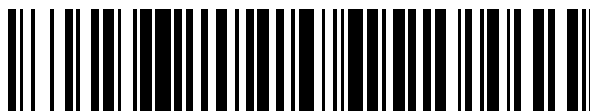


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 880**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2011 PCT/US2011/029979**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11123356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011 E 11713132 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2552992**

54 Título: **COMPOSICIONES DE ADHESIVO EPOXI QUE COMPRENEN UN PROMOTOR DE LA ADHESIÓN**

30 Prioridad:

31.03.2010 GB 201005444

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

16.08.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB,

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 629 880 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

Composiciones de adhesivo epoxi que comprenden un promotor de la adhesión

5 Esta solicitud reivindica prioridad del documento GB-1005444.3, presentado el 31 de marzo de 2010.

Campo

10 La siguiente descripción se refiere a composiciones de adhesivo basadas en epoxi que comprenden un promotor de la adhesión. La descripción se refiere además a un método de unión de adhesivos basados en epoxi a sustratos y a artículos unidos producidos con el método.

Antecedentes

15 Los adhesivos estructurales, en particular adhesivos epoxi estructurales, son útiles para generar enlaces que tienen una resistencia mecánica comparable a la alcanzada por sujetadores mecánicos. Por lo tanto, se pueden usar adhesivos estructurales para aumentar o incluso reemplazar técnicas de unión convencionales tales como soldadura o el uso de sujetadores mecánicos.

20 Los adhesivos estructurales epoxi pueden usarse para unir una diversidad de sustratos, por ejemplo, sustratos metálicos, tales como acero y aluminio, o sustratos sintéticos, tales como materiales compuestos reforzados con fibras. Sin embargo, para conseguir uniones fuertes, estos sustratos necesitan ser pretratados, por ejemplo, aplicando capas de composiciones de imprimación para crear una buena unión entre el adhesivo epoxídico y el sustrato.

25 El uso de imprimaciones es económicamente desventajoso. Por lo tanto, en lugar de aplicar capas de imprimación, se han añadido promotores de adhesión a composiciones epoxi. Los promotores de adhesión para adhesivos basados en epoxi, como se conoce en la técnica, se basan en silanos orgánicos, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente n.º US-2009/0297856 de Dohner y col. Sin embargo, se ha encontrado que el uso de silanos como promotores de unión puede no dar resultados satisfactorios sobre ciertos sustratos, en particular sustratos metálicos o plásticos. Se describen otros adhesivos, por ejemplo, en los documentos WO 01/00698, WO 2004/078870, WO 2007/025007 y US-4.223.115.

30 Por consiguiente, existe la necesidad de composiciones de adhesivo epoxi estructural que proporcionen una buena adhesión a sustratos, en particular sustratos seleccionados de plásticos.

35 De manera deseable, tales composiciones de adhesivo consiguen buenos enlaces de alta resistencia mecánica sin requerir imprimaciones.

Sumario

40 Se ha descubierto ahora que las formulaciones de adhesivo estructural basado en epoxi que comprenden ciertos ésteres de ácido fosfórico pueden proporcionar una alta resistencia de unión entre sustratos sin usar una imprimación.

45 Por lo tanto, en un aspecto, se proporciona un método para unir un primer sustrato a un segundo sustrato como se define en las reivindicaciones.

50 En otro aspecto, se proporciona un artículo que comprende un primer sustrato, un segundo sustrato y una composición entre el primer y el segundo sustrato uniendo el primer sustrato al segundo sustrato, comprendiendo dicha composición el producto de reacción de una reacción de curado de la composición curable según se reivindica y en el que el primer y segundo sustratos se seleccionan independientemente de un material compuesto basado en resina que comprende fibras.

En un aspecto adicional se proporciona el uso de un éster de ácido fosfórico según la fórmula



55 en donde R representa un grupo alifático, cicloalifático y/o aromático, que tiene al menos un átomo de oxígeno de éter y al menos un éster de ácido carboxílico y/o al menos un grupo uretano y n es un número entero de 1 o 2, como un agente promotor de la adhesión para unir sustratos con composiciones de adhesivo epoxi curables en donde los sustratos se seleccionan de materiales compuestos a base de resina.

60

Descripción detallada

Antes de que se explique cualquiera de las realizaciones de esta descripción con detalle, se entenderá que la descripción no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes expuesta en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y se puede poner en práctica o se puede realizar de diversas maneras. Asimismo, debe entenderse que la redacción y terminología usadas en la presente memoria tienen fines de descripción y no deben considerarse como una limitación. Al contrario del uso de “que consiste”, el uso de “incluyendo”, “que contiene”, “que comprende” o “que tiene” y variaciones de los mismos significa que incluyen los artículos enumerados después así como artículos adicionales. En ambos casos pretenden incluirse equivalentes. El uso de “un” o “uno” pretende incluir “uno o más”. Se pretende que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente memoria incluya todos los valores desde el valor inferior al valor superior de este intervalo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de concentración de 1 % a 50 % sea una abreviatura y describa expresamente los valores entre el 1 % y el 50 %, tales como, por ejemplo, 2 %, 40 %, 10 %, 30 %, 1,5 %, 3,9 % y así sucesivamente.

Los términos “sólido” y “líquido” se refieren a condiciones ambientales (20 °C, 0,1 MPa (1 bar)).

Se ha descubierto que los ésteres de ácido fosfórico descritos en el presente documento o sus sales pueden actuar como un promotor de la adhesión para unir sustratos con composiciones epoxi curables. Usando el éster de ácido fosfórico como un promotor de la adhesión, se pueden conseguir fuertes fuerzas de unión aplicando directamente la composición adhesiva al sustrato. Por lo tanto, no se requiere el uso de una imprimación para conseguir una buena resistencia de unión.

Una buena resistencia de unión entre los sustratos como se hace referencia en el presente documento, se refiere de forma típica a una resistencia al cizallamiento de al menos 9, preferiblemente al menos 10 MPa. La fuerza de unión preferida incluye una resistencia al cizallamiento de al menos 10, o al menos 15, o al menos 17 MPa para sustratos de acero, al menos 10, o al menos 15, o al menos 20 o al menos 25 MPa para sustratos de aluminio. Para los materiales compuestos, una buena resistencia de unión incluye una resistencia al cizallamiento de al menos 8 MPa.

Pueden obtenerse enlaces adhesivos entre sustratos que tengan una buena resistencia adhesiva, tal como, por ejemplo, una resistencia al desprendimiento mayor de 80 N/25 mm, preferiblemente mayor de 100 N/25 mm.

Pueden generarse enlaces de adhesión que se caracterizan además por fallo cohesivo (o fallo del sustrato en caso de que el sustrato sea un material compuesto).

Las composiciones curables proporcionadas en el presente documento comprenden al menos una resina epoxídica curable, al menos un agente de curado de amina, uno o más agentes de endurecimiento polimérico, uno o más materiales de carga y al menos un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo. Las composiciones, su preparación y sus aplicaciones se describirán ahora con más detalle.

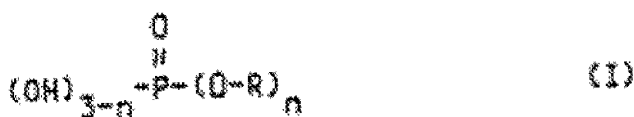
Sustratos:

Las composiciones proporcionadas en el presente documento pueden generar enlaces fuertes entre sustratos sin la necesidad de utilizar imprimaciones. Los sustratos son plásticos. Los plásticos preferidos son resinas fenólicas (es decir, polímeros que contienen unidades de repetición derivadas de la reacción de un fenol con formaldehído), resinas que comprenden o consisten en polietileno, polipropileno, policarbonato, poliéster, poliamida, poliimida, poliacrilato o polioximetileno o mezclas de los mismos. Los plásticos son materiales compuestos, que contienen la resina y están incrustados en la misma fibras, de forma típica fibras de vidrio, fibras de carbono o combinaciones de las mismas. Otras resinas adecuadas son resinas epoxídicas (es decir, resinas que contienen unidades de repetición derivadas de monómeros de reacción cruzada o componentes que contienen grupos epoxi).

Pueden lograrse buenos enlaces entre los mismos pero también entre diferentes sustratos.

Ésteres de ácido fosfórico

Los ésteres de ácido fosfórico adecuados son los representados por la fórmula (I) y sales de los mismos:



En la fórmula (I), R representa un residuo alifático o aromático que contiene una o más unidades de éster de ácido carboxílico y/o una o más unidades de uretano y que además contiene al menos un grupo éter. En la fórmula (I) n representa un número entero de 1 o 2. En una realización, R representa un monoalcohol oxialquilado,

preferiblemente etoxilado, que contiene al menos un grupo éster de ácido carboxílico y/o al menos un grupo uretano. También se contemplan mezclas de compuestos según la fórmula (I), donde los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

5 El residuo R tiene de forma típica un peso molecular entre 200 y 1.0000, preferiblemente entre 300 y 5000, mucho más preferiblemente entre 400 y 2000 g/mol.

Los ésteres de ácido fosfórico tienen de forma típica un valor de acidez de entre 50 y 150 mg de KOH/g, preferiblemente entre 75 y 130 mg de KOH/g.

10 Los ésteres de ácido fosfórico según la fórmula (I) y sus síntesis se describen, por ejemplo, en la patente US-5.130.463. Pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de ácido fosfórico con uno a dos equivalentes de un compuesto monohidroxi que corresponde a la fórmula R-OH, en donde R tiene el significado descrito anteriormente.

15 Los ejemplos de compuestos de ácido fosfórico incluyen oxiclورو de fósforo, pentóxido de fósforo, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y fosfato de acetilo.

20 Las sales de los ésteres de ácido fosfórico pueden formarse a través de sus grupos de ácido remanentes, usando bases orgánicas o inorgánicas. Los ejemplos de bases orgánicas adecuadas incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias y aminoalcoholes. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen NH₃, NaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂.

25 Los compuestos monohidroxicos ROH contienen al menos un átomo de oxígeno de éter (-O-) y al menos un grupo éster de ácido carboxílico (-COO-) y/o grupo uretano (-NHCOO-).

Estos compuestos son poliéter-poliésteres terminados en hidroxilo, poliéter-poliuretanos o poliéter-poliéster-poliuretanos, y los grupos respectivos pueden disponerse en bloques o aleatoriamente.

30 Los grupos poliéter-poliésteres adecuados incluyen los obtenidos polimerizando una lactona, tal como, por ejemplo, caprolactona, por medio de un monohidroxipoliéter que tiene un peso molecular (Mn) en el intervalo de aproximadamente 100 a 5000.

35 Otros grupos poliéter-poliésteres adecuados incluyen aquellos que pueden obtenerse por condensación de un glicol y un ácido dibásico en presencia de los monohidroxipoliéteres anteriormente descritos.

Otros grupos poliéter-poliésteres adecuados incluyen aquellos que se pueden obtener por condensación de un ácido hidroxicarboxílico en presencia de monohidroxipoliéteres como se ha descrito anteriormente.

40 Los grupos poliéter-poliuretano adecuados y/o los grupos poliéter-poliéster-poliuretano incluyen aquellos que pueden obtenerse mediante la adición de un diisocianato a un compuesto dihidroxilo en presencia de los monohidroxi poliésteres descritos anteriormente. Los compuestos dihidroxílicos adecuados para formar estos compuestos que contienen grupo uretano incluyen dioles, ventajosamente aquellos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, polioxialquilenglicoles y/o poliésteres con funcionalidad dihidroxí, preferiblemente con pesos moleculares de como máximo 2000.

45 Los diisocianatos útiles incluyen diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos que tienen de 4 a 15 átomos de carbono, tales como por ejemplo, tetrametileno-, hexametileno-, trimetilhexametileno-, dodecametileno-, isoforona-, tolueno- y difenilmetanodiisocianato, metileno bis(-4-ciclohexildiisocianato), o 1,4-ciclohexano-bis-(metilisocianato).

50 Los ésteres de ácido fosfórico útiles en la composición de la presente invención están comercialmente disponibles e incluyen, por ejemplo, BYK-W 9010 y BYK-W 996, disponible en BYK Chemie, Alemania.

55 El éster de ácido fosfórico se usa de forma típica en una cantidad entre 0,1 y 1 partes en peso, preferiblemente entre 0,15 y 0,5 partes en peso basado en 100 partes de la composición epoxi curable.

60 El éster de ácido fosfórico se usa preferentemente como material de sólidos al 100 %, pero también se puede usar como una dispersión en un líquido o como una solución. Los líquidos o disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, pero no están limitados a, acetato de 2-metoxi-1-metiletilo y petróleo. Preferiblemente, el éster de ácido fosfórico se usa sin disolvente.

Resinas epoxídicas:

65 Las resinas epoxídicas curables son polímeros que tienen una o más funcionalidades epoxi. Son polimerizables o reticulables mediante una reacción de apertura del anillo de la funcionalidad epoxi. De forma típica, pero no exclusivamente, los polímeros contienen unidades de repetición derivadas de monómeros que tienen una

funcionalidad epoxi, pero las resinas epoxídicas también pueden incluir, por ejemplo, polímeros a base de silicona que contienen grupos epoxi o partículas de polímeros orgánicos recubiertas con o modificadas con grupos epoxi o partículas recubiertas con, dispersadas en, o modificadas con polímeros que contienen grupos epoxi. Las resinas epoxídicas pueden tener una funcionalidad epoxídica promedio de al menos 1, más de uno, o de al menos 2.

Las resinas epoxídicas curables pueden ser aromáticas, alifáticas, cicloalifáticas o mezclas de las mismas. Preferiblemente, las resinas epoxídicas contienen restos de tipo éter de glicidilo o poliglicidilo. Dichos restos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de una funcionalidad hidroxilo (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, fenoles dihidroxilados o polihidroxilados o alcoholes alifáticos incluidos polioles) con una funcionalidad epoclorohidrina. Como se hace referencia en el presente documento, los fenoles dihídricos son fenoles que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos al anillo aromático (también denominados grupos hidroxilo "aromáticos") de un fenol - o en caso de polifenoles al menos dos grupos hidroxilo están unidos a un anillo aromático. Esto significa que los grupos hidroxilo se pueden unir al mismo anillo del polifenol o a cada uno de los diferentes anillos del polifenol. Por lo tanto, la expresión "fenoles dihídricos" no se limita a fenoles o polifenoles que contienen dos grupos hidroxilo "aromáticos" sino que también incluyen fenoles polihídricos, es decir, compuestos que tienen más de dos grupos hidroxilo "aromáticos". Los ejemplos de fenoles dihídricos útiles incluyen resorcinol, catecol, hidroquinona y polifenoles que incluyen p,p'-dihidroxiidencilo, p,p'-dihidroxiifenilsulfona, p,p'-dihidroxiibenzofenona, 2,2'-dihidroxiifenilsulfona, p,p'-dihidroxiibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-1,1-dinaftilmetano y los isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' y 4,4' de dihidroxiidifenilmetano, dihidroxiidifenildimetilmetano, dihidroxiidifeniletilmetilmetano, dihidroxiidifenilmetilpropilmetano, dihidroxiidifeniletilfenilmetano, dihidroxiidifenilpropilfenilmetano, dihidroxiidifenilbutilfenilmetano, dihidroxiidifeniltolilmetano, dihidroxiidifeniltolilmetilmetano, dihidroxiidifenildiciclohexilmetano y dihidroxiidifenilciclohexano.

Las resinas epoxídicas preferidas incluyen resinas epoxídicas que contienen o consisten en éteres de glicidilo o éteres de poliglicidilo de fenoles dihidroxilados o polihidroxilados, tales como por ejemplo, aunque no de forma limitativa, bisfenol A, bisfenol F y combinaciones de los mismos. En vez de, o además de, utilizar las resinas epoxídicas aromáticas descritas anteriormente también se pueden usar sus derivados completa o parcialmente hidrogenados (es decir, los compuestos cicloalifáticos correspondientes).

Preferiblemente, la resina epoxídica es líquida a temperatura ambiente, pero también pueden usarse resinas epoxídicas sólidas, o partículas de resina o pueden usarse en forma disuelta, por ejemplo, disueltas o dispersadas en otra resina líquida.

Los ejemplos de resinas epoxídicas comercialmente disponibles incluyen diglicidil éter de bisfenol A (p.ej., disponible con el nombre comercial EPON 828, EPON 830 o EPON 1001 de Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemania, o con el nombre comercial D.E.R-331 o D.E.R-332 de Dow Chemical Co.); éter de diglicidilo o bisfenol F (p. ej., EPICLON 830, comercializado por Dainippon Ink and Chemicals, Inc. o D.E.R.-354 de Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Alemania); resinas de silicona que contienen funcionalidades diglicidil epoxi; resinas epoxídicas retardantes de llama (p. ej., DER 580, una resina epoxídica de tipo bisfenol bromada disponible en Dow Chemical Co.); otras resinas epoxídicas basadas en bisfenoles están comercialmente disponibles con los nombres comerciales EPIKOTE (Hexion Speciality Chemicals, Rosbach, Alemania), D.E.N. (Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Alemania), o EPILOX (Leuna Epilox GmbH, Leuna, Alemania).

Agentes de endurecimiento:

Los agentes de endurecimiento son polímeros, distintos de las resinas epoxídicas descritas anteriormente, que son capaces de aumentar la tenacidad de las resinas epoxídicas curadas. La tenacidad puede medirse, por ejemplo, mediante las pruebas de desprendimiento de rodillos flotantes de las composiciones curadas según DIN 2243-2, como se describe en la sección de ejemplos proporcionada en el presente documento. Los agentes de endurecimiento típicos incluyen polímeros núcleo/carcasa y cauchos líquidos.

Los agentes de endurecimiento particularmente adecuados incluyen polímeros de núcleo/carcasa. Los polímeros de núcleo-carcasa tienen una estructura que contiene una parte interna, denominada núcleo y una parte exterior denominada carcasa. El núcleo del polímero núcleo-carcasa es de forma típica elastomérico. De forma típica tiene una temperatura de transición vítrea baja (T_g) (p. ej., una T_g de menos de aproximadamente -30 °C, o preferiblemente menos de aproximadamente -50 °C). El núcleo y la carcasa pueden estar hechos del mismo o de diferentes polímeros.

El núcleo del polímero núcleo-carcasa puede comprender o consistir en un polímero o copolímero de un dieno, lo que significa que el núcleo puede comprender un homo- o copolímero que comprende unidades de repetición derivadas de una olefina que tiene dos insaturaciones. Los ejemplos de dichas olefinas incluyen, aunque no se limitan a, butadieno e isobutadieno. El núcleo del polímero núcleo-carcasa puede comprender también un homopolímero o copolímero que comprende unidades de repetición derivadas de un acrilato de alquilo inferior (p. ej., un acrilato de alquilo que contiene hasta 20 átomos de carbono). Los ejemplos de tales acrilatos de alquilo incluyen, aunque no se limitan a, acrilato de n-butilo, etilo, isobutilo o 2-etilhexilo. El núcleo de los polímeros núcleo-carcasa también puede comprender resinas de silicona o sus copolímeros. El núcleo de los polímeros núcleo-carcasa puede

comprender también copolímeros de uno o más de los monómeros mencionados anteriormente con estireno o un derivado de estireno. Los ejemplos de tales copolímeros incluyen, aunque no se limitan a, copolímeros de butadieno-estireno.

5 La carcasa del polímero núcleo-carcasa puede contener el polímero del núcleo y uno o más copolímeros adicionales. Los copolímeros típicos incluyen polímeros que contienen unidades de repetición derivadas de olefinas insaturadas (por ejemplo, aunque no limitadas a, olefinas monoinsaturadas tales como, por ejemplo, etilenos, estirenos y similares), ésteres olefínicos (por ejemplo, aunque no limitados a, acrilatos, metacrilatos) o halógenos olefínicos (por ejemplo, aunque no limitados a, cloruro de vinilo).

10 La carcasa también puede no contener el polímero del núcleo, pero contener un polímero o copolímero que comprenda unidades de repetición derivadas de olefinas insaturadas (por ejemplo, aunque no limitadas a, olefinas monoinsaturadas tales como, por ejemplo, etilenos, estirenos y similares), ésteres olefínicos (por ejemplo, aunque no limitados a, acetatos de vinilo), ácidos olefínicos (por ejemplo, aunque no limitados a, acrilatos, metacrilatos) o halógenos olefínicos (por ejemplo, aunque no limitados a, cloruro de vinilo). El polímero núcleo-carcasa puede tener o no grupos reactivos que pueden reaccionar con las resinas epoxídicas o agentes de curado. Los grupos reactivos pueden incluir, por ejemplo, grupos epoxi, tales como grupos éter glicídico, que pueden introducirse en la carcasa usando metacrilato de glicidilo como monómero. En una realización de la invención, el polímero núcleo-carcasa no contiene grupos reactivos que puedan reaccionar con la resina epoxídica o los agentes de curado comprendidos en la formulación, tales como grupos epoxi y/o grupos amina.

15 Los polímeros de núcleo-carcasa se pueden preparar por ejemplo polimerizando monómeros hasta que se ha generado un cierto tamaño de partícula. La polimerización se altera entonces, por ejemplo, cambiando la alimentación del monómero de manera que se polimerice una carcasa alrededor de las partículas. Como alternativa, la carcasa puede injertarse sobre el núcleo o introducirse mediante reacciones de reticulación. Los ejemplos de métodos para fabricar polímeros núcleo-carcasa pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes US-5.186.993 de Hallden-Alberton y Wills y US-4.315.085 de Ozari y Barabas, o la Solicitud de Patente Europea N.º 1.632.533 de Katsumi y Masakuni, que se incorporan en el presente documento por referencia.

20 Los polímeros núcleo-carcasa pueden ser sólidos. Pueden ser materiales particulados. Los polímeros núcleo-carcasa pueden tener un tamaño de partícula promedio (promedio en número) de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 4000 nm o de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 500 nm. Los tamaños de partícula se pueden determinar mediante microscopía electrónica.

25 Los polímeros de núcleo-carcasa pueden tener varias temperaturas de transición vítrea (el material del núcleo y la carcasa pueden ser químicamente diferentes). Las composiciones proporcionadas en el presente documento contienen preferiblemente al menos un polímero núcleo-carcasa que tiene al menos una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a aproximadamente -30 °C, o inferior a aproximadamente -50 °C e incluso más preferiblemente el polímero núcleo-carcasa tiene al menos una T_g de menos de aproximadamente -50 °C o incluso menos de aproximadamente -70 °C.

30 El polímero de núcleo-carcasa se puede usar en la composición curable en una cantidad de aproximadamente 10 % a 50 % en peso de la composición total, preferiblemente de 10 % a 30 %.

35 Los polímeros de núcleo-carcasa están comercialmente disponibles, por ejemplo bajo la designación comercial GENIOPERL (polímeros de núcleo-envoltura a base de silicona de Wacker Chemie, Múnich, Alemania), ALBIDUR (polímeros de núcleo-envoltura a base de silicona de Nanoresins, Geesthacht, Alemania, PARALOID EXL (polímeros de núcleo-carcasa de metacrilato-butadieno-estireno de Rohm y Haas, Filadelfia, PA, Estados Unidos), o KANE ACE MX (de Kaneka, Bruselas, Bélgica). La mayor parte de los polímeros de núcleo-carcasa comercialmente disponibles están dispersados en cierta cantidad de resinas epoxídicas, los pesos equivalentes de epoxi están indicados por los proveedores. Esta cantidad introducida de resina epoxídica debe tenerse en cuenta al constituir la composición y al ajustar la relación epoxi:endurecedor (agente de curado).

40 Además de o en lugar de polímeros núcleo-carcasa, las composiciones pueden contener otros agentes de endurecimiento. Dichos agentes de endurecimiento incluyen cauchos líquidos. Los ejemplos típicos incluyen homo- o copolímeros que contienen unidades de repetición derivadas de butadieno o isobutadieno. Los cauchos líquidos pueden incluir, por ejemplo, copolímeros de butadieno o isobutadieno con acrilatos y/o acrilonitrilos. Un ejemplo particular incluye cauchos de butadieno acrilonitrilo líquidos (ATBN). Dichos cauchos líquidos pueden o no contener grupos terminales reactivos, tales como, por ejemplo, caucho terminado con amina (ATBN) o caucho terminado con carboxilato (CTBN) o cauchos líquidos que contienen grupos terminales epoxi o metacrilato libres. Caucho se refiere a que los polímeros son elastómeros. Se cree que la adición de un caucho de butadieno líquido mejora la resistencia mecánica de los adhesivos curados a temperaturas elevadas, en particular a temperaturas de 90 °C, 120 °C o incluso 135 °C. Los cauchos de butadieno líquidos están comercialmente disponibles, por ejemplo bajo la designación comercial HYCAR de Lubrizol Advanced Materials, o HYPRO de Nanoresins AG, Geesthacht, Alemania.

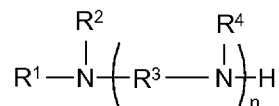
65

Agentes de curado de amina:

Las composiciones curables proporcionadas en el presente documento comprenden uno o más agentes de curado de amina.

Los agentes de curado a los que se hace referencia en el presente documento son compuestos que son capaces de reticular la resina epoxídica. De forma típica, estos agentes son aminas primarias o secundarias, prefiriéndose aminas primarias. Las aminas pueden ser estructuras alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas que tienen uno o más restos amino.

Los ejemplos para el agente de curado útil en la invención incluyen las aminas que tienen la fórmula general (II)



en donde

los residuos R¹, R² y R⁴, independientemente entre sí, pueden representar hidrógeno o un hidrocarburo (tal como un alquilo) o un residuo alcoxi o polioxialquilo que contiene de aproximadamente 1 a 15 átomos de carbono. R³ representa un hidrocarburo, un éter alquílico o un resto poliéter-alquilo, que contiene de aproximadamente 1 a 15 átomos de carbono. Más preferiblemente, R³ es un resto polieteralquilo. Preferiblemente, los residuos R¹, R² y R⁴ se eligen de tal forma que la amina contenga al menos uno o dos grupos amina primarios; n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o un número entero de 1 a 10.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados en donde R³ es un alquilo incluyen etilendiamina, dietilendiamina, trietilentetraamina, propilendiamina, tetraetilenpentaamina, hexaetilenheptaamina, hexametilendiamina, 2-metil-1,5-pentametilendiamina y similares.

El agente de curado puede ser una poliéter amina que tiene uno o dos o más restos de amina primaria. La poliéter amina puede tener 1, 2, 3, 4, 5 o 6 o de 1 a 12, o de 1 a 6 átomos de éter de catenaria (oxígeno). Las poliéter aminas adecuadas incluyen las que pueden derivarse de óxido de polipropileno u óxido de polietileno. Las poliéter aminas adecuadas están disponibles comercialmente bajo la designación comercial JEFFAMINE de Huntsman Chemicals, o TTD (4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina) comercialmente disponible, por ejemplo, en BASF, Ludwigshafen, Alemania.

Una clase preferida de agentes de curado incluye poliamidoaminas. Las poliamidoaminas están comercialmente disponibles bajo la denominación comercial ANCAMIDE en Air Products and Chemicals.

Las composiciones pueden contener de aproximadamente 3 % a 30 % en peso, preferiblemente de 7 % a 15 % en peso, en base al peso total de la composición de agentes de curado.

La relación molar de restos de epóxido con respecto al agente de curado de amina puede ajustarse para conseguir un rendimiento óptimo a través de la experimentación rutinaria. Por ejemplo, la relación puede ser de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3.

Cargas:

Las composiciones pueden comprender además una o más cargas. Preferiblemente, las composiciones contienen un material de carga capaz de reducir la densidad de la composición. "Capaz de reducir la densidad" de la composición como se usa en el presente documento significa que una composición que comprende la carga tiene una densidad menor que la composición sin la carga. De forma típica, las composiciones pueden comprender de 15 a 60 por ciento en peso de dicho material de carga. Las cargas capaces de reducir la densidad de la composición curable incluyen cargas inorgánicas de baja densidad (es decir, cargas inorgánicas que tienen una densidad de entre 100 a 500 kg/m³ (de 0,1 a 0,5 g/cm³)), y cargas orgánicas de baja densidad (es decir, cargas orgánicas que tienen una densidad de entre 10 a 300 kg/m³ (de 0,01 a 0,30 g/cm³)). Se prefieren cargas inorgánicas de baja densidad. Se puede utilizar una combinación de cargas orgánicas e inorgánicas, pero se usan preferiblemente las cargas inorgánicas de baja densidad en exceso sobre las cargas orgánicas.

Las cargas inorgánicas de baja densidad se seleccionan preferiblemente de partículas inorgánicas, microesferas inorgánicas y en particular partículas o microesferas inorgánicas huecas. Las partículas, y en particular las microesferas, se pueden seleccionar de una variedad de materiales incluyendo a modo de ejemplo materiales que comprenden vidrio, sílice, cerámica (que incluyen procedentes de sol-gel), circonio o combinaciones de los mismos.

Las cargas se seleccionan preferiblemente de manera que permitan una densidad ventajosa de la composición curada sin sacrificar su resistencia a la compresión. Las cargas muestran preferiblemente una densidad de menos de 500 kg/m³ (0,5 g/cm³), más preferiblemente de entre 120 y 420 kg/m³ (0,12 y 0,42 g/cm³). Las cargas pueden

tener un tamaño de partícula promedio de forma típica que tiene un tamaño de malla correspondiente a los tamaños de partícula de menos de 500 μm , o entre 10 y 100 μm .

5 Las microesferas inorgánicas huecas preferidas incluyen microesferas de vidrio que están comercialmente disponibles, por ejemplo, en 3M Company con el nombre comercial Glass bubbles D32 o Scotchlite D32/4500.

10 La concentración y la naturaleza de las cargas usadas en las composiciones curables se selecciona preferiblemente de tal forma que la densidad de la composición curada es menor de 1000 kg/m^3 (1 g/cm^3), más preferiblemente menor de 900 kg/m^3 (0,9 g/cm^3) y mucho más preferiblemente 500 y 800 kg/m^3 (0,5 y 0,8 g/cm^3).

15 En algunas realizaciones, las composiciones de adhesivo tienen una baja densidad. Preferiblemente, las composiciones curables tienen una densidad de menos de 500 a menos de 1000 kg/m^3 (de 0,5 a menos de 1,0 g/cm^3). Preferiblemente, además las composiciones obtenidas después del curado tienen una densidad de aproximadamente 500 a menos de aproximadamente 1000 kg/m^3 (de aproximadamente 0,5 a menos de aproximadamente 1,0 g/cm^3).

Otros ingredientes

20 Las composiciones puede comprender además adyuvantes, tales como diluyentes, agentes tixotrópicos, pigmentos, retardantes de llama, antioxidantes, agentes de curado secundarios, catalizadores, y similares.

Se pueden añadir diluyentes reactivos y agentes tixotrópicos para controlar las características de flujo de la composición adhesiva.

25 *Agentes tixotrópicos:*

Los agentes tixotrópicos se pueden añadir a las composiciones para evitar que la composición tenga una consistencia o viscosidad similar al agua. Los agentes tixotrópicos son de forma típica materiales particulados que tienen tamaños de partícula menores de 50 nm. Los agentes tixotrópicos preferidos incluyen sílice de pirólisis. 30 Los agentes tixotrópicos están comercialmente disponibles con el nombre comercial Cab-O-Sil de Cabot, Schwalbach im Taunus, Alemania, o Aerosil de Degussa Evonik GmbH, Frankfurt, Alemania. De forma típica pueden estar presentes en una cantidad de hasta 5 % en peso o hasta 10 % en peso en base a la composición curable total.

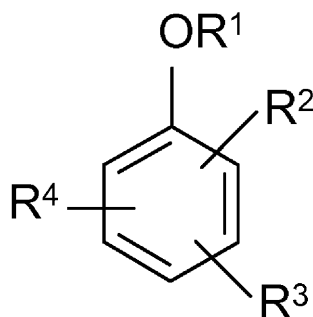
35 *Diluyentes reactivos:*

Los diluyentes reactivos son moléculas que contienen epoxi monoméricas. Preferiblemente, presentan una cadena principal cíclica saturada o insaturada. Las porciones de éter terminales, reactivas, preferidas, incluyen glicidil éter. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen el diglicidil éter de resorcinol, diglicidil éter de ciclohexano dimetanol, diglicidil éter de neopentilglicol, triglicidil éter de trimetilolpropano. Los diluyentes reactivos comercialmente disponibles son, por ejemplo, "Diluyente Reactivo 107" de Hexion o "Epodil 757" de Air Products and Chemical Inc, Allentown, PA, Estados Unidos.

Los diluyentes reactivos pueden añadirse en cantidades de hasta 15 % en peso en base a la composición curable total.

45 *Agentes de curado secundarios:*

En algunas realizaciones, la composición puede comprender también un agente de curado secundario. Los agentes de curado secundarios según la invención incluyen imidazoles, sales de imidazol, imidazolinas o aminas terciarias aromáticas incluyendo las que tienen la estructura de fórmula (III):



55 en donde R¹ es H o alquilo, tales como, p. ej., metilo o etilo, preferiblemente metilo;

R² es CHNR⁵R⁶;

R³ y R⁴ pueden estar, independientemente entre sí, presentes o ausentes y cuando están presentes R³ y R⁴ son CHNR⁵R⁶;

R⁵ y R⁶ son, independientemente entre sí, alquilo, preferiblemente CH₃ o CH₂CH₃.

5 Un ejemplo para un agente de curado secundario es tris-2,4,6-(dimetilaminometil)fenol comercialmente disponible como ANCAMINE K54 de Air Products Chemicals Europe B.V.

Sistemas retardantes de llama:

10 Las composiciones proporcionadas en el presente documento pueden comprender además un sistema retardante de llama que incluya una mezcla de: (1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio, y (2) al menos un material que contiene fósforo. Las composiciones comprenden de forma típica, el sistema retardante de llama de (1) y (2) anteriormente de 2 a 50 por
15 ciento en peso y preferiblemente de 10 a 50 por ciento en peso basado en la composición total.

Los compuestos del grupo (1) que comprenden hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio con frecuencia se denominan como supresores del humo. Los compuestos especialmente preferidos incluyen trihidrato de aluminio (= óxido de aluminio trihidratado, también denominado a veces como hidróxido de aluminio) e hidróxido de magnesio. El trihidrato de aluminio comercialmente disponible incluye SPACE RITE,
20 disponible en Almatís.

El material que contiene fósforo (2) se puede seleccionar de un grupo que comprende, por ejemplo, fósforo rojo elemental encapsulado, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina y fosfinatos inorgánicos tales como, por ejemplo, fosfinatos de aluminio. Se prefieren fósforo rojo elemental y fosfinatos inorgánicos. El fósforo rojo encapsulado comercialmente disponible incluye Exolit RP 6500, disponible en Clariant,
25 Alemania.

El sistema retardante de llama también puede incluir un material que contiene boro opcional, tal como los seleccionados del grupo que consiste en metaboratos de bario, metaboratos de calcio, metaboratos de cinc y mezclas de los mismos. Estos materiales pueden proporcionar hasta el 25 por ciento en peso con respecto a la masa de la composición curable.
30

Catalizadores:

35 La composición puede contener opcionalmente catalizadores de sales metálicas para acelerar la reacción de curado. Los catalizadores adecuados que son operables en las presentes composiciones incluyen el metal del grupo I, el metal del grupo II o las sales de lantanoides, en donde el anión se selecciona entre nitratos, yoduros, tiocianatos, triflatos, alcóxidos, percloratos y sulfonatossiendo preferidos los nitratos, yoduros, tiocianatos, triflatos y sulfonatos, incluyendo sus hidratos. El metal del grupo I preferido (catión) es litio y los metales del grupo II preferidos son el calcio y el magnesio, siendo especialmente preferido el calcio. Por consiguiente, las sales de catalizador preferidas son nitrato de lantano, triflato de lantano, yoduro de litio, nitrato de litio, nitrato de calcio y sus correspondientes hidratos. En general, se emplea una cantidad catalítica de sal. Para la mayoría de las aplicaciones, el catalizador se utilizará de aproximadamente 0,05 a menos de 3,0 partes en peso en base al peso
40 total de la composición. De forma típica, se puede emplear una relación en peso de catalizador de sal metálica con respecto a un agente de curado secundario de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1.
45

Pigmentos:

50 Los pigmentos pueden incluir pigmentos inorgánicos u orgánicos incluyendo óxido férrico, polvo de ladrillo, negro de carbón, óxido de titanio y similares.

Propiedades adhesivas:

55 Las composiciones curables contienen los ingredientes mencionados anteriormente en cantidades tales que tras el curado se alcanzará la resistencia mecánica deseada. Mediante el uso de los ingredientes mencionados anteriormente se pueden preparar adhesivos curados que tienen una o más o todas las siguientes propiedades: adhesivos curados que tienen una resistencia al cizallamiento de solapamiento sobre sustratos compuestos fenólicos de fibra de vidrio de al menos 5 MPa a 23 °C (según se mide de acuerdo al ensayo de resistencia al cizallamiento de solapamiento descrito en la sección del método a continuación).
60

Las composiciones son preferiblemente curables a temperatura ambiente.

Los adhesivos se pueden curar a temperatura ambiente durante 7 días. El curado se puede acelerar aplicando calor, por ejemplo, por calentamiento a 75 °C durante 30 minutos.

65

Composiciones de adhesivo:

5 Las composiciones de adhesivo preferiblemente no contienen disolventes orgánicos o acuosos. Los disolventes a los que se hace referencia en el presente documento son líquidos que no reaccionan con los ingredientes de las composiciones y que pueden eliminarse de la composición. De forma típica, los disolventes son líquidos que tienen un punto de ebullición en condiciones ambientales de menos de 150 °C, preferiblemente menos de 130 °C. La composición adhesiva es preferiblemente una composición libre de disolvente, tal como una composición de sólidos al 100 %.

10 Las composiciones de adhesivo son curables a temperatura ambiente y/o curadas por calor. Las composiciones de adhesivo proporcionadas en el presente documento pueden ser una composición de una parte o de dos partes, siendo preferidas composiciones de dos partes para evitar el curado prematuro. En el caso de composiciones en dos partes, las partes reactivas se mantienen separadas entre sí y el adhesivo se prepara mezclando las dos partes entre sí. La mezcla se realiza preferiblemente antes del uso inmediato. Es posible mezclar primero los componentes entre sí y permitir el curado a temperatura ambiente, de forma opcional seguido de un curado térmico. 15 Las composiciones en dos partes comprenden, de forma típica, una parte A y separada de las mismas una parte B. También se contemplan partes separadas adicionales que contienen ingredientes adicionales de las composiciones de adhesivo. De forma típica, las composiciones en dos partes contienen en la parte (B) de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % en peso (p) de resinas epoxídicas, de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 1 % de éster de ácido fosfórico, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % en peso de agente de endurecimiento, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 20 % en peso de cargas en donde la cantidad total de ingredientes en la parte (B) da 100 %.

20 De forma típica, la parte (A) contiene de 40 % a 90 % en peso de agentes de curado y de 1 % a 10 % en peso de cargas con las cantidades totales de ingredientes dando 100 %.

25 Las composiciones pueden contener además cauchos líquidos, preferentemente cauchos líquidos de butadieno en cantidades de 5 % a 40 % en peso bien en la parte (B) o en la parte (A) o en ambas. Si el caucho de butadieno líquido es reactivo, significa que tiene grupos terminales que pueden participar en la reacción de curado, tales como, por ejemplo, cauchos de butadieno terminados en amina, están preferiblemente presentes en la parte (A) de la 30 composición junto con los agentes de curado.

35 Las composiciones pueden contener además uno o más de otros ingredientes en cantidades menores, de forma típica, hasta 20 % en peso o hasta 10 % en peso en la parte (A) o hasta aproximadamente 15 % en peso o hasta aproximadamente 10 % en peso en la parte (B) de ingredientes distintos de los tipos de ingredientes descritos anteriormente. Para la preparación de las composiciones de adhesivo curables a partir de dos composiciones parciales se combinan las partes (A) y (B). La relación de la parte (A) con respecto a la parte (B) que se va a utilizar para fabricar el adhesivo se determina preferiblemente por sus pesos equivalentes en base al contenido en grupos epoxi y el contenido en aminas, respectivamente. Las partes (A) y (B) se mezclan en una relación en peso equivalente (de contenido en amina con respecto a contenido en epoxi) de aproximadamente 1:1.

40 Las composiciones pueden contener además otros ingredientes para optimizar la composición o para adaptarlas a aplicaciones específicas. Las cantidades óptimas de estos ingredientes pueden identificarse mediante experimentación rutinaria.

45 La composición adhesiva se puede aplicar al sustrato deseado mediante cualquier técnica conveniente. Se puede aplicar frío o se puede aplicar caliente si se desea. Se puede aplicar por extrusión o puede aplicarse mediante métodos mecánicos de aplicación tales como una pistola de calafateo, o pegándola sobre el sustrato. Generalmente, el adhesivo se aplica a uno o ambos sustratos. Los sustratos se ponen en contacto de tal forma que el adhesivo se sitúa entre los sustratos a unir entre sí. Después de la aplicación, la composición curable se cura manteniendo la composición adhesiva (en el caso de una composición de dos componentes obtenida después de mezclar los componentes) a 50 temperatura ambiente durante un período de tiempo apropiado, seguido opcionalmente de curado a temperatura elevada. Se consigue un curado completo cuando la fuerza cohesiva y/o la fuerza adhesiva ya no aumentan. De forma típica se obtiene un curado completo después de aproximadamente 7 días de condiciones de temperatura ambiente. En una realización alternativa, el curado se puede hacer a temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 °C. De forma típica, el calentamiento se realiza, dependiendo de la temperatura de curado, durante al menos 15 minutos, al menos 30 minutos, al menos 2 horas, al menos 8 horas o al menos 12 horas.

55 Las composiciones de adhesivo pueden usarse para complementar o eliminar completamente una soldadura o sujetador mecánico aplicando la composición adhesiva entre dos partes a unir y curar el adhesivo para formar una unión unida.

60 En las áreas de unión adhesiva, el adhesivo se puede aplicar como líquido, pasta y semisólido o sólido que puede licuarse tras el calentamiento, o el adhesivo puede aplicarse como un rociado. Se puede aplicar como un cordón continuo, en puntos intermedios, rayas, diagonales o cualquier otra forma geométrica que se ajuste para formar un enlace útil. Preferiblemente, la composición adhesiva está en forma líquida o en pasta. Las opciones de colocación del adhesivo pueden aumentarse mediante soldadura o sujeción mecánica. 65

Las composiciones de adhesivo no requieren un pretratamiento o el uso de una imprimación y, por lo tanto, proporcionan una ventaja ambiental y económica.

5 Las composiciones curables proporcionadas en el presente documento pueden utilizarse en el montaje de vehículos, tales como el montaje de vehículos acuáticos, aeronaves o vehículos a motor, tales como coches, motos o bicicletas. En particular, las composiciones curables pueden utilizarse como adhesivo para el montaje de componentes interiores de vehículos, tales como sillas, mesas y similares. Las composiciones también se pueden utilizar en la construcción del armazón de carrocería. Las composiciones también se pueden utilizar como adhesivos estructurales en arquitectura o como adhesivo estructural en electrodomésticos y aparatos industriales. Una utilización preferida de la composición está en el montaje de componentes de cocina, tales como, por ejemplo, cocinas a bordo, para vehículos como aviones, trenes y embarcaciones.

15 Un adhesivo estructural especialmente preferido proporcionado en el presente documento muestra (cuando está curado) un fallo principalmente cohesivo sobre sustratos metálicos o un fallo de sustrato en compuestos al evaluarse en métodos de ensayo de desprendimiento o cizallamiento como se describe a continuación. Con "fallo cohesivo" se entiende que las divisiones adhesivas y las porciones del adhesivo permanecen adheridas a cada una de las superficies unidas. Un enlace que falla cohesivamente se conoce como "robusto". Un "fallo de sustrato" significa que el adhesivo es más fuerte que el sustrato, haciendo que se divida el sustrato. Un modo de fallo en el que un adhesivo se elimina de forma limpia del sustrato se denomina como "modo de fallo adhesivo".

20 Los siguientes ejemplos y datos ilustran adicionalmente la invención, pero no pretenden limitar la invención de ninguna forma.

25 Materiales usados:

ANCAMIDE 910 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown/PA/Estados Unidos): agente de curado de poliamido amina
 ANCAMINE K54 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown/PA/Estados Unidos): Tris-2,4,6-dimetilaminometil-fenol
 AEROSIL 202 (Evonik Industries, Frankfurt, Alemania): sílice pirogénica hidrófoba.
 30 BYK-W 996 (BYK-Chemie GmbH, Alemania): solución de sólidos a 50 % de éster de ácido fosfórico, que tiene un valor de acidez de 71 mg de KOH/g en una mezcla 50/50 de acetato de 2-metoxi-1-metil etilo y petróleo
 BYK-W 9010 (BYK-Chemie GmbH, Alemania): éster de ácido fosfórico de sólidos a 100 % que tiene un valor de acidez de 129 mg de KOH/g
 Ca(NO₃)₂ x 4H₂O (VWR International GmbH, Darmstadt, Alemania): Nitrato cálcico-tetrahidrato
 EPODIL 757 (Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA/Estados Unidos): 1,4-Ciclohexandimetanoldiglicidiléter.
 35 EPON 828 (Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemania): resina epoxídica basada en diglicidiléter de bisfenol-A, PM <700 g/mol.
 Exolit RP 6500 (Clariant, Alemania): perlas de vidrio de fósforo rojo encapsulado (90-150 µm) (3M Company, Estados Unidos).
 Hycar 1300X16 (Lubrizol Advanced Materials Inc, Bruselas, Bélgica): caucho de butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN).
 Kane Ace® MX 153 (Kaneka, Bélgica): caucho de núcleo-carcasa a 33 % en resina epoxídica líquida no modificada basada en Bisfenol-A.
 Scotchlite K20 (3M, Alemania): burbujas de vidrio que tienen una densidad de 200 kg/m³ (0,2 g/cc) y una resistencia al aplastamiento isostática de 3,45 MPa (500 psi).
 45 SpaceRite S-11 (Almatis, Alemania): trihidróxido de aluminio de color blanco.
 TTD (BASF, Ludwigshafen, Alemania): 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecano-diamina.
 ZB-467 (Chemtura, Suiza): Retardante de llama de borato de cinc/supresor de humo
 Z-6040 silano (Dow Corning, Alemania): epoxi silano

50 Métodos de ensayo:

Tamaños de partícula:

55 Los tamaños de partícula pueden determinarse por microscopía electrónica y los tamaños de partícula promedio se expresan como promedios numéricos.

Resistencia cohesiva (Fuerza de cizallamiento de solapamiento):

60 La resistencia al cizallamiento de solapamiento se determinó según la norma DIN EN 2243-1 (2005) usando un aparato de ensayo de tracción a una velocidad de cruce de 10 mm/min. Se utilizó un tensiómetro Zwick/Roell Z050 con cámara térmica (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania). Los resultados de ensayo se informaron en MPa.

65 Para las mediciones, el adhesivo se aplicó en un extremo de una tira de ensayo usando una espátula seguido de solapamiento de los extremos de la tira tratada con el extremo de la tira no tratada. Los dos extremos se presionaron uno contra el otro formando una superposición de 10 mm.

El exceso de adhesivo se retiró entonces utilizando una espátula. Las tiras solapadas se sujetaron en los extremos adhesivos usando sujetapapeles de capacidad. El conjunto sujetado se curó a temperatura ambiente a la humedad ambiente durante 7 días antes de someterlo al ensayo de cizallamiento de solapamiento.

La resistencia cohesiva se midió en tiras reactivas de 100 x 25 x 1,6 mm de revestimiento de aluminio 2024 T3 (disponibles en Rocholl GmbH, Aglasterhausen, Alemania), grabadas con ácido cromo-sulfúrico (grabado durante 15 min a 70 °C, composición del baño: 27,5 p/p de H₂SO₄ (densidad 1,82), 7,5 p/p de Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O, 65,0 p/p de H₂O desalinizada, aditivos: 0,5 g/l de aluminio, 1,5 g/l de CuSO₄ · 5H₂O), acero fosfatado (obtenido en Thyssen Krupp AG, Langenfeld, Alemania) y un compuesto de resina epoxídica de fibra de vidrio (Glimberger Kunststofftechnik, Voesendorf, Austria).

Fuerza adhesiva (fuerza de desprendimiento del rodillo flotante):

La resistencia adhesiva se midió mediante el ensayo de desprendimiento de rodillo flotante según la norma DIN 2243-2 (2005) utilizando un aparato de ensayo de tracción Zwick/Roell Z050 con cámara térmica (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania) que opera a una velocidad de cruce de 140 mm/min. Los resultados de ensayo se indican en N/25 mm.

Las tiras de 250 x 25 x 1,6 mm y 300 x 25 x 0,5 mm de revestimiento de aluminio 2024 T3 (disponible en Rocholl GmbH, Aglasterhausen, Alemania) se limpiaron por inmersión en metil-etilcetona seguido de grabado FPL como se ha descrito anteriormente. Las tiras se enmascararon con una cinta de Teflon (cinta de PTFE 3M 5490) dejando un área en blanco de 200 mm x 25 mm para evitar el flujo del adhesivo sobre el área extendida durante el montaje de las tiras. Esto garantiza una línea de unión definida que da como resultado una grieta bien definida durante la medición. La composición adhesiva curable se aplicó sobre el área en blanco de la tira de 1,6 mm y sobre el área en blanco de la tira correspondiente de 0,5 mm usando una espátula. Las tiras se presionaron unas contra otras y el adhesivo residual se retiró con una espátula. El montaje se sujetó a ambos lados utilizando sujetapapeles de capacidad a lo largo de la longitud de la línea de unión. El adhesivo se dejó curar a temperatura ambiente a la humedad ambiente y durante 7 días antes del ensayo.

Preparación de composiciones de adhesivo de dos partes

Preparación de la Parte A:

Los agentes de curado de amina usados se calentaron a 80 °C. Se añadió Ancamine K54 y la mezcla se agitó durante 5 minutos más. Los ingredientes restantes (comparar la tabla a continuación) se añadieron a temperatura ambiente (23 °C) mientras se agitaba durante 1 minuto usando un mezclador de alta velocidad (mezclador de velocidad DAC 150 FVZ, Hauschild Engineering, Alemania) a 3000 rpm. Los ingredientes se añadieron en pequeñas cantidades para asegurarse de que todas las materias primas estaban homogéneamente dispersas.

Preparación de la Parte B:

La resina epoxídica y los agentes de endurecimiento se mezclaron a 23 °C con agitación durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se calentó a 80 °C y se mantuvo durante 90 minutos. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Los ingredientes restantes (comparar la tabla a continuación) se añadieron posteriormente y se homogeneizaron con un mezclador de alta velocidad (un mezclador de velocidad DAC 150 FVZ, Hauschild Engineering) agitando a 3000 rpm durante 1 minuto después de cada adición a 23 °C).

Mezcla de la Parte A y la Parte B:

La Parte A y la Parte B se cargaron en un cartucho (2/1) de 400 ml de MixPac. Se montó una boquilla de mezcla dinámica en el cartucho. Utilizando una pistola neumática, ambas partes se extruyeron aplicando una presión de 0,4 MPa (4 bares). Las composiciones se curaron entonces a 23 °C durante 7 días.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplo comparativo C-1

En los Ejemplos 1 y 2 y en el Ejemplo comparativo C-1 se prepararon composiciones curables mezclando la Parte A de la Tabla 1 con diferentes partes B de la Tabla 2. La parte B de los Ejemplos 1 y 2 comprendía éster de ácido fosfórico. La parte B del Ejemplo comparativo C-1 no contenía éster de ácido fosfórico, sino epoxisilano, conocido en la técnica como un promotor de la adhesión para compuestos epoxi. En todos los casos, las partes A y B se combinaron de manera que la relación en peso equivalente de A: B fue 1: 1. Las composiciones de adhesivo se ensayaron para determinar la resistencia cohesiva y adhesiva. Los resultados de ensayo se registran en la Tabla 3.

Tabla 1: Composición de la parte A

Ingredientes	% en peso
Hycar 1300 X 16	11,28
TTD	7,18
Ancamid 910	41,03
Ca(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	1,03
Ancamine K 54	9,23
Hidróxido de aluminio	25,64
Boratos de cinc	3,08
Aerosil R202	0,51
Scotchlite K 20	1,03
Total	100,00

Tabla 2: Composición de la parte B

5

Ingredientes (en % en peso)	B1	B2	C1-B
Kane MX 153	25,50	25,50	25,50
Epon 828	15,00	15,00	15,00
Exolit RP 6500	10,00	10,00	10,00
Epodil 757	15,00	15,00	15,00
Hidróxido de aluminio	28,20	28,20	28,20
Boratos de cinc	5,00	5,00	5,00
Perlas de vidrio (90-150 µm)	1,00	1,00	1,00
BYK-W 996	0,00	0,30	0,00
BYK-W 9010	0,30	0,00	0,00
Epoxi silano	0,00	0,00	0,30
Total	100,00	100,00	100,00

Tabla 3: Propiedades del adhesivo curado

Sustrato	Ensayo (1)	Ejemplo 1 (A + B1)	Ejemplo 2 (A + B2)	C-1 (A + C1-B)
Acero fosfatado (no reivindicado)	Resistencia al cizallamiento Modo de fallo	19 MPa Cohesivo	No ensayado	11 MPa adhesivo
Aluminio grabado (no reivindicado)	Resistencia al cizallamiento Modo de fallo	27 MPa Cohesivo	22 MPa Cohesivo	14 MPa Adhesivo
	Resistencia al desprendimiento Modo de fallo	140 N Cohesivo	122 N Cohesivo	50 N Adhesivo
Compuesto fenólico de fibra de vidrio	Resistencia al cizallamiento Modo de fallo	10 MPa Sustrato	8 MPa Sustrato	6 MPa Adhesivo

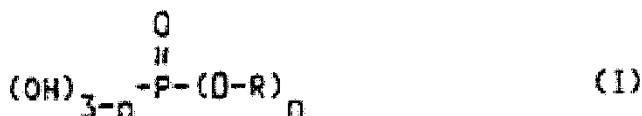
REIVINDICACIONES

1. Un método para unir un primer sustrato a un segundo sustrato que comprende

- 5 (i) añadir una composición de adhesivo epoxi curable a al menos una parte del primer sustrato
 (ii) aplicar el segundo sustrato al primer sustrato en una posición donde el primer sustrato contiene la composición curable
 10 (iii) someter la composición de adhesivo epoxi curable al curado,

en donde el primer y segundo sustrato se seleccionan independientemente entre sí a partir de un material compuesto a base de resina,
 en donde la composición de adhesivo epoxi curable comprende

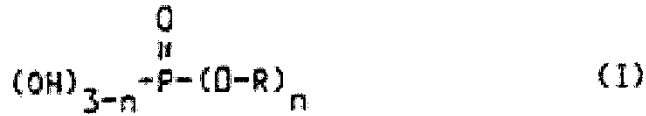
- 15 i. una resina epoxídica curable
 ii. un agente de curado de amina,
 iii. un agente de endurecimiento polimérico,
 iv. un material de carga y
 20 v. un éster de ácido fosfórico según la fórmula



en donde R representa un residuo alifático o aromático que contiene una o más unidades de éster de ácido carboxílico y/o una o más unidades de uretano y que además contiene al menos un grupo éter y n representa un número entero de 1 o 2.

- 25 2. El método según la reivindicación 1, en donde el grupo R del éster de ácido fosfórico tiene un peso molecular entre 200 y 10.000.
- 30 3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina epoxídica curable comprende una o más unidades de éter glicidílico aromático.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina epoxídica tiene un peso molecular de 150 a 4000 g/mol.
- 35 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina epoxídica tiene una funcionalidad de 1 a 3,8.
- 40 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carga comprende partículas de vidrio.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de curado de amina comprende una poliamido amina.
- 45 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de endurecimiento polimérico comprende un polímero de núcleo-carcasa.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de adhesivo epoxi curable comprende un polímero líquido que comprende unidades de repetición derivadas de butadieno.
- 50 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un sistema ignífugo que incluye una mezcla de:
- 55 (a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metales alcalinotérreos e hidróxidos del grupo del aluminio, y
 (b) al menos un material que contiene fósforo.
- 60 11. El método según la reivindicación 1, en donde la composición de adhesivo epoxi curable se aplica directamente a la superficie o a la primera o la segunda superficie o se aplica directamente a la primera y la segunda superficie.

12. El método según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde el curado se realiza a temperatura ambiente.
- 5 13. Un artículo que comprende un primer sustrato, un segundo sustrato y una composición entre el primer y el segundo sustrato uniendo el primer sustrato al segundo sustrato, comprendiendo dicha composición el producto de reacción de una reacción de curado de la composición de adhesivo epoxi curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y en donde el primer y segundo sustratos se seleccionan independientemente entre sí a partir de un material compuesto a base de resina.
- 10 14. Uso de un éster de ácido fosfórico según la fórmula.



- 15 en donde R representa un grupo alifático, cicloalifático y/o aromático, que tiene al menos un átomo de oxígeno de éter y al menos un éster de ácido carboxílico y/o al menos un grupo uretano y n es un número entero de 1 o 2, como un agente promotor de la adhesión para unir sustratos con composiciones de adhesivo epoxi curables en donde los sustratos se seleccionan de materiales compuestos a base de resina.