando se añade el catalizador. Se trata de una amina terciaria, preferiblemente aromática, tal como la dimetil para-toluidina, y/o el 2,2'-(p-tolilimino)dietanol.

El agente de reología sirve para mejorar una buena viscosidad de la composición según la invención, a fin de que pueda fácilmente aplicarse sobre las superficies a pegar. Se pueden utilizar unas poliamidas tales como el Disparlon 6200 o el Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japón). Este agente de reología se utiliza típicamente en una cantidad que no supera el 2 o el 3% en peso de la composición.

En el ámbito de la composición según la invención, se prefiere que el promotor de adhesión a base de éster de fosfato sea metacrilado. En particular, se utiliza un promotor de adhesión a base de éster de fosfato que es el éster fosfato 2-hidroxietilo de metacrilato. Se puede obtener especialmente bajo el nombre de Genorad 40 (Rahn AG, Zürich, Suiza). Tales promotores de adhesión son bien conocidos en la técnica, y se describen especialmente en el documento US 4,223,115. Se puede citar así el fosfato de 2-metacrililoioxietilo, el fosfato de bis-(2-metacrililoioxietilo), el fosfato de 2-acrililoioxietilo, el fosfato de bis-(2-acrililoioxietilo), el fosfato de metil-(2-metacrililoioxietilo), el fosfato de etil-(2-metacrililoioxietilo), una mezcla de ésteres mono y di-fosfato de 2-hidroxietilo de metacrilato (especialmente el conocido bajo el nombre de T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)) y los compuestos similares o derivados.

Otros elementos tales como unas cargas minerales (TiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , fosfato de zinc), unos agentes resistentes a los ultravioletas (tales como la 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy), la parafina, las micropérlas de vidrio pueden también añadirse a la composición según la invención. Unos inhibidores de polimerización de radicales libres tales como BHT, o benzoquinonas como la naftoquinona, la hidroquinona o la etilhidroquinona pueden también añadirse para aumentar la vida útil de la composición.

Se conoce que los adhesivos estructurales están formados de dos elementos, que son una composición según la invención y un agente catalizador que permite la polimerización y el fraguado del adhesivo. Estos dos elementos se almacenan en dos compartimientos diferentes y se mezclan durante la aplicación del adhesivo. Tales adhesivos son también objetos de la invención.

Este agente catalizador es un iniciador de polimerización de radicales libres, en particular a base de peróxido, y es bien conocido en la técnica. Se puede seleccionar especialmente el peróxido de benzoilo, el terc-butilperoxibenzoato, el hidroxiperóxido de cumeno. Se prefiere, cuando el agente catalizador contiene entre el 5 y el 40% en peso de peróxido, en particular aproximadamente el 20% en peso de peróxido. Se utiliza especialmente una pasta que contiene aproximadamente el 20% de peróxido de benzoilo.

Se utiliza el agente catalizador en una relación 1:1 a 1:30, preferentemente de 1:5 a 1:30, de manera aún más preferida aproximadamente 1:10 con respecto al segundo elemento que es la composición según la invención.

La invención se basa por lo tanto en el hecho de que la utilización combinada de un monómero de metacrilato, de un copolímero de bloque elastomérico seleccionado entre un copolímero de bloque que contiene estireno e isopreno, un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y butadieno o etileno, y las mezclas de estos, de un elastómero líquido funcionalizado seleccionado entre el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno y partículas poliméricas elastoméricas a base de butadieno y estireno permiten obtener una composición para un adhesivo estructural que presenta una elongación de ruptura superior o igual al 80%, de manera más preferida al 100%, y una resistencia al cizallamiento por tracción superior o igual a 10, 15, incluso a 17 MPa (sobre aluminio), así como una viscosidad importante. Esta resistencia al cizallamiento puede ajustarse por la cantidad añadida de promotores de adhesión o de monómeros ácidos, tales como se han mencionado anteriormente.

Este resultado es totalmente inesperado, ya que este adhesivo presenta así unas propiedades muy superiores a las descritas en la técnica. Así, la patente US 6,433,091 sugiere la utilización de los polímeros "core chell" en unos adhesivos estructurales y cita las MABS, MBS y ABS. Sin embargo, ninguna de las composiciones descritas en esta patente comprende todos los elementos de la composición según la invención.

Asimismo, el documento EP 1256615 no dice nada sobre la resistencia al cizallamiento de los adhesivos descritos, siendo el único dato muy inferior a las propiedades de las composiciones según la invención.

Por otro lado, este adhesivo presenta también una excelente resistencia mecánica cuando se utiliza sobre un material compuesto. De hecho, es habitual que las resistencias mecánicas observadas sobre metal no se repitan siempre sobre material compuesto.

La utilización de una composición según la invención permite, por lo tanto, efectuar unos encolados de metales, plásticos, materiales compuestos sobre compuesto y encuentra así su aplicación especialmente en el campo de la construcción de silos, de barcos o de remolques de camiones. Se puede también utilizar en el campo de la construcción automóvil, o el sector ferroviario.

Así, la composición permite la adhesión de un material sobre otro material, siendo uno u otro material especialmente un metal, un plástico, madera o un material compuesto. Se puede, por lo tanto, utilizar la composición en una u otra de las aplicaciones siguientes: adhesión metal/metal, metal/material compuesto, metal/plástico, metal/madera, madera/plástico, madera/material compuesto, madera/madera, plástico/material compuesto, plástico/plástico o material compuesto/material compuesto.

La composición según la invención es así particularmente interesante cuando conviene encolar un material sobre un material compuesto.

Los adhesivos estructurales de metacrilatos flexibles de altos rendimientos mecánicos obtenidos con la composición según la invención son resilientes, resisten a los choques y a las vibraciones. Permiten realizar ensamblajes por encolado entre materiales de una misma naturaleza química o diferentes, por ejemplo: hormigones, maderas, cerámicas, vidrios, ferritas, aluminio, aluminio anodizado, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, metales pintados, acero, cobre, zinc, abs, pvc, poliéster, acrílicos, poliestireno, poliéster de capa gelificada o epóxidos, materiales compuestos, materiales compuestos reforzados de fibras de vidrio, estratificados, en nido de abeja, y cualquier material pintado o lacado.

Pueden también rellenar holguras importantes entre los sustratos, de grosores, de rugosidades, de planitudes diferentes y variables con una mejor distribución de las tensiones. Esta propiedad aumenta debido a la reología de la composición según la invención.

Utilizando un principio derivado del principio de los conos de Abrams, con unos conos de 4,5 cm de diámetro, se ha medido la firmeza de las composiciones según la invención. El método de conos de Abrams se utiliza especialmente en el campo de los cementos y morteros, y permite medir el colapso de un cono de hormigón bajo el efecto de su propio peso. Cuanto mayor sea este colapso, más fluido se considera el hormigón.

Se ha observado que el colapso de las formulaciones según la invención es bajo, es decir que se mantienen bajo el efecto de sus propios pesos. Así, se puede considerar que los adhesivos obtenidos a partir de las composiciones según la invención se comportan como morteros, ya que resultan consistentes y pastosos. Debido a su naturaleza pastosa, se pueden utilizar estos adhesivos como cementos o morteros a fin de rellenar la holgura entre dos piezas, y permitir la adhesión entre dos piezas que no están en contacto directo, conservando al mismo tiempo las propiedades de los adhesivos termoplásticos, es decir especialmente la elasticidad que no tiene un mortero.

Esto permite realizar por lo tanto unos ensamblajes de grandes superficies con unas holguras particularmente elevadas que se mantienen sin colapsar después del ensamblaje con unos tiempos de fraguado más o menos largos que van desde algunos minutos hasta más de una hora. Esto es especialmente muy interesante en la construcción náutica, con la realización de ensamblaje de puente sobre casco o de juntas redondeadas para el encolado de tabiques.

Las composiciones según la invención poseen también una retracción reducida, en particular después del ensamblaje de un plástico termoplástico sobre un material compuesto poliéster. La retracción observada con las composiciones según la invención es así inferior al 2% mientras que las composiciones de la técnica anterior presentan generalmente una retracción comprendida entre el 5 y el 7%.

5 La consistencia de las composiciones según la invención, conjugada con su retracción reducida permite, por lo tanto, utilizarlas fácilmente para obtener unas juntas de pegado particularmente importantes.

10 Por otro lado, la flexibilidad de esta composición permite así recuperar las fuerzas de las dilataciones diferenciales entre los sustratos sobre longitudes importantes de varios metros, disminuyendo y anulando los defectos de geometría (ángulo, rugosidad y planitud).

15 Además, las composiciones según la invención presentan una baja exotermia durante la polimerización. Esto es también favorable ya que una exotermia demasiado fuerte, especialmente durante un encolado de un termoplástico ABS (utilizable como refuerzo) sobre una carrocería compuesta a base de poliéster puede "estresar" el ABS y crear unas tensiones de encolado sobre el material compuesto que son visibles después del ciclo de pintura.

Las aplicaciones y sectores de actividades en cuestión comprenden:

20 Encolado de refuerzo, raíles, armazones, vigas, tensores, paneles, tabiques, fijaciones, soportes, elementos de carrocería, escuadras de refuerzo, insertos, elementos cilíndricos y cónicos, bisagras, marcos, etc. Encolado con inclusión de estratificación sobre tabique, encolado con relleno que necesita una resistencia mecánica elevada.

25 Especialmente, el pegado de cualquier elemento de estructura o mecánico pegados en la construcción naval, automóvil, ferroviaria (e infraestructuras), aeronáutica, aeroespacial, de equipamientos electrónicos, electro-mecánicos, de electrodomésticos, de estructuras militares, de rótulos, de paneles de señalización (y publicitarios), de mobiliarios urbanos, de carpinterías exteriores (ventanas, ventanales, puertas-vidrieras, puertas de entrada y de garajes), generadores eólicas, contenedores, de obras de ingeniería y de infraestructura (puentes suspendidos, plataformas petrolíferas offshore, aeroestaciones, etc.), construcción y fijación de fachada de inmueble y de paneles solares.

30 Las enseñanzas aportadas por la presente invención permiten a un experto en la materia jugar sobre la viscosidad de la composición según la invención, manteniendo los rendimientos mecánicos tales como la elongación de ruptura (superior al 80%) o la resistencia al cizallamiento.

35 A título de ejemplo, los dos tipos de composiciones siguientes entran en el campo de la invención, pudiendo las proporciones relativas de los diferentes componentes ajustarse por el experto en la materia.

40 Así, se puede utilizar también la formulación de composición siguiente:

- 40 (a) monómero de éster metacrilato (MAM): superior o igual al 40%
- (b) copolímero de bloque elastomérico (solo o en mezcla): entre el 15 y el 21%
- 45 (c) un elastómero (polibutadieno funcionalizado (VTB)): entre el 8 y el 10%
- (d) unas partículas "core Shell": entre el 2 y el 15%

50 Se añaden también unos monómeros (e) en una cantidad comprendida entre el 5 y el 10%, Disparlon entre el 0 y el 3%, monómeros ácidos entre el 1 y el 4%, y Genorad entre el 0 y el 3%.

Se puede utilizar también una formulación de composición:

- 55 (a) monómero de éster metacrilato (MAM): superior o igual al 40%
- (b) copolímero de bloque elastomérico (solo o en mezcla): entre el 2 y el 15%
- (c) un polibutadieno funcionalizado (VTB) entre el 8 y el 10%, eventualmente mezclado con policloropreno entre el 3 y el 10%, o copolímero butadieno-acrilonitrilo
- 60 (d) unas partículas "core Shell": entre el 10 y el 25%.

Se añaden también unos monómero (e) en una cantidad comprendida entre el 5 y el 10%, Disparlon entre el 0 y el 3%, unos monómeros ácidos entre el 1 y el 4%, y Genorad entre el 0 y el 3%.

65

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención si restringir su alcance.

Ejemplo1: Materias primas utilizadas y metodología

Se utilizan los elementos siguientes:

monómero de éster metacrilato (a): metacrilato de metilo (MAM)

monómero de éster acrilato (e): metacrilato de laurilo (LauMA) y/o acrilato de 2-etilhexilo (AE2H)

copolímero SIS (b): Kraton D1160 (Kraton Polymers)

copolímero SBS (b): Kraton D1102 (Kraton Polymers) o

copolímero SIBS (b): Kraton MD6455 (Kraton Polymers)

elastómero líquido funcionalizado (c): Hycar® VTB 2000x168 (Noveon, USA) (polibutadieno funcionalizado)

partículas poliméricas elastoméricas (d): Clearstrength C301 (Arkema), Cleartrength C303H, Durastrength D340 (Arkema), Paraloid BTA 753 (Rohm y Haas)

monómero ácido: ácido metacrílico (AMA)

promotor de adhesión: metacrilato fosfato Genorad 40 (Rahn AG)

aceleradores de polimerización: dimetil-para-toluidina (DMPT) y/o dihidroxietil-para-toluidina (PTE)

agente de reología: Disparlon 6200, Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

catalizador: peróxido de benzoilo al 20% ADERIS 1003 (Jacret, Francia)

elastómero nitrilo/butadieno: Chemigum P83 (Eliokem, Francia)

Se efectúan los ensayos según los protocolos siguientes:

Se utiliza la norma ISO 527 para efectuar los ensayos que permiten medir la resistencia en tracción R_T , la elongación de ruptura AR, el módulo de elasticidad (Módulo de Young, MY).

La elongación se observa según un método bien conocido por el experto en la materia descrito especialmente por la norma ISO 527, siendo la velocidad de estiramiento del adhesivo constante y de 50 mm/min.

La resistencia al cizallamiento por tracción (R_C) se mide según la norma ISO 4587. Brevemente, se utilizan unas probetas de aluminio 2024T3 de dimensiones 100 x 25 x 1,6 mm (L x l x e). Se pegan dos probetas la una sobre la otra, siendo la zona de recubrimiento de 25 x 12 mm (300 mm²), con un grosor de la junta de pegado de aproximadamente 200 a 400 µm. Se mide después la fuerza necesaria para romper la adhesión tirando de las dos probetas.

La resistencia al pelado en T (R_P) se evalúa según la norma ISO 14173. Se utilizan unas probetas de aluminio 100 x 25 x 1,5 mm o de acero galvanizado 100 x 25 x 0,8 mm que se pegan con un recubrimiento de 75 x 25 mm y una junta de pegado con un grosor de aproximadamente 500 µm.

La viscosidad de los adhesivos se evalúa por el grosor de adhesivo que es posible aplicar sobre una superficie vertical sin observar deslizamiento hacia abajo.

Adhesión sobre material compuesto: el ensayo de encolado se ha efectuado por adhesión de acero galvanizado sobre poliéster de capa gelificada. La calidad de adhesión se anota según la convención siguiente:

++ = muy buena; + = buena; - = mala

Resultados

Se ensayan unas muestras que contienen una mezcla de dos copolímeros de bloque elastoméricos (b), un elastómero (c) con presencia u ausencia de partículas (d)

ES 2 801 975 T3

Muestra	1	2	3	6	5	4
MAM	50,2	46,2	51	46	54	50
Kraton D1160	16	16	16	15	16	16
Kraton MD6455	5	5	5	5	5	5
VTB 2000x168	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	-	5	-	4
AE2H	8,8	8,8	8	9	5	5
AMA	5	4	4	4	4	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	2	2	2	2
Total (peso)	100	100	100	100	100	100

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	1	2	3	6	5	4
R _C (MPa) aluminio	20,5	18,7	19,2	18,3	n.e.	20,5
R _P (N/mm) aluminio	17,3	15,4	14,3	13	n.e.	15,5
R _P (N/mm) acero galvanizado	17,5	16,7	19,6	15	n.e.	15,3
R _T (MPa)	9,6	10,1	9,8	9,6	11,1	10,5
AR (%)	251	189,8	156,3	202	84,6	151,1
MY (MPa)	95,7	118,5	150	104,6	201,8	164,4
Grosor (mm)	1-2	3-5	2-4	6-9	2-4	8-11
Adhesión de capa gelificada	+	++	n.e.	++	++	+
n.e.: no efectuado						

- 5 Estos resultados demuestran que la presencia de partículas elastoméricas (d) permite aumentar la viscosidad de adhesivos (medida por el grosor de la capa que puede aplicarse sin derramarse) sin disminución notable de la resistencia al cizallamiento o la elongación de ruptura.
- 10 Se observan unos resultados similares cuando se mezclan otros copolímeros de bloques (SIS + SBS).

Se ensayan también unos compuestos que contienen un único copolímero de bloque (b):

Muestra	8	9	10	11	12	13	14
MAM	54	50	50	54	50	54	50
Kraton D1102	-	-	-	21	21	-	-
Kraton D1160	-	-	-	-	-	21	21
Kraton MD6455	21	21	21	-	-	-	-
VTB 2000x168	10	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	4	-	4	-	4
AE2H	5	5	5	5	5	5	5
AMA	4	4	4	5	4	5	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	2	1	2	1	2	1	2
Total (peso)	100	100	100	100	100	100	100

- 15 Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	8	9	10	11	12	13	14
R _C (MPa) aluminio	22	20	22,2	22	21,4	21,1	n.e.
R _P (N/mm) aluminio	16,7	13	16,6	12,4	14,9	20,5	n.e.
R _P (N/mm) acero galvanizado	13,1	13,5	16,8	8,9	18,7	17,2	n.e.
R _T (MPa)	10,5	10,9	11	12,4	12,4	9,4	11,5
AR (%)	86,5	128,8	140,4	43,2	146,3	50,2	87,3
MY (MPa)	178,6	175,6	177,8	268	228,3	173,8	210,2
Grosor (mm)	2-4	3-5	6-9	1-2	6-9	1-2	6-9
Adhesión de capa gelificada	++	++	++	+	++	+	n.e.

Parece claramente que la presencia conjunta de los elementos (b), (c), (d) permite mantener una excelente resistencia al cizallamiento por tracción, mejorar la elongación de ruptura (elasticidad), y aumentar la viscosidad. Cabe señalar también que se mantienen los resultados observados para la resistencia al pelado o a la tracción.

ES 2 801 975 T3

Se ensayan también diferentes partículas elastoméricas "core-shell":

Muestra	15	16	17
MAM	46	46	45,1
Kraton MD6455	21	21	18,9
Kraton D1160	-	-	-
VTB 2000x168	10	10	9
Néoprène AD10	-	-	-
C303H	-	10	-
D340	10	-	14
BTA 753	-	-	-
AE2H	5	5	5
LauMA	-	-	-
AMA	4	4	4
Genorad 40	3	3	3
DMPT	1	1	1
Disparlon 6500	0	0	0
Total (peso)	100	100	100

5 Los resultados obtenidos son los siguientes:

Muestra	15	16	17
R _c (MPa) aluminio	22,1	23,5	20,0
R _T (MPa)	9,7	10	9,9
AR (%)	127,9	97,0	97,2
MY (MPa)	200,1	165,6	170,2
Grosor (mm)	8-11	14-18	18-20
Adhesión de capa gelificada	++	++	++

Otras formulaciones son también ensayadas, que contienen una mezcla de copolímeros de bloques (b).

Muestra	19	20	21	22	23	24	25
MAM	53,72	55	43,3	40,3	40,3	44,3	44,3
Kraton D1160	-	5	15	15	15	16	16
Kraton MD6455	7,14	15	5	5	5	5	5
VTB 2000x168	8,2	10	10	10	10	10	10
AE2H	4,1	-	5	5	5	5	5
LauMA	5,1	1	5	5	5	5	5
C303H	15,3	10	-	15	-	-	-
D340	-	-	15	-	-	10	-
BTA 753	-	-	-	-	15	-	-
AMA	2	1	1	1	1	1	1
PTE	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DMPT	0,3	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Néoprène AD10	4,14	-	-	-	-	-	-
Chemigum P83	-	-	-	-	-	-	10
Disparlon 6500	-	2	-	3	3	3	3
Total (peso)	100	100	100	100	100	100	100

Se obtienen los resultados siguientes:

Muestra	19	20	21	22	23	24	25
R _T (MPa)	7,2	5,5	6,4	7	6,1	6,2	3,2
AR (%)	132,8	103,5	180,2	291	210,3	199,8	130,3
MY (MPa)	108,1	54,3	111,6	102,3	78,9	116,9	35,5
Grosor (mm)	15-20	12-16	20-25	20-25	20-25	20-25	10-15

10 Estos resultados muestran que la utilización de un NBR no es tan eficaz como las partículas (d) utilizadas en el ámbito de la invención.

15 El conjunto de estos resultados demuestra que la mezcla de los elementos (a), (b), (c), (d) permite obtener un adhesivo que presenta una reología importante manteniendo al mismo tiempo una buena elongación de ruptura.

REIVINDICACIONES

1. Composición utilizable en un adhesivo estructural, que comprende:
 - 5 (a) al menos un monómero de metacrilato
 - (b) al menos un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y al menos un segundo monómero
 - (c) al menos un elastómero seleccionado entre el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno
 - 10 (d) unas partículas formadas de una carcasa termoplástica y de un núcleo elastomérico.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho elastómero (c) está funcionalizado.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que dicho segundo monómero del copolímero de bloque elastomérico (b) se selecciona entre el isopreno, el butadieno y el etileno.
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que dicho copolímero de bloque se selecciona entre los copolímeros estireno–isopreno–estireno (SIS), estireno–butadieno–estireno (SBS), estireno–isopreno–butadieno–estireno (SIBS), y las mezclas de estos.
- 20 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que comprende entre el 5 y el 30% en peso de dicho copolímero de bloque elastomérico (b), o de la mezcla de copolímeros de bloques elastoméricos (b).
- 25 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho elastómero (c) es líquido y es un polibutadieno funcionalizado o no.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que comprende entre el 6 y el 15% en peso de dicho elastómero (c).
- 30 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dichas partículas (d) se seleccionan entre las partículas acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrilo y las mezclas de estos.
- 35 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que comprende entre el 2 y el 20% en peso de dichas partículas (d).
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que comprende también al menos un monómero de éster acrilato en el que la parte de alcohol presenta al menos una cadena lineal de al menos 6 átomos de carbono (e).
- 40 11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que dicho monómero de éster acrílico (e) es un monómero de metacrilato o acrilato.
- 45 12. Composición según una de las reivindicaciones 10 o 11, caracterizada por que contiene una mezcla de dos monómeros acrilato (e).
13. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que comprende menos del 10% en peso de monómero acrilato (e).
- 50 14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que contiene también un policloropreno.
15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que contiene también al menos un compuesto suplementario seleccionado entre un acelerador de polimerización, un agente de reología, un promotor de adhesión, un monómero ácido.
- 55 16. Utilización combinada (a) de un monómero de metacrilato, (b) de un copolímero de bloque elastomérico seleccionado entre un copolímero de bloque que contiene estireno e isopreno y un copolímero de bloque elastomérico que contiene estireno y un segundo monómero, (c) de un elastómero seleccionado entre el polibutadieno, el poliisopreno y el policloropreno, y (d) de partículas formadas de una carcasa termoplástica y de un núcleo elastomérico, para la preparación de una composición utilizable como adhesivo estructural que presenta una elongación de ruptura superior o igual al 80% y una reología que permite aplicar un grosor de al menos de 3 a 5 mm de dicha composición sobre una superficie vertical sin que se derrame bajo el efecto de la gravedad.
- 60 17. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, para permitir la adhesión de un material sobre otro material.
- 65