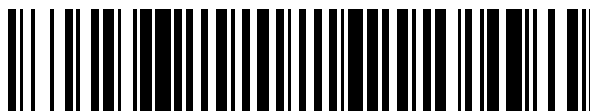


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 026**

51 Int. Cl.:

C09J 163/02 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/04 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2003 E 03077082 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1380626**

54 Título: **Promotor de adhesión a base de epoxi protegido por silanotriol para sustratos metálicos unidos mediante adhesivo**

30 Prioridad:

08.07.2002 US 190920

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

05.11.2013

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-2016, US**

72 Inventor/es:

**STEPHENSON, RONALD R.;
BLOHOWIAK, KAY y
OSBORNE, JOSEPH H.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 428 026 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

Promotor de adhesión a base de epoxi protegido por silanotriol para sustratos metálicos unidos mediante adhesivo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere generalmente a un método para reforzar sustratos metálicos y evitar la propagación de grietas en sustratos metálicos y a sustratos metálicos reforzados que tienen resistencia a la fatiga mejorada y reducida propagación de grietas.

10

Técnica antecedente

La fatiga de la estructura de una aeronave es uno de los problemas que limitan la vida útil de la aeronave, incluyendo las aeronaves militares. Las reparaciones y refuerzos unidos mediante adhesivos son soluciones clave para mantener una aeronave durante el envejecimiento, especialmente, como un remedio para las grietas debidas a fatiga. La unión mediante adhesivo es también importante para mantener los diferentes sistemas de armamento del Departamento de Defensa. Las reparaciones mediante unión proporcionan sustanciales ahorros de costes y reducidos tiempos de inactividad de las aeronaves cuando se comparan con la sustitución del componente. Las reparaciones mediante unión tienen también algunas ventajas sobre las soluciones de reparación tradicionales que utilizan soluciones mecánicas, que incluyen una mejora de la eficacia estructural, una mejora en la vida a fatiga debida a la eliminación de orificios de sujeción, y ahorros de peso.

15

20

Las pastas adhesivas actualmente disponibles a menudo no proporcionan una unión satisfactoria a las superficies metálicas en la ausencia de tratamiento del metal. El tratamiento del metal antes de la unión es un factor clave tanto para la adhesión inicial de una pasta adhesiva como para la durabilidad a largo plazo. Las preparaciones superficiales actuales de los metales previas a la unión, sin embargo, especialmente para la reparación de aeronaves, son incómodas de usar y/o a menudo no proporcionan el rendimiento necesario para una unión duradera satisfactoria a largo plazo. Los fallos de unión en el pasado, debidos principalmente a una inadecuada preparación de la superficie, han sido un factor limitante en el uso corriente de reparaciones unidas.

25

30

Una estrategia utilizada para mejorar la adhesión de la pasta adhesiva es introducir un revestimiento de imprimación, conocido también como un revestimiento promotor de la adhesión, antes de la introducción del material de unión adhesivo. Sin embargo, las imprimaciones para uniones a metal contienen normalmente componentes peligrosos tales como compuestos orgánicos volátiles y cromo hexavalente y como tales están su uso disponible está fuertemente limitado en formulaciones de depósito y para reparaciones debido a los riesgos ambientales y de seguridad.

35

Otro problema con las imprimaciones de unión a metales es que requieren normalmente un endurecimiento térmico realizado a al menos 121° C (250 grados Fahrenheit). Estas temperaturas, sin embargo, pueden dañar la estructura del soporte del aeroplano debido a la expansión del agua en el interior de la estructura en panal de abeja o la plastización de las resinas de adhesivo/material compuesto existentes. Además, las imprimaciones para unión a metales se aplican normalmente sobre un revestimiento de conversión que contiene cromo hexavalente, y la reaplicación del revestimiento de conversión en las operaciones de reparación no es práctica. El uso de imprimaciones para unión a metales está, de esta manera, fuertemente limitado.

40

45

Otra estrategia comúnmente utilizada para mejorar la adhesión de la pasta adhesiva es usar un promotor de la adhesión tal como un promotor de adhesión de silano. El uso de promotores de adhesión de silano, sin embargo, implica un método en dos etapas para aplicar una pasta adhesiva al aeroplano, donde el monómero de silano se aplica en primer lugar al sustrato metálico y se hace reaccionar posteriormente con un revestimiento adicional.

50

Por consiguiente, sería muy deseable proporcionar una composición protectora y promotora de la adhesión libre de cromo con una baja cantidad de compuestos orgánicos volátiles para un sustrato metálico. Sería también deseable que la composición pudiera aplicarse al sustrato metálico mediante un sistema de envasado individual. Sería deseable además que la composición pudiera endurecerse en condiciones ambientales.

55

El documento US 5.629.380 una composición epoxi en dos partes térmicamente endurecible y un adhesivo epoxi en dos partes preparado a partir de la composición epoxi.

60

El documento US 6.248.204 da a conocer una composición de una resina epoxi termoestable reforzada, endurecible a temperatura ambiente que incluye un primer componente de resina epoxi y un segundo componente de resina epoxi más duro.

65

El documento US 4.185.132 se refiere a la aplicación de un material de señalización vial o de señalización del pavimento a una superficie recortada en el núcleo in situ.

El documento JP 01172467 se refiere a una composición de imprimación en un envase que comprende una resina epoxi (A) que tiene al menos dos grupos epoxi en la molécula, un compuesto de amina (B), un monoepoxisilano (C), y, opcionalmente, un compuesto monoepoxi (D) y/o un compuesto de isocianato (E).

- 5 El documento EP 1162225 se refiere a un agente de endurecimiento para una resina epoxi y una composición de resina epoxi.

Sumario de la invención

- 10 Cuando se hace reaccionar resinas epoxi de bisfenol A basadas en agua con compuestos de aminas alifáticas primarias y compuestos de alcoxisilano hidrolizados, se puede formar un material promotor de la adhesión de oligómero basado en agua que promueve la adhesión de los adhesivos de pasta utilizados para la unión estructural de los componentes metálicos.

- 15 La presente invención proporciona un método para reforzar sustratos metálicos y evitar la propagación de grietas en sustratos metálicos que comprende;
proporcionar un sustrato metálico que tenga una superficie externa sustancialmente limpia;
proporcionar una pasta adhesiva;
formar un promotor de la adhesión ambientalmente endurecible, comprendiendo dicho promotor de la adhesión el
20 producto de reacción de:

- (2 + 2n) veces el peso equivalente del hidrógeno de la amina de una resina de amina alifática multifuncional;
2 equivalentes epoxi de un compuesto de alcoxisilano hidrolizado; y
2n veces el peso equivalente de una dispersión acuosa de una resina de éter de bisfenol A terminada en epoxi
25 que tenga un peso de epoxi entre 250 y 15.000;
aplicar dicho promotor de la adhesión a dicha superficie externa de dicho sustrato metálico;
endurecer dicho promotor de la adhesión a dicho sustrato metálico en condiciones ambientales;
aplicar dicha pasta adhesiva a dicho promotor de la adhesión; y
endurecer dicha pasta adhesiva

- 30 La presente invención proporciona además un sustrato metálico reforzado que tiene una resistencia a la fatiga mejorada y una propagación de grietas debidas a fatiga reducida adecuado para su uso en aplicaciones que requieren resistencia que comprende

- 35 un sustrato metálico que tiene una superficie externa
un promotor de la adhesión ambientalmente endurecido para dicha superficie externa; y
una pasta adhesiva ambientalmente endurecida para dicho promotor de la adhesión de tal manera que dicho promotor de la adhesión está entre dicho sustrato metálico y dicha pasta adhesiva;
donde dicho promotor de la adhesión comprende el producto de reacción de:

- 40 (2 + 2n) veces el peso equivalente del hidrógeno de la amina de una resina de amina alifática multifuncional;
2 equivalentes epoxi de un compuesto de alcoxisilano hidrolizado; y
2n veces el peso equivalente de una dispersión acuosa de una resina epoxi terminada en éter de bisfenol A
que tiene un peso de epoxi entre 250 y 15.000.

- 45 La presente invención ofrece muchas mejoras sobre los sistemas de pasta adhesiva anteriores. Por ejemplo, como el promotor de la adhesión está ambientalmente endurecido, se eliminan los costes de fabricación asociados con una temperatura de endurecimiento elevada. Además, la eliminación de la etapa de endurecimiento a temperatura elevada puede evitar daño a las estructuras de soporte asociado con la expansión del agua y la plastización de las resinas de adhesivo/material compuesto. Además, al mejorar la adhesión entre la pasta adhesiva y el sustrato, se consigue una mejora significativa en la resistencia a largo plazo de los sustratos metálicos. Esto es muy beneficioso para aplicaciones que requieren resistencia tales como para el uso en una aeronave militar o comercial. También, al introducir el promotor de la adhesión en el interior de la grieta debida a fatiga antes de la aplicación de la pasta adhesiva, se consigue una disminución significativa en la propagación de la grieta, dando como resultado una vida útil más larga de los sustratos metálicos. Además, la presente invención no utiliza cromo hexavalente o grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles, disminuyendo de esta forma los riesgos ambientales y limitando los costes en términos de prevención de peligros y limpieza.

Breve descripción de los dibujos

- 60 La Figura 1 es una vista de la sección transversal de un sustrato metálico que tiene una grieta debida a fatiga que se repara con un material de refuerzo unido de forma adhesiva de acuerdo con una realización preferida de la presente invención; y

- 65 La Figura 2 es una vista de la sección transversal de un sustrato metálico que tiene un material de refuerzo unido de forma adhesiva de acuerdo con otra realización preferida de la presente invención.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

Las Figuras 1 y 2 representan dos realizaciones preferidas en las que se puede utilizar un material promotor de la adhesión junto con una pasta adhesiva para reparar y/o reforzar sustratos metálicos utilizados en aplicaciones que requieren resistencia.

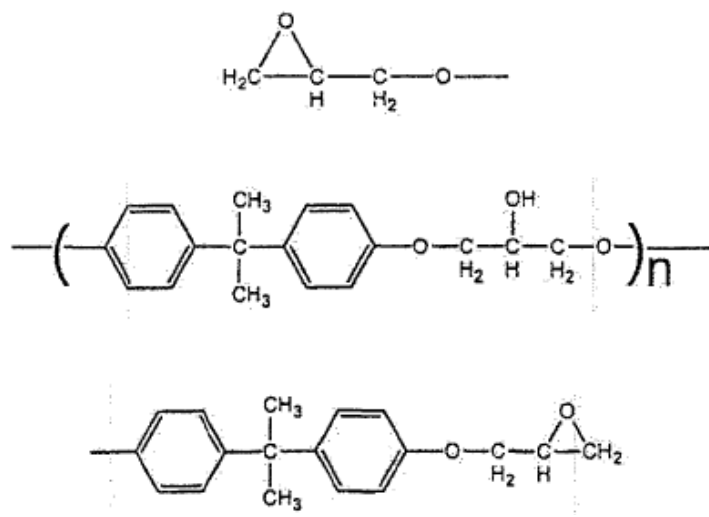
En referencia a la Figura 1, se muestra un sustrato metálico 10, o sustrato metálico a adherir, en sección transversal que tiene una grieta debida a fatiga 12 que se ha cubierto con una pasta adhesiva 14. Para promover la adhesión de la pasta adhesiva 14 al sustrato metálico 10, se añade un promotor de la adhesión 16 a la superficie externa 11 del sustrato metálico 10 antes de la introducción de la pasta adhesiva 14. El promotor de la adhesión 16 infiltra también los intersticios de la grieta debida a fatiga 16 para promover la adhesión del adhesivo 14 en el interior de la grieta 12. De esta manera, el sustrato metálico 10 se repara para evitar la propagación adicional de la grieta debida a fatiga 12. Esto aumenta la vida útil del sustrato metálico 10, especialmente, por ejemplo, en aplicaciones tales como cuando el sustrato metálico se utiliza en aplicaciones para aeronaves militares y comerciales.

En la Figura 2, el promotor de la adhesión 16 y la pasta adhesiva 14 se añaden al sustrato metálico 10 sin haber una grieta debida a fatiga 12. Como anteriormente, el promotor de la adhesión 16 promueve la adhesión del adhesivo 14 a la superficie externa 11 del sustrato metálico 10. De esta manera, el sustrato metálico 10 puede presentar una mejora de la resistencia a la fatiga en comparación con sustratos 10 que no tienen el refuerzo de la pasta adhesiva 14.

La pasta adhesiva 14 de las Figuras 1 y 2 es una pasta adhesiva ambientalmente endurecible adecuada que es bien conocida en la técnica. Un ejemplo de una pasta adhesiva 14 que se puede utilizar es EA 9309.3 NA de Hysol.

La composición del promotor de la adhesión 16 comprende el producto de reacción de una resina epoxi de tipo bisfenol A, al menos una amina alifática primaria multifuncional, y un compuesto de alcoxisilano hidrolizado que forma un promotor de la adhesión 16 de resina de epoxi-amina protegida por silanotriol. Por supuesto, pueden añadirse al promotor 16 otros ingredientes bien conocidos para los expertos en la materia incluyendo, pero sin limitarse a, inhibidores de la corrosión, pigmento, cargas, agentes tixotrópicos, y disolventes.

La resina epoxi de bisfenol A multifuncional está formada a partir del producto de reacción de epoxis de bisfenol A con epiclohidrina y tuvo un peso equivalente de epoxi de preferentemente entre 250 y 15000 (o un peso molecular de entre 500 y 30000). La fórmula química de la resina epoxi de bisfenol A es:



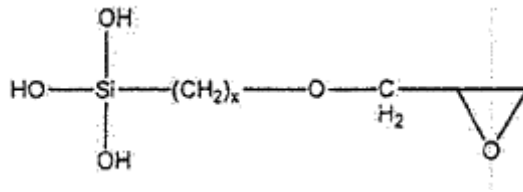
Por ejemplo, una resina epoxi preferida es la resina epoxi de bisfenol A 5522-WY-55 de Shell Chemical, que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 625, disponible de Resolution Performance Products, que se proporciona con un 55% de sólidos en 2-propoxietanol.

La amina es, por ejemplo, una amina alifática primaria de bajo peso molecular multifuncional que tiene un peso equivalente (basado en los hidrógenos reactivos) de 135-195 y que tiene la fórmula general:



Una amina alifática primaria preferida es el agente de endurecimiento para aminas alifáticas 8290-Y-60 de Shell Chemical, disponible de Resolution Performance Products, que se proporciona con un 60% de sólidos en 2-propoxietanol y que tiene un peso equivalente, basado en los hidrógenos reactivos, de aproximadamente 165.

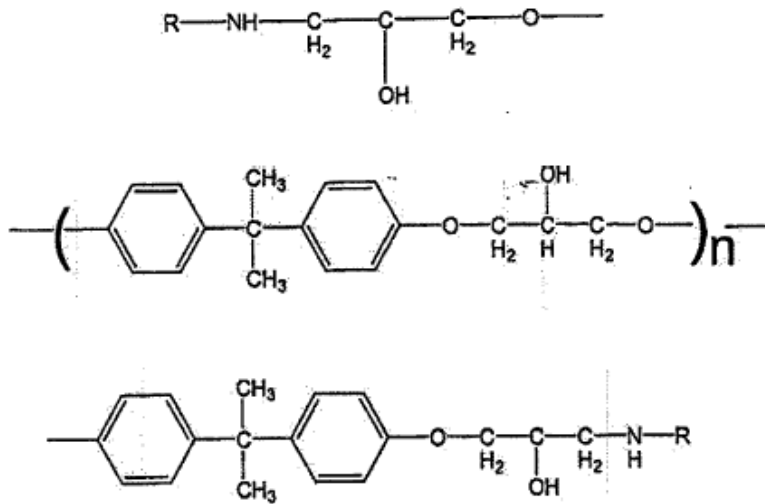
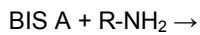
El resto de silano se prepara normalmente a partir de un alcoxisilano y tiene una fórmula hidrolizada generalizada:



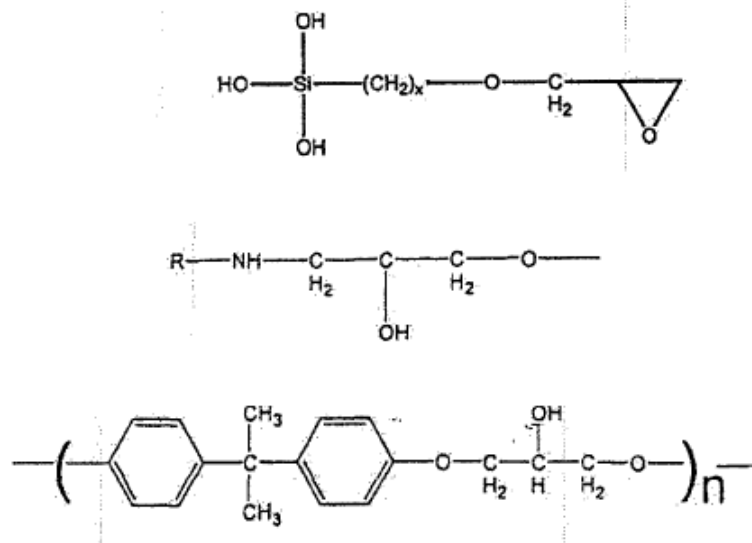
5 donde x está entre 1 y 5 unidades de repetición. Dos alcoxisilanos preferidos que se utilizan son silanos hidrolizados basados en (3- glicidoxipropil) trimetoxisilano o (3- glicidoxipropil) trietoxisilano.

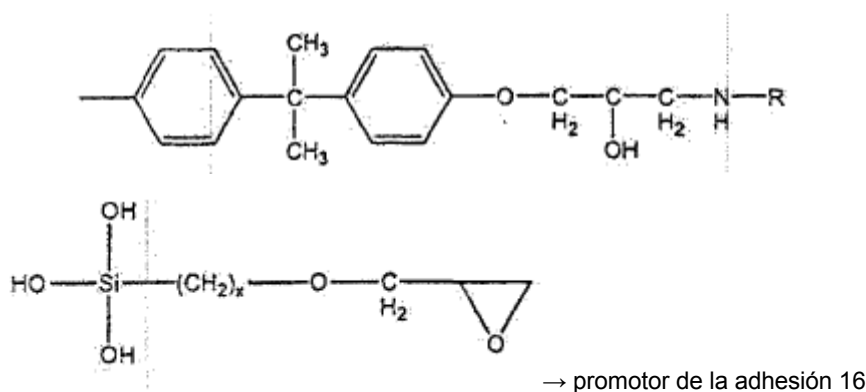
El mecanismo de reacción para formar el promotor de la adhesión 16 a partir de la amina alifática primaria multifuncional de epoxi de bisfenol A, y alcoxisilano hidrolizado se describe de la siguiente forma:

10



15





5 Durante el procedimiento de endurecimiento, los grupos hidroxisilano se condensarán para reticularse con el aducto de epoxiamina y reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie del sustrato metálico 10 para promover la adhesión entre el sustrato 10 y el promotor de la adhesión 16. Los grupos funcionales de cualquier otra parte de la superficie del promotor de la adhesión 16 estarán también disponibles para promover la adhesión entre el promotor de la adhesión 16 y la pasta adhesiva 14.

10 Se muestra en el Ejemplo 1, a continuación, una realización del promotor de la adhesión 16 de la presente divulgación:

15 EJEMPLO 1

15 Combinar 20,94 gramos de resina epoxi de bisfenol A Shell 5522-WY-55 y 5,46 gramos de agente de endurecimiento de aminas alifáticas Shell 8920-Y-60 en un recipiente de reacción y agitar hasta mezclarse. La mezcla se dejó reposar durante aproximadamente 20 minutos. En un recipiente separado, combinar 2,13 gramos de (3-glicidoxipropil) trimetoxisilano y 6 gramos de agua y agitar hasta mezclarse durante aproximadamente 10 minutos para formar una disolución de silano hidrolizada. A continuación se añadió la disolución de silano a la disolución de epoxiamina y se agitó hasta mezclarse. Los grupos epoxi funcionales de los silanos hidrolizados se condensan con la disolución de la epoxiamina.

25 A continuación, añadir 1,47 gramos adicionales de agente de endurecimiento aminas alifáticas Shell 8290-y-60 a la mezcla y agitar hasta mezclarse. Ajustar la viscosidad añadiendo 10 gramos de agua y agitar hasta mezclarse. A continuación se dejó reposar la mezcla durante aproximadamente 15 minutos formando el promotor de la adhesión de la resina de triol epoxi amina terminada con silano.

30 El promotor de la adhesión 16 formado se aplica a continuación a metales desoxidados limpios descubiertos adherentes y se dejaron endurecer en condiciones ambientales. Los grupos silano hidrolizados se condensarán con los grupos hidroxilo metálicos de la superficie del sustrato y se reticularán para aumentar el peso molecular del promotor de la adhesión. Una pasta adhesiva endurecida adecuada tal como EA 9309.3 NA de Hysol se aplica a continuación a la sustancia metálica adherente revestida. La pasta adhesiva se endurecerá de forma adecuada cuando se deje reposar a temperatura ambiente (aproximadamente 20-25 grados Celsius, o alrededor de 72 grados Fahrenheit) durante aproximadamente 7 días.

40 Los recortes de especímenes con grietas en cuña 2024-T3 que utilizan la formulación de revestimiento del Ejemplo 1 se ensayaron de acuerdo con la norma ASTM D3762 a 49° C (120 grados Fahrenheit) y una HR del 98% durante 7 días. Los recortes sobrepasaron los requerimientos de crecimiento de las grietas y el porcentaje de fallo de cohesión en comparación con los recortes que utilizaban la imprimación de Tipo 60 BAC5010 aplicada sobre mordiente de ácido fluorhídrico y superficies alodinadas. Los ensayos anteriores se llevaron a cabo utilizando el adhesivo EA 9309.3 NA de Hysol.

45 La presente invención ofrece muchas mejoras sobre los sistemas de pasta adhesiva anteriores. Al introducir el promotor de la adhesión 16 en las grietas debidas a fatiga 12 antes de la aplicación de la pasta adhesiva 14, se realiza una disminución significativa en la propagación de la grieta, dando como resultado una vida útil más larga de los sustratos metálicos 10.

REIVINDICACIONES

1. Un método de refuerzo de sustratos metálicos y para prevenir la propagación de grietas en sustratos metálicos que comprende:
- 5 proporcionar un sustrato metálico que tenga una superficie externa sustancialmente limpia;
proporcionar una pasta adhesiva;
formar un promotor de la adhesión ambientalmente endurecible, comprendiendo dicho promotor de la adhesión el producto de reacción de:
- 10 $(2 + 2n)$ veces el peso equivalente del hidrógeno de la amina de una resina de amina alifática multifuncional
- 2 equivalentes de epoxi de un compuesto de alcoxisilano hidrolizado; y
2n veces el peso del equivalente de epoxi de una dispersión acuosa de una resina de éter de bisfenol A terminado con epoxi que tiene un peso equivalente de epoxi entre 250 y 15.000.
- 15 aplicar dicho promotor de la adhesión a dicha superficie externa de dicho sustrato metálico;
endurecer dicho promotor de la adhesión con dicho sustrato metálico en condiciones ambientales;
aplicar dicha pasta adhesiva a dicho promotor de la adhesión:
- 20 y
endurecer dicha pasta adhesiva.
2. El método de la reivindicación 1, donde dicho compuesto de alcoxisilano hidrolizado comprende (glicidoxi)trimetoxisilano que se ha hecho reaccionar con agua.
- 25 3. El método de la reivindicación 1, donde dicho compuesto de alcoxisilano hidrolizado comprende (glicidoxi)trietoxisilano que se ha hecho reaccionar con agua.
4. El método de la reivindicación 1, donde dicha resina de amina alifática primaria multifuncional comprende una amina alifática primaria de bajo peso molecular que un peso equivalente, basado en hidrógenos activos, de entre
- 30 135 y 195.
5. El método de la reivindicación 1, donde la formación de un promotor de la adhesión ambientalmente endurecible comprende:
- 35 hacer reaccionar una resina de epoxi éter de tipo bisfenol A con una amina alifática primaria para formar un aducto de epoxi amina;
hacer reaccionar un alcoxisilano con agua para formar un alcoxisilano hidrolizado; y
hacer reaccionar dicho aducto de epoxi amina con dicho alcoxisilano hidrolizado para formar el promotor de la adhesión ambientalmente endurecible.
- 40 6. El método de la reivindicación 1, donde aplicar dicho promotor de la adhesión a un sustrato metálico comprende aplicar dicho promotor de la adhesión a una superficie externa de dicho sustrato metálico de tal manera que dicho promotor de la adhesión se infiltra en los intersticios de una grieta formada con dicho sustrato metálico.
- 45 7. Un sustrato metálico reforzado que tiene una resistencia a la fatiga mejorada y una propagación de grietas debidas a fatiga reducida adecuado para su uso en aplicaciones que requieren resistencia que comprenden:
- un sustrato metálico que tiene una superficie externa;
un promotor de la adhesión ambientalmente endurecido a dicha superficie externa; y
- 50 una pasta adhesiva ambientalmente endurecida a dicho promotor de la adhesión de tal manera que dicho promotor de la adhesión está entre dicho sustrato metálico y dicha pasta adhesiva;
donde dicho promotor de la adhesión comprende el producto de reacción de:
- 55 $(2 + 2n)$ veces el peso equivalente del hidrógeno de la amina de una resina de amina alifática multifuncional;
2 equivalentes de epoxi de un compuesto de alcoxisilano hidrolizado; y
2n veces el peso equivalente de epoxi de una dispersión acuosa de una resina de éter de bisfenol A terminada con epoxi que tiene un peso equivalente de epoxi de entre 250 y 15.000.
- 60 8. El sustrato metálico reforzado de la reivindicación 7, donde dicho compuesto de alcoxisilano hidrolizado comprende (glicidoxi)trimetoxisilano que se ha hecho reaccionar con agua.
9. El sustrato metálico reforzado de la reivindicación 7, donde dicho compuesto de alcoxisilano reforzado comprende (glicidoxi)trietoxisilano que se ha hecho reaccionar con agua.
- 65

10. El sustrato metálico reforzado de la reivindicación 8, donde dicha resina de amina alifática primaria multifuncional comprende una amina alifática primaria de bajo peso molecular multifuncional que tiene un peso equivalente basado en hidrógenos activos de entre 135 y 195.

