

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 010**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/54 (2006.01)

C08G 59/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2010 PCT/US2010/023597**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.08.2010 WO10091395**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2010 E 10704673 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2393863**

54 Título: **Composiciones líquidas de calzo en dos partes**

30 Prioridad:

09.02.2009 US 151076 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

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 2 644 010 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 líquidas de calzo en dos partes

5 Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional US-61/151076, presentada el 9 de febrero de 2009.

10 Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a composiciones curativas y composiciones en dos partes que comprenden partes de resina curativa y epoxídica, que pueden ser útiles en aplicaciones de calzo líquido, así como a los métodos para su uso.

15 Antecedentes de la descripción

Los calzos se utilizan en muchos aspectos de las operaciones de ensamblaje para colocar y llenar los espacios entre las piezas ensambladas. La necesidad de calzo es especialmente importante en las operaciones de ensamblaje de la industria aeroespacial, debido a los estrictos requisitos de tolerancia y la necesidad de eliminar huecos en las interfaces. Los calzos utilizados generalmente en las operaciones de ensamblaje se clasifican en tres categorías. Los calzos sólidos, en algunos casos, se fabrican del mismo material que las piezas de la interfase. Los calzos estratificados desprendibles pueden estar hechos de capas de aluminio que se pueden retirar una por una hasta que se logra un buen ajuste. Los materiales de calzo líquido pueden ser útiles para rellenar interfaces irregulares o cónicas. Los materiales de calzo líquido se utilizan normalmente para rellenar huecos no superiores a 0,7 mm de anchura.

US-A-5567748 describe resinas terminadas en amina compatibles con agua útiles para curar resinas epoxídicas.

Sumario de la descripción

30 La presente descripción proporciona composiciones epoxídicas, composiciones curativas, y composiciones en dos partes que comprenden las presentes composiciones epoxídicas y curativas, que pueden ser útiles en aplicaciones de calzo líquido y a los métodos para su uso.

35 En resumen, la presente descripción proporciona una sustancia epoxídica curativa que comprende al menos una poliamina cicloalifática curativa y al menos un segundo compuesto curativo seleccionado que comprende un aducto de un exceso de 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina o 4,7-dioxadecano-1,10-diamina con una resina epoxídica en donde el exceso es superior a 200 % e inferior a 800 %.

40 En algunas realizaciones, la sustancia curativa epoxídica comprende de forma adicional al menos un acelerador de nitrato de calcio. En algunas realizaciones, la sustancia curativa epoxídica no comprende material en forma de partículas metálicas.

45 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para rellenar un hueco que comprende las etapas de: a) mezclar un componente epoxídico que comprende una resina epoxídica con una sustancia curativa epoxídica según la presente descripción para fabricar una mezcla; b) rellenar el hueco con la mezcla; y c) dejar que la mezcla cure. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende de forma adicional un modificador de impacto de tipo núcleo-envoltura. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende tetraglicidil meta-xilenodiamina, especialmente cuando la sustancia curativa epoxídica es una poliamidoamina alifática. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende una resina epoxídica de novolac, especialmente cuando la sustancia curativa epoxídica es una aducto de un exceso de una poliéterdiamina no ramificada con una resina epoxídica.

55 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición obtenida mezclando y dejando curar: a) un componente epoxídico que comprende una resina epoxídica y b) una sustancia curativa epoxídica según con la presente descripción. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende de forma adicional un modificador de impacto de tipo núcleo-envoltura. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende tetraglicidil meta-xilenodiamina, especialmente cuando la sustancia curativa epoxídica es una poliamidoamina alifática. En algunas realizaciones, el componente epoxídico comprende una resina epoxídica de novolac, especialmente cuando la sustancia curativa epoxídica es una aducto de un exceso de una poliéterdiamina no ramificada con una resina epoxídica.

60 Descripción detallada

65 La presente descripción proporciona composiciones epoxídicas, composiciones curativas, y composiciones en dos partes que comprenden las presentes composiciones epoxídicas y curativas, que pueden ser útiles en aplicaciones de calzo líquido. La presente descripción proporciona de forma adicional composiciones que se pueden obtener mezclando las dos partes de las composiciones en dos partes descritas.

Se pueden usar cualesquiera composiciones epoxídicas adecuadas en las composiciones en dos partes de la presente descripción. De forma típica, se usa una resina polifuncional que tiene tres o más grupos epoxídicos por molécula. En algunas realizaciones, se utiliza una resina epoxídica de novolac. En algunas realizaciones, se puede utilizar una resina epoxídica basada en meta-xilendiamina tal como ERISYS GA 240. La composición epoxídica puede comprender de forma adicional aditivos que pueden incluir modificadores de impacto, cargas, modificadores de la reología y/o pigmentos.

La composición curativa comprende al menos una poliamina cicloalifática. La composición curativa comprende al menos un aducto de un exceso de una poliéterdiamina ramificada con una sustancia epoxídica

La polieterdiamina no ramificada puede ser 4,7,10-trioxa tridecano-1,13-diamina (TTD).
o 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, comercializado por Jeffamine® EDR 176.

. La composición curativa puede comprender de forma adicional nitratos de calcio como aceleradores, según se describe en la solicitud publicada PCT WO2008/089410.

. La composición curativa puede comprender de forma adicional aditivos que pueden incluir modificadores de impacto, cargas, modificadores de la reología y/o pigmentos. Sin embargo, la composición curativa según la presente descripción no comprende de forma típica carga o aditivos de material en forma de partículas metálicas. La composición curativa según la presente descripción no comprende de forma típica carga o aditivos de material en forma de partículas de aluminio o aleación de aluminio. La composición curativa según la presente descripción no comprende de forma típica carga o aditivos de material en forma de partículas de hierro, acero o aleación de hierro. La composición curativa según la presente descripción no comprende de forma típica carga o aditivos de material en forma de partículas de cobre o aleación de cobre.

En muchas realizaciones, las composiciones de calzo líquido curarán totalmente a temperatura ambiente en un plazo de veinticuatro a cuarenta y ocho horas y se pueden lijar o taladrar a las cuatro horas de la aplicación. En muchas realizaciones, las composiciones de calzo líquido tendrán un tiempo de fraguado (tiempo para colocar y ajustar) de aproximadamente 3 horas, y se pueden curar a velocidad acelerada con aplicación de calor suave, curando normalmente en menos de 30 minutos a 70 °C.

En muchas realizaciones, las composiciones de calzo líquido demostrarán características anteriores al curado que incluyen una combinación de baja viscosidad que puede ser adecuada para la inyección o aplicación mediante jeringa junto con un bajo grado de pandeo o fluencia tras la aplicación.

En muchas realizaciones, las composiciones de calzo líquido demostrarán características después del curado que incluyen: buena resistencia a la compresión sin fragilidad, propiedades de resistencia razonables a temperaturas altas y bajas (de -55 a 120 °C), y la resistencia a la mayoría de disolventes, aceites, fluidos hidráulicos, y similares. En muchas realizaciones, las presentes composiciones demostrarán una Tg después del curado superior a 120 °C, de forma más típica, superior a 140 °C, de forma más típica, superior a 160 °C, y de forma más típica superior a 180 °C. En muchas realizaciones, las composiciones de calzo líquido deben cumplir los requisitos de la norma 10-07-001 de Airbus AIMS.

Los objetos y ventajas de la presente memoria se ilustran adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos citados en dichos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deberán tomarse como una limitación indebida de la presente invención.

Ejemplos

Salvo que se indique lo contrario, todos los reactivos estuvieron o están disponibles en Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, o pueden sintetizarse mediante métodos conocidos.

Composiciones de resina epoxídica

Las composiciones de resina epoxídica presentadas en la Tabla I se prepararon realizando la mezcla en un pequeño mezclador de laboratorio. La fabricación de la formulación B4 se realizó en un 21 doppel Z lab mogul. La resina Novolac se introdujo en el mogul y se combinó con el Kane Ace 156. Después de aproximadamente 30 minutos de mezclado, se añadió Aerosil seguido por la adición de dióxido de titanio en polvo. El conjunto se mezcló a continuación durante al menos 40 min al vacío. El resultado fue una pasta blanca homogénea.

Tabla I

Componente	Descripción química	Rol nominal	Formulación (% en peso de componentes)			
			B1	B2	B3	B4
ERISYS GA 240	resina epoxídica tetrafuncionalizada basada	Resina base	38	0	0	0

	en meta-xilenodiamina					
Epon 828	Epoxi Bisfenol A	Resina base	0	38	0	0
E-8250	Resina epoxídica de novolac	Resina base	0	0	38	0
D.E.N. 431	Resina epoxídica de novolac	Resina base	0	0	0	30
Kane Ace 156	Núcleo de p-butadienco con envoltura de resina DGEBA	Modificador de impacto	20	20	20	38
Paraloid	Resina de núcleo-envoltura basada en caucho de butadieno	modificador de impacto	5	5	5	0
Kronos	Dióxido de titanio	Carga	32	32	32	30
Aerosil	Sílice de pirólisis tratada	Modificador de la reología	5	5	5	2
TOTAL			100	100	100	100

Composiciones curativas

5 Las composiciones curativas presentadas en la Tabla II se prepararon realizando la mezcla en un pequeño mezclador de laboratorio. La fabricación de las formulaciones A1 y A2 se realizó en el mismo mogul descrito para la parte B4. La primera etapa fue la introducción de Ancamine 2167 y nitrato de calcio. Estos se calentaron a 80 °C y se mezclaron durante de 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente (TA), se añadió Aerosil y se mezcló hasta homogeneidad. Después de esto, se introdujo el aducto de TTD y Epikote 828 y se mezcló a TA durante aproximadamente 30 min. Después de esto, se incorporaron Minsil y negro de carbón y se mezclaron al vacío durante 1 hora. El aducto de TTD y Epikote 828 se fabricó mediante reacción entre 180 partes de TTD con 60 partes de Epikote 828. Los dos componentes se mezclaron a TA durante 1 h y a continuación se calentaron hasta 80 °C. La temperatura se mantuvo durante una hora para completar la reacción de prepolimerización.

15 *Tabla II*

Nota: las formulaciones que contienen el curativo A0 o A1 no forman parte de la presente invención

Componente	Descripción química	Rol nominal	Formulación (% en peso de componentes)		
			A0	A1	A2
Ancamine 2167	Poliamina cicloalifática	Curativo 1	40	40	35
MC 273	Poliamidoamina alifática	Curativo 2	15	15	0
Aducto de TTD y Epikote 828	4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina y resina epoxídica	Curativo 2	0	0	20
Nitrato de calcio	Nitrato de calcio	Acelerador	0	2	2
Aerosil	Sílice de pirólisis tratada	Reología	5	5	5
Minsil SF 20	Partículas de sílice (Amorfas)	Carga	40	37,9	37,9
Negro de carbón		Pigmento	0	0,1	0,1
Total			100	100	100

Combinaciones resina/curativo

20 La presente descripción contempla cualquier combinación de las partes B y A, incluidas B1/A0, B1/A1, B1/A2, B2/A0, B2/A1, B2/A2, B3/A0, B3/A1, B3/A2, B4/A0, B4/A1 y B4/A2. Las siguientes combinaciones de partes B y A se prepararon en una proporción de dos partes en volumen de B por una parte en volumen de A: B1/A0, B2/A0, B3/A0, B4/A1 y B4/A2. La viscosidad mixta de las formulaciones B4/A1 y B4/A2 se midió para que sea inferior a 600 Pascales (Pa), medidas en un instrumento Haake RheoWin.

Resultados - Tiempo de curado

30 El tiempo de fraguado de las formulaciones B1/A0, B2/A0 y B3/A0 se determinó mediante una medición DSC (grado de curado). La tabla III recoge el potencial de curado en función del tiempo tras el mezclado para estas tres combinaciones.

Tabla III

	B1/A0	B2/A0	B3/A0
Potencial de curado (total)	100 %	100 %	100 %
3 h después del mezclado	90 %	70 %	73 %
3 h después del mezclado + 30 min a 70 °C	35 %	28 %	33 %

5 Se observó que el tiempo de fraguado de B4/A1 era aproximadamente de 120 min. Se observó que el tiempo de fraguado de B4/A2 era aproximadamente de 90 min.

Resultados – Ensayos mecánicos

10 Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo según la norma 10-07-001 de Airbus AIMS. Los resultados se describen en las Tablas IV, V y VI.

Tabla IV: Cizalladura en superficie solapada (MPa) en sustratos de aluminio

	Mínima	B1/A0	B2/A0	B3/A0	B4/A1	B4/A2
RT	21	23	24	21	18	24
-55 °C	18	18,5	21	19	12	27
80 °C	19	22	18	16,5	11	21
120 °C	8,5	14	5	7,7	8	16

15 Tabla V: Carga de despegado

	Mínima	B1/A0	B2/A0	B3/A0	B4/A1	B4/A2
23 °C	50	80	100	95	60	100
-55 °C	20	45	119	54	15	120
120 °C	10	33	15	8	23	35

Tabla VI: Resistencia a la compresión

	Mínima	B1/A0	B2/A0	B3/A0	B4/A1	B4/A2
RT	55	100	65	70	100	95
-55 °C	150	170	94	132	175	160
80 °C	37	75	32	40,5	24	52
120 °C	28	35	12	17	17	34

20 Las formulaciones B1/A0 y B4/A2 mostraron las mejores características mecánicas. Se realizó una caracterización adicional para la formulación B4/A2, incluida la resistencia a fluidos y ensayos de envejecimiento, notificados en las Tablas VII, VIII y IX.

25 Tabla VII: Resistencia a la cizalladura en superficie solapada para B4/A2 (MPa)

Condición	Duración	Temp. del ensayo °C	Mín.	Resultados
Metil etil cetona (MEK)	1 h	120	8	10
Calor seco 120 °C	7 días	120	8,5	18
Agua a 70 °C	7 días	120	7	10
Mezcla Skydrol/H2O	1000 h	120	7,5	9
Skydrol 1000 h	1000 h	120	8	13

Tabla VIII: Carga de despegado para B4/A2 (N)

Condición	Duración	Temp. del ensayo °C	Mín.	Resultados
Calor seco 120 °C	7 días	23	50	107

30 Tabla IX: Resistencia a la compresión para B4/A2 (MPa)

Condición	Duración	Temp. del ensayo °C	Mín.	Resultados
85 % H.R. y 70 °C	1000 h	23	55	93

ES 2 644 010 T3

85 % H.R. y 70 °C	1000 h	- 55	150	160
85 % H.R. y 70 °C	1000 h	120	18	24

se debería entender que la presente invención no ha de estar indebidamente limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una sustancia epoxídica curativa que comprende al menos una poliamina cicloalifática curativa y al menos un segundo compuesto curativo que comprende un aducto de un exceso de 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina o 4,7-dioxadecano-1,10-diamina con una resina epoxídica, en donde el exceso es superior a 200 % e inferior a 800 %.
- 10 2. La sustancia curativa epoxídica según la reivindicación 1 en donde la sustancia curativa epoxídica comprende de manera adicional al menos un acelerador de nitrato de calcio.
3. La sustancia curativa epoxídica según la reivindicación 1 o 2 en donde la sustancia curativa epoxídica no comprende material en forma de partículas metálicas.
- 15 4. Un método para rellenar un hueco que comprende las etapas de:
 - a) mezclar un componente epoxídico que comprende una resina epoxídica con una sustancia curativa epoxídica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para fabricar una mezcla;
 - b) rellenar el hueco con la mezcla; y
 - 20 c) dejar que la mezcla cure.
5. El método según la reivindicación 4 en donde el componente, epoxídico comprende de manera adicional un modificador de impacto de núcleo-envoltura.
- 25 6. La composición obtenida mezclando y dejando curar: a) un componente epoxídico que comprende una resina epoxídica y b) una sustancia curativa epoxídica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
7. La composición según la reivindicación 6 en donde el componente epoxídico comprende tetraglicidil meta-xilenodiamina.
- 30 8. La composición según la reivindicación 6 en donde el componente epoxídico comprende una resina epoxídica de novolac.
9. La composición según la reivindicación 6 en donde el componente epoxídico comprende de manera adicional un modificador de impacto de núcleo-envoltura.