



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 662 646

(51) Int. CI.:

C09J 155/02 (2006.01) C09J 155/04 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01) C09J 151/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 08.06.2009 E 09162186 (2)
 - (54) Título: Composiciones adhesivas epóxicas estructurales de dos partes, altamente reforzadas, de nueva generación
 - (³⁰) Prioridad:

12.06.2008 US 60850 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 09.04.2018

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:

(73) Titular/es:

10.01.2018

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%) Henkelstrasse 67 40589 Düsseldorf, DE

EP 2135909

(72) Inventor/es:

MALONE, RICHARD

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Composiciones adhesivas epóxicas estructurales de dos partes, altamente reforzadas, de nueva generación

5 Esta invención se refiere a composiciones epóxicas de dos partes, que son útiles como adhesivos, más particularmente, a composiciones adhesivas epóxicas de dos partes que tienen una tenacidad mejorada.

Los adhesivos estructurales son útiles para pegar materiales entre sí, que se someten a tensión conjunta, por ejemplo, metal con metal, metal, plástico, plástico con plástico, etc. El uso de adhesivos estructurales puede eliminar o reducir la necesidad y el costo de métodos de unión mecánica, tales como tornillos pasadores, remaches o soldadura. Los adhesivos estructurales pueden distribuir tensiones de carga sobre grandes áreas de la estructura pegada antes que concentrar tensiones en unas pocas uniones mecánicamente sujetadas en esa estructura. Los adhesivos estructurales también sellan el área pegada, lo cual disminuye la penetración de agua, tierra o ruido a través de la estructura pegada.

Las uniones estructurales pueden fallar en un modo de fallo adhesivo, un modo de fallo cohesivo o un modo de fallo adhesivo/cohesivo. Fallo adhesivo es un fallo del pegado adhesivo en la interfase del adhesivo y el sustrato, lo cual deja el sustrato libre de adhesivo. El fallo cohesivo es un fallo dentro del adhesivo, que deja al adhesivo pegado al sustrato. También es posible tener un modo de fallo mixto con elementos tanto de fallo adhesivo como de fallo cohesivo. En aplicaciones estructurales, se prefiere un modo de fallo cohesivo ya que este modo de fallo proporciona de manera predecible la unión con la máxima fuerza posible.

En términos generales, resistencia es la capacidad de absorber energía y experimentar un gran fraguado permanente sin ruptura. Ciertos sistemas adhesivos poseen suficiente fuerza, pero carecen de resistencia suficiente para algunas aplicaciones estructurales. Por ejemplo, cuando curan, las resinas epóxicas forman una red vidriosa versátil, la cual tiene buena solidez, excelente resistencia a la corrosión y a los solventes, buena adhesión, razonablemente altas temperaturas de transición vítrea (Tg) y propiedades eléctricas adecuadas. Desafortunadamente, la mala resistencia de algunas composiciones resinosas epóxicas curadas les permite fracturarse bajo tensión, lo cual limita su utilidad en algunas aplicaciones estructurales. Sin embargo, un mejoramiento de la tenacidad de la composición a base de epoxi puede dar lugar a una pérdida de fuerza para esa composición. Además, muchas composiciones a base de epoxi, incluidas aquellas modificadas para tenacidad incrementada, tienen un modo de fallo adhesivo menos deseable.

Existe una necesidad de composiciones adhesivas de dos partes que comprenden un componente de resina epóxica que supera los niveles presentes de fuerza y tenacidad. También sería deseable desarrollar composiciones adhesivas de dos partes que comprenden un componente de resina epóxica que normalmente proporcionan un modo de fallo mejorado al usarlas.

La presente divulgación proporciona, hablando en términos amplios, composiciones curables de dos partes que comprenden una mezcla de una primera parte de resina, una segunda parte de agente de curado, una combinación de diferentes tipos de modificadores de impacto en forma de partículas y un endurecedo que no está en forma de partículas. La composición puede contner opcionalmente otros materiales, for ejemplo, uno o más anti-oxidantes, un diluyente, una resina epóxica modificada con quelato, un modificador de impacto auxiliar/agente de tenacidad, un material de relleno, un modificador de reología, un promotor de adhesión u otros adyuvantes. Los modificadores de impacto en forma de partículas, el endurecedor que no está en forma de partículas y los componentes opcionales pueden formularse para obtener una o las dos partes: la de la resina y la del agente de curado, según sea deseable.

Las dos partes se almacenan por separado y se mezclan de manera homogénea en proporciones predefinidas para formar la composición curable brevemente antes de usar. El curado de la composición comienza cuando las partes se mezclan y se procede a temperatura ambiente puesto que la composición mezclada tiene una vida de trabajo relativamente corta y esencialmente no tiene estabilidad durante el almacenamiento.

En formas ventajosas de realización, la composición mezclada y curada proporciona un vínculo fuerte que tiene modo de fallo cohesivo o adhesivo/cohesivo mejorado, mientras que exhibe simultáneamente una tenacidad al impacto mejorada y/o resistencia al impacto mejorada al compararse con las composiciones epóxicas convencionales de dos partes.

Los materiales divulgados incluyen todos y cada uno de los isómeros y estereoisómeros. En términos generales, las composiciones divulgadas pueden formularse de manera alternada para comprender, consistir en, esencialmente consistir en, cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante o especie apropiados, divulgados en el presente documento. Adicionalmente, o de manera alternativa, las composiciones divulgadas pueden formularse de tal manera que estén desprovistas, o sustancialmente libres, de cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante o especie usados en las composiciones de la técnica anterior o que no sean necesarios de otra manera para el logro de la función divulgada.

65

50

55

60

10

15

20

25

30

Cuando se usa la palabra "aproximadamente" en el presente documento, esto significa que la cantidad o la condición que modifica puede variar un poco más allá de la cantidad enunciada, en tanto se realice la función de la divulgación. El experto en la materia entiende que raras veces puede explorarse completamente el alcance de cualquier área y espera que el resultado divulgado pueda extenderse, al menos en cierto modo, más allá de uno o más de los límites divulgados. Más tarde, teniendo el beneficio de esta divulgación y entendiendo el concepto y las formas de realización divulgados en el presente documento, una persona medianamente versado en la materia, sin esfuerzo inventivo, puede explorar más allá de los límites cuidados y, cuando se encuentre que las formas de realización no tienen características inesperadas, esas formas de realización se encuentran dentro del significado del término aproximadamente, tal como se usa en el presente documento.

10

15

45

60

65

La composición curable de dos partes, que se divulga, comprende una mezcla de una parte que contiene resina epóxica, una parte que contiene agente de curado, una combinación de diferentes tipos de modificadores de impacto en forma de partículas y un endurecedor de material que no está en forma de partículas. La composición puede contener opcionalmente otros materiales, por ejemplo, uno o más de un antioxidante, un diluyente, una resina epóxica modificada con quelato, un modificador de impacto auxiliar/un agente de tenacidad, un material de relleno, un modificador de reología, un promotor de adhesión u otros adyuvantes. Los modificadores de impacto en forma de partículas, los endurecedores de materiales que no están en forma de partículas y los componentes opcionales pueden formularse para obtener ya sea una o ambas partes de resina o de agente de curado, según sea deseable.

La parte que contiene agente de curado pueden ser al menos una amina alifática capaz de curar la parte de resina a aproximadamente la temperatura ambiente en un tiempo corto para proporcionar propiedades físicas sustanciales. En una forma de realización, la parte de agente de curado comprende al menos una amina alifática capaz de curar la parte de resina aproximadamente a la temperatura ambiente y una resina de poliamida reactiva.

25 En una forma de realización, la composición curable comprende una parte de resina, una parte separada de agente de curado, al menos dos tipos diferentes de partículas de núcleo-carcasa y un modificador de impacto auxiliar/agente de tenacidad. La parte de resina puede comprender resina epóxica y opcionalmente uno o más componentes que incluyen un epóxido u otro grupo reactivo tal como modificadores de impacto/agentes de tenacidad auxiliares y diluyentes reactivos; y materiales no reactivos tales como partículas de núcleo-carcasa, 30 diluyentes no reactivos, promotores de adhesión, materiales de relleno y otros adyuvantes. La parte de agente de curado puede comprender compuestos endurecedores y opcionalmente uno o más componentes que incluyen grupos amino tales como los modificadores de impacto/agentes de tenacidad auxiliares; y materiales no reactivos tales como partículas de núcleo-carcasa, diluyentes no reactivos, promotores de adhesión, materiales de relleno y otros adyuvantes. La composición de la parte de resina y de la parte de agente de curado se verá influenciada por 35 factores tales como el uso destinado de la composición mezclada curable; el procedimiento de mezcla destinado; el procedimiento de aplicación destinado y la viscosidad deseada de la parte de resina y de la parte de agente de curado.

En una forma de realización, la parte de resina es una mezcla homogénea que comprende al menos una resina epóxica aromática, una combinación de al menos dos tipos diferentes de partículas de núcleo-carcasa y un epóxido que contiene endurecedor auxiliar.

En una forma de realización, la parte de resina es una mezcla homogénea que comprende al menos una resina epóxica aromática; un primer tipo de partículas de caucho de núcleo-carcasa; un segundo tipo de partículas de núcleo-carcasa a base de acrilato o metacrilato; y un epóxido que contienen modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares. En una variación ventajosa, el modificador de impacto/agentes de tenacidad auxiliares comprenden un prepolímero a base de epoxi que se obtiene haciendo reaccionar una o más resinas epóxicas con uno o más poliéteres terminados con amina.

En una forma de realización, la parte de resina es una mezcla homogénea que comprende al menos una resina epóxica aromática; un primer tipo de partículas de caucho de núcleo-carcasa; un segundo tipo de partículas de núcleo-carcasa a base de acrilato o metacrilato; un tercer tipo de partículas de núcleo-carcasa de metacrilato-butadieno-estireno; y un modificador de impacto/un agente de tenacidad auxiliares que contienen epóxido. En una variación ventajosa, el modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares comprenden un prepolímero a base de epoxi que se obtienen haciendo reaccionar una o varias resinas epóxicas con uno o varios poliéteres terminados con amina.

Las dos partes se almacenan por separado y se mezclan en proporciones definidas previamente para formar una composición adhesiva brevemente antes de usar. Tal como se usa en el presente documento, una composición de dos partes comienza reaccionar después de mezclar la parte de resina y la parte de agente de curado y la mezcla puede gelificarse a aproximadamente a temperatura ambiente y en un tiempo corto, por ejemplo, aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 240 minutos y curado subsiguiente, por ejemplo, en aproximadamente 24 horas para proporcionar propiedades físicas sustanciales. Debido a que la composición de dos partes comienza a gelificarse ya curar a temperatura ambiente después de mezclar la parte de resina y la parte de agente de curado, la mezcla no tendrá sustancialmente vida de almacenamiento más allá del tiempo de curado. La temperatura ambiente típicamente cae dentro del intervalo de alrededor de 20 °C (68 °F) a alrededor de 25°C (77 °F). Normalmente una

composición de dos partes no incluye un endurecedor latente como componente de curado principal. Una composición de dos partes no requiere calor para iniciar una reacción de curado, aunque opcionalmente puede usarse para acelerar una reacción existente de curado o para "empujar" una reacción de curado existente hacia la terminación. Una composición de dos partes se distingue de y no abarca una composición de una sola parte. Una composición de una sola parte es una mezcla de una parte de resina y un endurecedor latente. La composición de una sola parte es estable, por ejemplo, no se gelifica ni cura, a aproximadamente la temperatura ambiente por largos períodos de tiempo y requiere temperaturas elevadas para activar el agente de curado latente y, de esta manera, para iniciar una reacción entre la parte de resina y el endurecedor. El endurecedor latente de una composición de una sola parte no puede iniciar una reacción útil para curar la composición de una sola parte a aproximadamente la temperatura ambiente en un tiempo corto para proporcionar propiedades físicas sustanciales. La composición de dos partes puede usarse en aplicaciones donde las composiciones de una parte no pueden usarse debido a que no es posible ni deseable el curado calentado.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En general, una gran cantidad de poliepóxidos que tienen al menos aproximadamente dos grupos epoxi por molécula son adecuados para usar en la parte de resina. Los poliepóxidos pueden ser compuestos poliepoxídicos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxido se adecuados incluyen los éteres de poliglicidilo que se preparan mediante reacción de epiclorohidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Polifenoles adecuados son, por lo tanto, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, and 1,5-hidroxinaftaleno. Otros polifenoles adecuados como la base para éteres de poliglicidilo son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o acetaldehído del tipo de resina novolac. Otros poliepóxidos que son adecuados en principio son los éteres de poliglicidilo de polialcoholes o diaminas. Tales éteres de poliglicidilo se derivan de polialcoholes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano. Otros poliepóxidos son ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, productos de reacción de glicidol o epiclorohidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o un ácido graso dimérico. Otros epóxidos se derivan de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos insaturados olefínicamente o de aceites y grasas naturales.

Una resina epóxica líquida adecuada se deriva de la reacción de bisfenol A o bisfenol F y epiclorohidrina. Estas resinas epóxicas son líquidas a temperatura ambiente y por lo general tienen pesos equivalentes de epoxi desde aproximadamente 150 a aproximadamente 480. Las resinas epóxicas que son sólidas a temperatura ambiente también pueden usarse o como alternativa y asimismo pueden obtenerse de polifenoles y epiclorohidrina; se da preferencia particular aquellas a base de bisfenol A o bisfenol F que tienen un punto de fusión desde 45°C a 130°C, preferiblemente desde 50°C a 80°C. Difieren de las resinas epóxicas líquida sustancialmente por el tamaño molecular más alto de las mismas, como resultado de lo cual se vuelven sólidas a temperatura ambiente. Las resinas epóxicas sólidas generalmente tienen un peso equivalente de epóxido de ≥ 400. Las resinas epóxicas útiles en este contexto pueden encontrarse en estado sólido, semisólido o líquido. Las resinas epóxicas líquidas pueden usarse para proporcionar composiciones líquidas de dos partes que son ventajosas por la facilidad del uso. Normalmente, la composición mezclada de dos partes puede contener desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 75% en peso de la composición mezclada de dos partes, ventajosamente alrededor de 30% a alrededor de 70% en peso de la composición mezclada de dos partes y de manera deseable alrededor de 45% a alrededor de 65% en peso de la composición mezclada de dos partes de la resina epóxica.

La parte de agente de curado puede comprender compuestos endurecedores que inician una reacción de curado con la parte de resina a aproximadamente la temperatura ambiente. El compuesto endurecedor puede funcionar de una manera catalítica o, en formas preferidas de realización, participar directamente en el proceso de curado mediante reacción con uno o más componentes de la parte que contiene resina. Compuestos endurecedores útiles para curar la parte de resina a aproximadamente la temperatura ambiente incluyen una o más aminas alifáticas, aminas ciclo alifáticas modificadas, polieteraminas, poliamidas, amidoaminas, aminas aromáticas y/o mezclas de las mismas. En teoría también pueden usarse acrilaminas o alquilaminas terciarias, catalíticamente activas, tales como bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. También pueden usarse diversos derivados de imidazol, preferiblemente derivados sólidos de imidazol, como acelerantes catalíticamente activos. Ejemplos que pueden mencionarse son 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, bencimidazol y N-alquil(de C₁ a C₁₂)imidazoles o N-arilimidazoles.

La cantidad de compuesto endurecedor utilizado dependerá de una cantidad de factores que incluyen si el agente de curado actúa como un catalizador o participa directamente en el reticulado de la composición, la concentración de grupos epoxídicos y otros grupos reactivos en la composición, la velocidad deseada de curado, la temperatura, etcétera. Normalmente, la composición mezclada de dos partes comprende alrededor de 3% en peso a alrededor de 60% en peso del compuesto endurecedor.

Se ha encontrado conveniente combinar la parte de resina y la parte de agente de curado a una proporción volumétrica específica, por ejemplo, 4 ml de parte de resina por cada 1 ml de parte de agente de curado. También pueden usarse otras proporciones convenientes, por ejemplo 2 ml de parte de resina por cada 1 ml de parte de

agente de curado o 1 ml de parte de resina por cada 1 ml de parte de agente de curado. La parte del agente de curado puede comprender materiales de relleno, diluyentes u otros componentes para obtener una porción volumétrica de agente de curado que contiene una cantidad deseable de compuesto endurecedor.

- La composición puede comprender una combinación de diferentes tipos de partículas que tienen una estructura de núcleo-carcasa, por ejemplo, una partícula que tiene un núcleo compuesto por un primer material rodeado por una carcasa compuesta por un segundo material, en cuyo caso el primero y el segundo de los materiales son normalmente diferentes. La partícula de núcleo-carcasa puede tener un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o gomosas (es decir, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 0 °C, por ejemplo, ventajosamente menos de aproximadamente -30°C) rodeado por una carcasa compuesta de un material no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a temperatura ambiente, por ejemplo, de más de aproximadamente 50 °C).
- El núcleo puede formarse de manera predominante a partir de materias primas de polibutadieno, poliacrilato, poliestireno, mezclas de polibutadieno/estireno, mezclas de polibutadieno/acrilonitrilo, polioles y/o polisiloxanos y cualquier otro monómero que de una temperatura de transición vítrea más baja. Por ejemplo, el núcleo puede estar compuesto por un homopolímero o copolímero de dieno (por ejemplo, un homopolímero de butadieno o isopreno; un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilatos, o similares) o un polímero de acrilato o metacrilato. Otros polímeros gomosos también pueden ser adecuadamente usados para el núcleo, incluyendo elastómero de polibutilacrilato o polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, particularmente polidimetilsiloxano reticulado).
- La carcasa puede formarse de manera predominante a partir de materias primas de polimetilmetacrilato, poliestireno o poli(cloruro de vinilo) u otros monómeros cualesquiera queden una temperatura de transición vítrea más alta. Un ejemplo, la carcasa puede estar compuesta por un polímero o un copolímero de uno o más monómeros tales como acrilato, (met)acrilato (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómero aromático de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuro de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, (met)acrilamida, y similares que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta.

30

35

40

45

50

55

60

- La partícula de núcleo-carcasa puede componerse de más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material diferente, o el núcleo puede estar rodeado por dos carcasas de diferente composición, o la partícula puede tener una estructura de núcleo blando, carcasa dura, carcasa blanda, carcasa dura. Las partículas pueden comprender un núcleo y al menos dos carcasas concéntricas que tienen composiciones químicas y/o propiedades diferentes. O bien el núcleo, o bien la carcasa o tanto el núcleo como la carcasa pueden ser reticulados (por ejemplo, de manera iónica o covalentes). La carcasa puede insertarse sobre el núcleo. El polímero que comprende la carcasa puede portar uno o varios tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epóxicos) que son capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención.
- Se cree que algunas de las estructuras de partículas de núcleo-carcasa que se encuentran disponibles en Rohm y Haas tienen un núcleo hecho de poli(butadieno/estireno) reticulado y una cascada de polimetilmetacrilato. Se cree que algunas de las estructuras de partículas de núcleo-carcasa que se encuentran disponibles en Nippon Zeon tienen un núcleo que comprende un polímero de acrilato o metacrilato que tiene una transición vítrea de aproximadamente -30°C o más baja y una carcasa que comprende un polímero diacrilato o un polímero de metacrilato que tienen una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 70°C o más alta.
- La superficie externa de la partícula de núcleo-carcasa pueden modificarse mediante reacción con un agente de acoplamiento, agente de oxidación o similares para mejorar la capacidad para dispersar la partícula en la parte componentes (por ejemplo, reducir la aglomeración de las partículas, reducir la tendencia de las partículas a separarse de la parte de resina). De la superficie de la partícula puede mejorar la adición de la matriz de resina epóxica a la partícula cuando se cura el adhesivo. La partícula puede irradiarse de manera alternativa para cambiar el alcance de reticulado del o de los polímeros que constituyen la partícula en diferentes regiones de la partícula. Por ejemplo, la partícula puede tratarse con radiación gamma de manera tal que el material de la partícula se reticulan de en mayor grado cerca de la superficie de la partícula que en el centro de la partícula.
- Las partículas tratadas con gas reactivo u otro reactante para modificar las superficies externas de las partículas, por ejemplo, creando grupos polares (por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos de ácido carboxílico) sobre la superficie de la partícula, también son adecuados para usar en la presente invención. Los gases reactivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, ozono, Cl₂, F₂, O₂, SO₃, y gases oxidantes. En la técnica son conocidos los procedimientos para modificar la superficie de partículas de caucho usando tales reactantes y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 5,382,635; 5,506,283; 5,693,714; y 5,969,053, cada una de las cuales se incorpora el presente documento por referencia en su integridad. También se encuentran disponibles en fuentes comerciales partículas de caucho modificadas en la superficie que son adecuadas, tales como los cauchos vendidos usando el nombre comercial VISTAMER de la Exousia Corporation.

Normalmente, el núcleo comprenderá desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 95% en peso de la partícula, mientras que la carcasa comprenderá desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso de la partícula. Las partículas son relativamente pequeños en tamaño. Por ejemplo, el tamaño promedio de partícula puede ser desde semanalmente 30 nm hasta aproximadamente 10.000 nm, ventajosamente desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 500 nm. En ciertas formas de realización, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio de menos de aproximadamente 500 nm. Por ejemplo, las partículas de núcleo-carcasa pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo de aproximadamente 25 nm hasta aproximadamente 400 nm.

- En la técnica se conocen procedimientos para preparar partículas que tienen una estructura de núcleo-carcasa y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 4,419,496, 4,778,851, 5,290,857, 5,981,659, 6,111,015, 6,147,142 y 6,180,693, cada una de las cuales se incorporan al presente documento por referencia en su integridad.
- Las partículas de núcleo-carcasa pueden dispersarse en una matriz, por ejemplo, una matriz epóxica líquida. Ejemplos de matrices epóxicas incluyen los éteres de diglicidilo de bisfenol A, F o S, o bisfenol, resinas epóxicas de novolac, y resinas epóxicas cicloalifáticas. Ejemplos de resinas fenólicas incluyen resinas de fenoxi a base de bisfenol-A. Las partículas de núcleo-carcasa dispersadas en una matriz pueden prepararse como un lote maestro. Por ejemplo, las partículas se preparan como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones pueden combinarse con la resina epóxica líquida deseada o la mezcla de resinas epóxicas líquidas y el agua y otras sustancias volátiles se retiran mediante destilación o similares para proporcionar el lote maestro. Un procedimiento para preparar tales lotes maestros se describe con mayor detalle en la publicación internacional de patente No. WO 2004/108825, que se incorpora al presente documento mediante referencia en su integridad. Dispersiones adecuadas de partículas que tienen una estructura de núcleo-carcasa en una matriz de resina epóxica se encuentran disponibles en la Kaneka Corporation bajo el nombre comercial KANE ACE MX.

El material de lote maestro de la Kaneka Corporation comprende partículas de núcleo-carcasa dispersadas en resinas epóxicas líquidas. Se cree que las partículas de núcleo-carcasa disponibles en Kaneka tienen un núcleo hecho a partir de un copolímero de (met)acrilatobutadieno-estireno, donde el butadieno es el componente primario. Otros lotes maestros comercialmente disponibles de partículas de caucho de núcleo-carcasa, dispersadas en resinas epóxicas, incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión de 30% en peso de partículas de núcleo-carcasa en una resina epóxica aromática líquida a base de éter de diglicidilo de bisfenol A; las partículas de núcleo-carcasa tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona reticulada sobre el cual ha sido insertado un copolímero diacrilato con funcionalidad de epoxi; (el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente 65% en peso de la partícula de núcleo-carcasa), disponible en Wacker Chemie GmbH.

30

35

40

45

50

55

60

65

Cuando las partículas se proporcionan inicialmente en forma seca, puede ser ventajoso asegurar que tales partículas se dispersen bien ya sea en la parte de resina o en la parte de agente de curado, o en ambas. Es decir, los aglomerados de partículas de núcleo-carcasa se desintegran preferiblemente para proporcionar partículas individuales discretas, lo cual puede realizarse mezclando de manera estrecha y minuciosa las partículas secas con algunos o todos los otros componentes de la parte de la composición. Por ejemplo, las partículas secas pueden mezclarse con la resina epóxica líquida por un tiempo que sea efectivo para de manera esencialmente completa las partículas de núcleo-carcasa y desintegrar cualquier aglomeración de partícula.

Las partículas de núcleo-carcasa pueden presentarse en la composición divulgada en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de la composición mezclada de dos partes, de manera ventajosa aproximadamente 2% a aproximadamente 40% en peso de la composición mezclada de dos partes, y deseablemente aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de la composición mezclada de dos partes. El límite inferior se basará en el incremento no deseado de la tenacidad. En los intervalos más altos del contenido de partícula de núcleo y carcasa, puede observarse viscosidad incrementada en la parte que comprende la partícula en períodos de tiempo relativamente cortos. El uso de cantidades más altas de partículas de núcleo-carcasa incrementará el coste de la composición y puede disminuir la fuerza de la composición resultante sin suministrar un incremento correspondiente en la tenacidad.

El uso de estas partículas de núcleo-carcasa permite que el aumento de la tenacidad ocurre en la composición curada, es decir, debido a la separación de dos fases inherente en la composición gracias a las partículas de núcleo-carcasa, tal como se contrasta, por ejemplo, con un caucho líquido que es miscible o parcialmente miscible o incluso inmiscible en la composición divulgada, hay una alteración mínima de las propiedades de la matriz, ya que se observa que la separación de fases en la composición con frecuencia es sustancialmente uniforme en su naturaleza.

Las propiedades de impacto de las composiciones adhesivas de dos partes que han sido curadas según la presente divulgación pueden mejorar su modificarse por la incorporación de uno o más modificadores de impacto auxiliares y/o agentes de tenacidad auxiliares. Modificadores de impacto/agentes de tenacidad auxiliares adecuados son generalmente poliméricos u oligoméricos en carácter, tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) por debajo de 20°C (ventajosamente por debajo de -50°C), pueden

tener uno o más grupos funcionales capaces de participar en la reacción del componente de resina epóxica cuando se cura la composición adhesiva. Los grupos funcionales reactivos adecuados incluyen grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos de ácido carboxílico y similares.

Un tipo de modificadores de impacto auxiliares y/o agentes de tenacidad comprende los prepolímeros a base de epoxi (a veces descritos como "productos de adición") obtenidos haciendo reaccionar una o varias resinas epóxicas con uno o varios polímeros terminados con amina. Las resinas epóxicas útiles para preparar prepolímeros a base de epoxi pueden seleccionarse de entre las resinas epóxicas descritas anteriormente en el presente documento, y se da particular preferencia a los éteres de diglicidilo de polifenoles tales como bisfenol A y bisfenol F (por ejemplo, que tienen pesos equivalentes de epoxi desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 1000). Se prefieren resinas epóxicas líquidas, aunque pueden emplearse adecuadamente mezclas de resinas epóxicas sólidas y líquidas.

Los polímeros terminados con amina que son útiles para preparar prepolímeros a base de epoxi incluyen, por ejemplo, uno o más de:

Poliéteres terminados con amina tales como éteres de polioxietileno lineal terminado con amina que tienen la fórmula:

$$20 \hspace{3.5cm} H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}[O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_2]_n\text{-}NH_2$$

en la cual n es preferiblemente 17 a 27.

Los poliéteres terminados con amina, tales como éteres de polioxipropileno lineal terminado con amina, que tienen la fórmula:

En la cual n es preferiblemente 5 a 100. Pueden obtenerse en Huntsman Chemical bajo el nombre comercial JEFFAMINA® (serie D). El peso molecular promedio de número de tales éteres de polioxipropileno terminado con amina puede variar, por ejemplo, desde aproximadamente 200 a aproximadamente 2000.

Los poliéteres terminados con amina, tales como compuestos trifuncionales que tienen la fórmula:

35 En la cual A es:

40

45

y x, y y z, independientemente entre sí son 1 a 40 y x+y+z es preferiblemente>6. Ejemplos representativos de estos compuestos polifuncionales se encuentran comercialmente disponibles en Huntsman Chemical bajo el nombre comercial JEFFAMINA® (serie T). Tales sustancias tienen normalmente pesos moleculares promedio desde aproximadamente 400 a aproximadamente 5000.

Los polímeros cubiertos de amino silano, tales como aquellos que pueden abarcarse por la fórmula general:

donde R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alqueniloxi, arilo, y ariloxi; R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo y arilo;

y X se selecciona de alquileno, alquenileno, arileno, con o sin interrupción por un heteroátomo; poliuretanos; poliéteres; poliésteres; poliácrilatos; poliamidas; polidienos; polisiloxanos; y poliimidas.

10 Siloxanos terminados con amina, tales como diamino-siloxanos abarcados por la fórmula:

5

15

20

25

30

35

40

45

50

$$R^{7}HN$$
 R^{11} Si $O)_{n}$ Si R^{12} NHR^{8}

donde R¹¹ y R¹² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de alquileno, arileno, óxido de alquileno, óxido de arileno, ésteres de alquileno, ésteres de arileno, amidas de alquileno o amidas de arileno; R⁹ y R¹⁰ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo o arilo; R⁷ y R⁸ son tal como se han definido antes y n es 1-1,200.

Ciertos fluidos de silicona modificada con amino, que se encuentran disponibles comercialmente en Shin-Etsu bajo las designaciones comerciales KF857, KF858, KF859, KF861, KF864 y KF880 pueden ser útiles en este caso. Adicionalmente, Wacker Silicones ofrece comercialmente una línea de fluidos de silicona amino-funcional designada como L650, L651, L653, L654, L655 y L656, y un polidimetilsiloxano amino-funcional bajo el nombre comercial WACKER FINISH WR 1600 que puede ser útil en este caso.

Otros silanos o siloxanos amino-funcionalizados, que son útiles en la formación del producto de adición, incluyen materiales disponibles en la división Sivento de Degussa, tal como una composición de silano amino funcional que ha sido registrada (llamada DYNASILAN® 1126), un sistema de diaminosilano oligomérico (llamado DYNASILAN® N-vinilbencil-N'-aminoetil-e-aminopropilpolisiloxano (DYNASILAN® 1175), N-(n-butil)-3aminopropiltrimetoxisilano (DYNASILAN® 1189), una composición de silanoamino funcional registrada (llamada N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (DYNASILAN® aminopropilmtildietoxisilano (DYNASILAN® 1505), 3-aminopropilmetildietoxisilano (DYNASILAN® 1506), 3-aminopropiltrietoxisilano (DYNASILAN® AMEO), una composición de aminosilano registrada (llamada DYNASILAN® 3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASILAN® AMMO), N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASILAN® DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASILAN® DAMO-T) propiltrimetoxisilano triamino-funcional (llamada DYNASILAN® TRIAMO).

Pueden usarse mezclas de poliéteres terminados con amina. Los poliéteres terminados con amina que contienen ambas unidades de repetición de oxígeno y dióxido no propileno también pueden utilizarse como el poliéter aminoterminado. Preferiblemente, el poliéter amino-terminado contiene al menos dos grupos amino por molécula. Preferiblemente, los grupos amino son grupos amino primarios. El poliéter terminado con amino es preferiblemente alifático.

Hablando en términos generales, la proporción de grupos epóxido a grupos amino en el producto de adición se seleccionará con base en el uso en la composición curable. Un producto de adición que tiene un exceso de grupos epóxido sobre los grupos amino (es decir, el prepolímero a base de epóxido no contiene esencialmente grupos amino libres) es útil para adición con una parte de resina. Normalmente, existe un exceso de 1,5 a 10 veces, por ejemplo, un exceso de 3.5 veces de grupos epóxido sobre los equivalentes de hidrógeno activo (AHEW) del poliéster terminado con amino. Un exceso de grupos amino sobre los grupos epóxido (es decir, el prepolímero a base de epóxido no contiene grupos epóxido libres) es útil para adición a una parte de agente de curado. Normalmente, el prepolímero a base de epóxido es preparado inicialmente en una primera etapa haciendo reaccionar las resinas epóxicas con el polímero terminado con amino en la proporción deseada y a una temperatura elevada durante un tiempo adecuado. La preparación de prepolímeros a base de epóxido a partir de poliéteres terminados con amina es conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 5,084,532 y 6,015,865, cada una de las cuales se incorporan al presente documento por referencia en su integridad.

ES 2 662 646 T3

Otros endurecedores o modificadores de impacto conocidos en la técnica de adhesivos epóxicos pueden ser útiles en adición a, o como sustitutos de, los prepolímeros a base de resinas epóxicas antes mencionadas que se derivan por reacción de poliéteres terminados con amina con las resinas epóxicas. Hablando en términos generales, tales endurecedores y modificadores de impacto se caracterizan por tener temperatura de transición vítrea por debajo de aproximadamente 0 °C, ventajosamente por debajo de aproximadamente - 30°C y preferiblemente por debajo de aproximadamente -50°C. Ejemplos de tales endurecedores y modificadores de impacto incluyen, pero no se limitan a:

Productos de reacción de copolímeros epoxi-reactivos de dienos conjugados tales como butadieno (especialmente copolímeros epoxi-reactivos de butadieno con comonómeros relativamente polares tales como (met)acrilonitrilo, ácido (met)acrílico o acrilatos de alquilo, por ejemplo, caucho de butadieno-dinitrilo terminados con carboxilo, tales como los productos disponibles comercialmente en Noveon bajo el nombre comercial HICAR) con resinas epóxicas (tal como se describen, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente estadounidense No. US 2005/0070634 y las patentes estadounidenses Nos. 6,776,869 y 6,998,011, cada una de las cuales se incorporan al presente documento por referencia en su integridad);

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- productos de adición de anhídridos (por ejemplo, anhídridos insaturados tales como anhídrido maleico y polímeros de dieno (por ejemplo, 1,4-cis polibutadienos líquidos), que normalmente tienen pesos moleculares promedio de número de aproximadamente 1000 y aproximadamente 5000, incluidos, por ejemplo, los productos de adición vendidos bajo el nombre comercial POLIVEST de Degussa Corporation, así como también otros productos de reacción de tales productos de adición con resinas epóxicas;
- poliésteres, incluidos, por ejemplo, poliésteres cristalinos y/o semicristalinos, incluidos poliésteres saturados, preparados mediante condensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos (o los ésteres de alquilo correspondientes o anhídridos con dioles que tienen una longitud de cadena de C₂ a C₂₀, y los poliésteres son de peso molecular medio (por ejemplo, aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000 de peso molecular promedio de número), tales como los poliésteres vendidos bajo el nombre comercial DYNACOLL de Degussa Corporation, incluidos poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo extremos, así como también productos de tales poliésteres funcionalizados con resinas epóxicas;
- productos de adición de ácidos grasos diméricos con resinas epóxicas (incluidos, por ejemplo, los productos de adición vendidos bajo el nombre comercial EPON 872 de Resolution Performance Products, los productos de adición vendidos bajo el nombre comercial HI-POX DA323 (anteriormente ERISYS EMDA 3-23) de CVC Specialty Chemicals, así como también aquellos productos de adición descritos en la patente estadounidense No. 5,218,063, que se incorpora el presente documento por referencia en su integridad);
- productos de adición de triglicéridos que contienen hidroxilo (por ejemplo, aceite de ricino) con resinas epóxicas (que incluyen, por ejemplo, los productos de adición vendidos bajo el nombre comercial HELOXI 505 de Resolution Performance Products);
- productos de adición de polisulfuros con resinas epóxicas (que incluyen, por ejemplo, los productos de adición vendidos bajo el nombre comercial THIOPLAST EPS 350 de Akzo Nobel;
- -productos de adición de polidienos terminados con amina y copolímeros de dieno con resinas epóxicas;
- prepolímeros de poliéter cubiertos con ácidos hidroxiarilocarboxílicos o hidroxiaralquilocarboxílicos, o un poliéster cubierto, politioéster o poliamida que contienen segmentos de poliéter, tal como se describen, por ejemplo, en la patente estadounidense No. 5,202,390, que se incorpora el presente documento por referencia en su integridad, en particular los endurecedores de la fórmula I descrita en detalle en la columna 1, renglón 59, hasta la columna 2, renglón 16 de dicha patente;
- copolímeros en bloque, en los cuales al menos un bloque polimérico del copolímero tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de 20 °C (preferiblemente por debajo de 0 °C o por debajo de -30°C o por debajo de -50°C) y al menos un bloque polimérico del copolímero tiene una temperatura de transición vítrea por encima de 20 °C (preferiblemente por encima de 50 °C o por encima de 70 °C), en copolímeros en bloques particulares que contienen un bloque de poliestireno, un bloque de 1,4-polibutadieno (preferably que tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de aproximadamente -60 °C) y un bloque de polimetilmetacrilato (que tiene preferiblemente una estructura altamente sindiotáctica, es decir de >80%), tales como los copolímeros de SBM hechos mediante procedimientos de polimerización vivos usando iniciador de óxido de nitrógeno (como los procedimientos descritos en las patentes estadounidenses Nos. 5,677,387, 5,686,534, y 5,886,112, cada una de las cuales se incorpora al presente documento por referencia en su integridad, y se vende bajo el nombre comercial NANOSTRENGTH de Arkema y los copolímeros de bloques descritos en la patente estadounidense No. 6,894,113, que se incorpora el presente documento por referencia en su integridad;
- productos de adición carboxil-funcionalizados de polímeros terminados con amino o hidroxilo y anhídridos carboxílicos, así como también otros productos de reacción de tales productos de adición con resinas epóxicas

(tales como aquellos descritos en la patente estadounidense No. 6,884,854 y la publicación de la solicitud de patente estadounidense No. 2005/0215730, cada una de las cuales se incorpora el presente documento por referencia en su integridad);

- poliéteres terminados con epoxi, tales como polímeros de óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos que han sido funcionalizados con grupos epóxicos, incluyendo mediante reacción de grupos hidroxilo de un polialquilenglicol con epiclorohidrina;
- productos terminados con fenol y aminofenilo que se producen mediante reacción de un exceso estequiométríco de un anhídrido carboxílico o dianhídrido con una diamina o poliamina y luego haciendo reaccionar de manera adicional el exceso de anhídrido carboxílico o los grupos de ácido carboxílico con al menos un poli fenol o amino fenol, según se describe, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente estadounidense No. 2004/0181013, incorporada al presente documento por referencia en su integridad.
- Pueden usarse mezclas de diferentes modificadores de impacto/agentes de feracidad auxiliares. El modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar puede presentarse en la composición divulgada en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de la composición mezclada de dos partes, ventajosamente alrededor de 5% a alrededor de 40% en peso de la composición mezclada de dos partes, y de manera deseable alrededor de 10% a alrededor de 30% en peso de la composición mezclada de dos partes. El coste y la viscosidad de la parte de la composición curable resultante pueden dictar el límite superior.

Un diluyente puede usarse opcionalmente junto con las composiciones divulgadas. El diluyente puede ser reactivo o no reactivo. En el sentido reactivo, el diluyente debe poseer funcionalidad apropiada para reaccionar con la resina epóxica y/u otros componentes en la composición. En el sentido no reactivo, el diluyente no reactivo puede afectar la flexibilidad del producto curado de la composición y/o usarse para mejorar la capacidad de mezclas de los componentes de la composición y/o la composición misma. Los diluyentes reactivos pueden ser monofuncionales o ventajosamente pueden ser polifuncionales. Un diluyente reactivo es una resina epóxica monofuncional. La resina epóxica monofuncional debe tener un grupo epoxi con un grupo alquilo; los ejemplos de estos incluyen éteres de alquilglicidilo de C₆-C₂₈, éteres de alquildiglicidilo de C₆-C₂₈, ésteres de glicidilo de ácido graso de C₆-C₂₈ y éteres de glicidilo de alquilfenol de C₆-C₂₈. Otro diluyente reactivo comprende un mono-epóxido (por ejemplo, éteres de monoglicidilo de fenoles sustituidos con alquilo y alquenilo).

25

30

35

45

Diluyentes reactivos adicionales incluyen aquellos que tienen funcionalidad de (met)acrilato y/o éter de vinilo. En algunas formas de realización que incluyen un diluyente reactivo, el diluyente reactivo es un diluyente "híbrido" porque incluyen al menos un grupo éter de vinilo o éter de 1-alquenilo y al menos un grupo de (met)acrilato. Por ejemplo, el diluyente reactivo puede representarse por medio de la siguiente fórmula (A):

$$R^1$$
 O R^2 O R^3

donde R^1 se selecciona de hidrógeno; alquilo alifático de C_{1-6} ; y cicloalquilo de C_{1-6} ; R^2 se selecciona de alquileno de C_{2-20} ; diradical de hidrocarburo de C_{2-20} ; y óxido de polialquileno; y R^3 se selecciona de hidrógeno y metilo.

Aquí, el diluyente reactivo puede tener un peso molecular de menos de aproximadamente 1500. De manera ventajosa, el peso molecular es de menos de aproximadamente 750, más deseable mente de menos de aproximadamente 500. La viscosidad del diluyente reactivo puede ser de menos de aproximadamente 5000 cps a 25 °C, más deseablemente de menos de alrededor de 2000 cps e incluso de modo más deseable de alrededor de 50-500 cps.

Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)etilo, metacrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)etilo, acrilato de 2-viniloxietilo, metacrilato de 2-viniloxietilo, metacrilato de 2-(2'-prop-1-eniloxietoxi)etilo, acrilato de 2-(2'-prop-1-eniloxietoxi)etilo, éter de 1,4-butanodiol diglicidal y combinaciones de los mismos. Diluyentes reactivos adicionales incluyen, por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, dimetil-acrilamida y acrilato de isobormilo, por mencionar sólo algunos.

Diluyentes no reactivos adecuados para uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, diluyentes de sulfonato, diluyentes de éster de fosfato, diluyentes de sulfonamida, diluyentes de triéster de glicerina, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ésteres de glicol de ácido benzoico y similares. De manera preferible, el diluyente no es un diluyente que contiene ftalato.

ES 2 662 646 T3

Diluyentes de sulfonato incluyen ésteres de ácido alquilo-sulfónico de compuestos canónicos tales como los ésteres de fenil-cresilo de ácido pentadecilo-sulfónico. Diluyentes de sulfonato comercialmente disponibles que son adecuados incluyen el diluyente vendido por Bayer bajo el nombre comercial MESAMOLL.

Diluyentes de ésteres de fosfato incluyen los ésteres orgánicos de ácido fosfórico tales como, por ejemplo, ésteres de nórdicos de ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de cresilo-difenilo, fosfato isopropilado de trifenilo, fosfato de 2-etilhexil-difenilo, fosfato de isodecilo-difenilo, y fosfato de trifenilo, así como también otros fosfatos de triarilo y fosfatos de alquilo-diarilo. Otros diluyentes de fosfato adecuados incluyen, pero no se limitan a, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tributilo y similares.

Diluyentes de triéster de glicerina incluyen los compuestos descritos en la patente estadounidense No. 6,652,774, que se incorpora el presente documento mediante referencia en su integridad.

También pueden utilizarse diluyentes de sulfonamida que incluyen, por ejemplo, sulfonamidas aromáticas tales como N-(2-hidroxipropil)benceno sulfonamida (vendido bajo el nombre comercial UNIPLEX 225 de Unitex Chemical Co.), N-etil tolueno sulfonamidas, N-(n-butil) benceno sulfonamida, N-ciclohexil-p-toluenosulfonamida, y similares.

Otros diluyentes adecuados para uso en la presente invención incluyen ésteres dialquílicos de C₃-C₂₀ de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, por ejemplo, adipato de dioctilo, adipato de dibutilo, adipato de di(2-etilhexilo), adipato de diisononilo, adipato de diisodecilo, y adipato de di(heptilo, nonilo) así como también ésteres glicólicos de ácido benzoico tales como dibenzoato de dipropilenglicol y monobenzoato de dipropilenglicol.

Las composiciones mezcladas, adhesivas, de dos partes que se divulgan en el presente documento pueden contener, por ejemplo, hasta 15% en peso total del diluyente.

En ciertas formas de realización de la invención, el modificador de impacto/el agente de tenacidad auxiliares seleccionados para uso pueden ser ellos mismos un diluyente y, por lo tanto, tener propiedades de flexibilización. Por ejemplo, cuando el modificador de impacto/agente de tenacidad aditivos o auxiliares son un poliuretano vendido bajo el nombre comercial DESMOCAP 2540 (el cual se describe como un prepolímero lineal a base de TDI y polialquilenglicol preparados usando catalizadores de cianuro de doble metal, con los grupos isocianato bloqueados), vendido por Bayer Material Science, podría ser adecuado para tales propósitos.

La composición divulgada puede comprender uno o más productos para ayudar a meiorar la adhesión del adhesivo curado a una superficie de sustrato, especialmente una superficie de sustrato metálico tal como se encuentra comúnmente en las aplicaciones industriales. Los materiales promotores de adhesión que son útiles incluyen productos de reacción de resinas epóxicas y compuestos que contienen grupos funcionales quelantes (llamados en este documento "resinas epóxicas modificadas con quelato") y silanos funcionales. Tales productos de reacción incluyen aquella sustancia denominadas comúnmente en la técnica como "epoxis de quelato" o "resinas epóxicas quelantes". Los grupos funcionales quelantes incluyen aquellos grupos funcionales capaces de formar enlaces de quelato con átomos metálicos divalentes o polivalentes, ya sea por si mismos o en cooperación con otros grupos funcionales posicionados en la misma molécula. Los grupos funcionales quelantes adecuados incluyen, por ejemplo, grupos ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, -PO(OH)2), grupos de ácido carboxílico (-CO2H), grupos ácidos que contienen azufre (por ejemplo, -SO₃H), grupos amino y grupos hidroxilo (particularmente grupos hidroxilo adyacentes unos a otros en anillos aromáticos). La preparación de tales productos de reacción puede llevarse a cabo mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, aquellos procedimientos descritos en las patentes estadounidenses Nos. 4,702,962 y 4,340,716, la patente europea No. EP 342 035 y los documentos de patentes japonesas Nos. JP 58-063758 y JP 58-069265, cada una de las cuales se incorpora el presente documento por referencia en su integridad. Los productos de reacción de resinas epóxicas y compuestos que contienen grupos funcionales quelantes también se encuentran disponibles en fuentes comerciales tales como, por ejemplo, las resinas ADEKA EP-49-10N, EP-49-55C, EP-49-10, EP-49-20, EP-49-23, y EP-49-25 vendidas por Asahi Denka.

Otros compuestos que tienen propiedades quelantes de metal también pueden usarse para ayudar a mejorar la adición del adhesivo curado a una superficie de sustrato que incluye, por ejemplo, los promotores de adhesión descritos en la publicación de la solicitud de patente estadounidense No. US 2005/0129955, que se incorpora el presente documento por referencia en su integridad. Para el uso como promotores de adhesión, también son adecuadas las resinas de modificación, funcionalizadas con acetoacetato, vendidas por King Industries bajo la marca comercial K-FLEX XM-B301.

Algunos silanos funcionales incluyen un componente reactivo que puede pegarse o interactuar con la composición, un componente de silano que puede reaccionar con sustratos y/o otros materiales modificados con silano y un componente hidrolizable. Algunos silanos funcionales adecuados que tienen un componente reactivo con epoxi se venden en Momentive Performance Materials Inc. de Connecticut.

65

15

20

25

30

35

40

45

50

Las composiciones adhesivas, mezcladas, de dos partes que se divulgan en el presente documento pueden contener, por ejemplo, hasta 5% en peso de promotor de adhesión.

Las composiciones divulgadas pueden comprender opcionalmente uno o más tipos de agentes de relleno, tales como los diversos agentes de relleno en placas (similares a láminas), las diversas cretas pulverizadas o precipitadas, polvo de cuarzo, alúmina, arcillas que no están en forma de placas, dolomita, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras poliméricas, dióxido de titanio, sílice fundida, negro de humo, óxido de calcio, carbonato de calcio magnesio, barita y, especialmente, agentes de relleno de tipo similares a silicatos del tipo silicato de calcio magnesio aluminio, por ejemplo, wolastonita y clorita. La superficie del material de relleno puede tratarse de manera opcional, por ejemplo, mediante reacción con un agente de acoplamiento tal como silano. De manera típica, las composiciones mezcladas, de dos partes, que son útiles en este caso, pueden contener hasta aproximadamente 25% en peso de materiales de relleno.

5

10

15

20

25

30

55

60

La composición adhesiva divulgada puede comprender opcionalmente otros adyuvantes y aditivos comunes tales como auxiliares de flujo, agentes de acoplamiento (por ejemplo, silanos), agentes humectantes, taquificantes, retardantes de llama, agentes tixotrópicos y/o de control de reología, inhibidores de envejecimiento y/o de corrosión, estabilizantes y/o pigmentos colorantes. Dependiendo de los requisitos hechos de la aplicación adhesiva con respecto a sus propiedades de tratamiento, su flexibilidad, la acción requerida para volverlos rígidos y la unión adhesiva con los sustratos, las proporciones relativas de los componentes individuales puede variar dentro de límites comparativamente amplios.

La composición divulgada es adecuada para adherir conjuntamente partes hechas de materiales que incluyen, por ejemplo, madera, metal, metal recubierto o pretratado, vidrio, cerámica, plástico, plástico relleno, materiales termo estables tales como un compuesto de moldeo de láminas y fibra de vidrio y similares. Las partes que pueden unirse usando el adhesivo puede ser las mismas o diferentes unas de otras.

La parte de resina y la parte de agente de curado se almacenan por separado to las dos partes se mezclan homogéneamente para formar la composición curable brevemente antes de usar. La composición mezclada, curable se aplica normalmente a aproximadamente la temperatura ambiente a uno o ambos sustratos que van a unirse. Los sustratos se ponen en contacto de modo tal que el adhesivo se localiza entre y en contacto con los sustratos que van a pegarse conjuntamente. Las partes contactadas se mantienen en posición relativa mientras cura la composición.

Una vez se mezclan la parte de resina y la parte de agente de curado, inicia el procedimiento de curado. No es necesario calentar la composición adhesiva con los sustratos para iniciar el procedimiento de curado. El control de temperatura puede usarse opcionalmente para modificar el tiempo requerido para que cure la composición mezclada adhesiva.

En una forma de realización, la parte de resina divulgada y la parte de agente de curado son cada componente de un paquete adhesivo de dos partes. Cada parte se separa químicamente y se embala según sea conveniente para el uso. La parte de resina y la parte de agente de curado normalmente se mezclan de manera homogénea y se distribuyen sobre una superficie de sustrato. Por ejemplo, cada componente puede contenerse en una cámara de una unidad de cartucho dual. La unidad de cartucho dual se coloca en un aplicador de modo tal que la actuación del aplicador distribuye y mezcla volúmenes predefinidos de la parte de resina y de la parte de agente de curado y distribuye la composición mezclada curable sobre una superficie de sustrato. El equipo de aplicación automatizada para mezclar y distribuir una composición adhesiva de dos partes es conocido. El uso de una parte de resina líquida o capaz de fluir y de una parte de agente de curado líquida o capaz de fluir es ventajoso para mezclar y distribuir.

Los siguientes ejemplos se incluyen para propósitos de ilustración de modo tal que la divulgación puede entenderse 50 más fácilmente y de ninguna manera están destinados a limitar el alcance de la divulgación a menos que se indique de manera específica de otra manera.

La composición A es una composición curable, de dos partes, comercialmente disponible. El componente de resina en la composición A comprende un componente de resina epóxica que incluye un único tipo de partícula de núcleo-carcasa, un promotor de adhesión de silano y sílice pirógena. La composición A no incluyó un modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar.

Las composiciones 1 - 9 fueron preparadas usando la misma resina a base de epoxi y la misma cantidad de la misma parte de agente de curado que comprende la misma combinación de resina reactiva de poliamida y agente de curado de poliamina alifática, diversas combinaciones y cantidades de partículas de núcleo-carcasa, modificador de impacto/agente de tenacidad y otros adyuvantes. Las composiciones se exponen en la tabla más adelante.

Tabla 1										
		Comp	osición							
componente	material	1	2	3	4	5	6	7	8	9
parte de resina	resina epóxica ¹	41	52,5	57	70,2	44,8	25	6	64	38,5
parte de resina	silano ²	1	1,5	1,5			4,8	5	1	1,3
parte de resina	Mezcla resina epóxica/partícula de caucho de núcleo- carcasa'	38	30,5	33			25,2	47		28
parte de resina	modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares ⁴	20			20,7	39,0	31,6	29,5	19	17,5
parte de resina	partícula acrílica de núcleo-carcasa ⁵		15,5	8,5	8,3	15,5	12,7	11,8	7,6	7
parte de resina	partícula de núcleo de polibutadieno/estireno-carcasa de polimetilmetacrilato ⁶								7,6	7
parte de resina	sílice pirógena tratada con siloxano ⁷				0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7
	No. de endurecedores	dos	dos	dos	dos	dos	tres	tres	tres	cuatro
parte de agente de curado	resina de poliamida reactiva ⁸	80	80	80	80	80	80	80	80	80
parte de agente de curado	agente de curado de poliamina alifática ⁹	20	20	20	20	20	20	20	20	20

- 1 EPON 863 de Hexion Specialty Chemicals.
- 2 SILQUEST A-187 de Momentive Performance Materials, Inc.
- 3 KANE ACE MX-135 de Kaneka Corporation.
- 4 resina epóxica/amine terminated polyether reaction product.
- 5 ZEON F351 de Nippon Zeon.
- 6 Paraloid EXL-2691 de Rohm & Haas Company.
- 7 CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Corporation.
- 8 VERSAMID 140 de Cognis.
- 9 EPIKURE 3245 de Hexion Specialty Chemicals.

Tabla 2										
	Compo	Composición								
	Α	1	2	3	4	5	6	7	8	9
No. de endurecedores	uno	dos	dos	dos	dos	dos	tres	tres	tres	cuatro
Cizalla elástica(N/mm²)	20,77	26,45	15,27	14,10	13,58	21,04	25,19	24	28	28
Modo de fallo*	Α	Α	A/C	Α	Α	A/C	A/C	A/C	A/C	A/C
T-Peel (N/mm)	0,25	0,53	0,65	0,75	0,31	0,20	2,29	3,84	3,08	4,14
Modo de fallo*	Α	Α	Α	Α	Α	Α	A/C	A/C	A/C	A/C
Impacto con cuña (N/mm)	0,26	4,50	3,10	4,43	1,04	0,76	10,80	17,32	8,14	12,85
Modo de fallo*	Α	Α	A/C	Α	Α	A/C	С	С	С	С

Tabla 2										
	Compos	sición								
	Α	1	2	3	4	5	6	7	8	9

*Modo de fallo: A-adhesivo, C-cohesivo, A/C-mezcla de adhesivo/cohesivo Cizalla elástica, ASTM D1002

Fuerza de T-Peel, ASTM D1876

Impacto con cuña, ISO 11343

Especímenes: acero blando granallado (GBMS)

Grosor de pegado: 125 µm

Superposición de pegado: 12,5 mm

Temperatura de ensayo: ambiente

La composición convencional A tiene un solo endurecedor en forma de partículas. La composición A tiene buena fuerza, un poco de tenacidad, tal como se muestra mediante los resultados de T-Peel y de impacto con cuña y un modo de fallo adhesivo para todos los ensayos.

Las composiciones 1 - 5 tuvieron cada una dos agentes de tenacidad. Las composiciones 2, 3 y 4 tuvieron una fuerza de cizalla elástica más baja que la composición convencional A, mientras que las composiciones 1 y 5 tuvieron una fuerza de cizalla elástica más alta que la composición convencional A. Las composiciones 1 - 5 tuvieron resultados de T-Peel similares o mejorados en comparación con la composición convencional A, pero todos los fallos permanecieron en el modo de fallo adhesivo. Las composiciones 1, 3 y 4 tuvieron un modo de fallo de impacto con cuña mientras que las composiciones 2 y 5 tuvieron modo de fallo mezclado adhesivos/cohesivo.

Las composiciones 6 - 8 tuvieron cada una tres agentes de tenacidad. Estas composiciones tuvieron una fuerza de cizalla elástica más alta que la composición convencional A o las composiciones 2-5. Todas las composiciones 6 - 8 tuvieron resultados de T-Peel sorprendentemente altos y un mejor modo de fallo mezclado adhesivos/cohesivo. Todas las composiciones 6 - 8 tuvieron resultados de pacto con cuña deseablemente mejorados con la composición 7 que tuvo un resultado más alto que cualquiera de las otras composiciones. Todas las composiciones 6-8 tuvieron un modo de fallo cohesivo de impacto con cuña deseable.

La composición 9 tenía cuatro agentes de tenacidad. La composición 9 tenía el resultado de T-Peel más alto de todas las composiciones y un modo de fallo mezclado adhesivos/cohesivo. La composición 9 tenía el segundo resultado de impacto con cuña más alto y un modo de fallo cohesivo deseable de impacto con cuña.

Los resultados indican que lograr una combinación de fuerza, tenacidad y modo de fallo no es predecible, incluso en una composición que usa la misma base epóxica y el mismo sistema endurecedor.

Las composiciones 10, 11 y 12 son, cada una, nuevas composiciones curables de dos partes que comprenden al menos un componente de resina epóxica, una pluralidad de tipos diferentes de partículas de núcleo-carcasa y un endurecedor auxiliar.

La porción de resinas de las composiciones 10, 11 y 12 fueron preparadas mediante precalentamiento de una mezcla de resina epóxica/partículas de caucho de núcleo-carcasa a un máximo de aproximadamente 50 °C. Los componentes líquidos restantes se adicionaron revolvieron durante aproximadamente 20 minutos al vacío. A continuación, los componentes sólidos fueron adicionados se continuó mezclando durante aproximadamente 40 minutos al vacío.

La porción de agente de curado de las composiciones 10, 11 y 12 fue preparada mezclando los componentes durante aproximadamente 40 minutos al vacío.

Tabla 3-Composición 10					
componente	material	% en peso			
parte de resina	Mezcla de resina epóxica/partícula de caucho de núcleo-carcasa ¹	44			
parte de resina	modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares ²	27			
parte de resina	partícula acrílica de núcleo-carcasa ³	10,5			
parte de resina	resina epóxica ⁴	10			
parte de resina	diepóxido alifático ⁵	7,5			
parte de resina	silano ⁶	1,0			

10

15

25

30

Tabla 3-Composición 10				
componente	material	% en peso		
parte de agente de curado	resina de poliamida reactiva ⁷	80		
parte de agente de curado	agente de curado de poliamina alifática ⁸	20		

- 1 KANE ACE MX-135 de Kaneka Corporation
- 2 resina epóxica/producto de reacción de poliéter terminado con amina.
- 3 F351 de Nippon Zeon.
- 4 EPON 863 de Hexion Specialty Chemicals.
- 5 GE-21 de CVC Specialty Chemicals, Inc.
- 6 SILQUEST A-187 de Momentive Performance Materials, Inc.
- 7 VERSAMID 140 de Cognis.
- 8 EPIKURE 3223 de Hexion Specialty Chemicals.

Tabla 4-Composición 11		
componente	material	% en peso
parte de resina	Mezcla de resina epóxica/partícula de caucho de núcleo-carcasa ¹	44,2
parte de resina	modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares ²	28
parte de resina	partícula acrílica de núcleo-carcasa ³	11,1
parte de resina	resina epóxica⁴	10
parte de resina	diepóxido alifático ⁵	5,0
parte de resina	silano ⁶	1,0
parte de resina	sílice pirógena tratada con siloxano	0,7
parte de agente de curado	resina de poliamida reactiva ⁸	82,9
parte de agente de curado	agente de curado de poliamina alifática9	17,1

- 1 KANE ACE MX-135 de Kaneka Corporation
- 2 resina epóxica/producto de reacción de poliéter terminado con amina.
- 3 ZEON F351 de Nippon Zeon.
- 4 EPON 863 de Hexion Specialty Chemicals.
- 5 GE-21 de CVC Specialty Chemicals, Inc.
- 6 SILQUEST A-187 de Momentive Performance Materials, Inc.
- 7 CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Corporation.
- 8 VERSAMID 140 de Cognis.
- 9 EPIKURE 3223 de Hexion Specialty Chemicals.

Tabla 5 -Composición 12					
componente	material	% en peso			
parte de resina	resina epóxica ¹	38,5			
parte de resina	Mezcla resina epóxica/partícula de caucho de núcleo-carcasa ²	28			
parte de resina	modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliares3	17,5			
parte de resina	partícula de núcleo de polibutadieno/estireno-carcasa de polimetilmetacrilato ⁴	7			
parte de resina	partícula acrílica de núcleo-carcasa ⁵	7			
parte de resina	silano⁵	1,3			

Tabla 5 -Composición 12					
componente	material	% en peso			
parte de resina	sílice pirógena tratada con siloxano	0,7			
parte de agente de curado	resina de poliamida reactiva ⁸	60			
parte de agente de curado	agente de curado de poliamina alifática ⁹	40			

- 1 EPON 863 de Hexion Specialty Chemicals.
- 2 KANE ACE MX-135 de Kaneka Corporation.
- 3 resina epóxica/producto de reacción de poliéter terminado con amina.
- 4 Paraloid EXL-2691 de Rohm & Haas Company.
- 5 ZEON F351 de Nippon Zeon.
- 6 SILQUEST A-187 de Momentive Performance Materials, Inc.
- 7 CAB-O-SIL TS-720 de Cabot Corporation.
- 8 VERSAMID 140 de Cognis.
- 9 EPIKURE 3245 de Hexion Specialty Chemicals.

General:

La mezcla A fue mezclada a una proporción de 2 partes por volumen de parte de resina a 1 parte por volumen de parte de agente de curado para preparar una composición curable. Las muestras 10, 11 y 12 fueron mezcladas a una proporción de 4 partes por volumen de parte de resina a 1 parte por volumen de parte de agente de curado para preparar composiciones curables. Se permitió que todas las muestras mezcladas curarán durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, seguido de 4 horas a 65 °C antes de ensayar. Aunque se esperaba que las muestras mezcladas curarán aproximadamente a temperatura ambiente y en un corto tiempo para proporcionar propiedades físicas sustanciales, la duración de tiempo anterior a temperatura ambiente y a temperatura elevada fue diseñada para proporcionar un nivel de curado de referencia estándar para los diferentes materiales.

Tiempo de gel: ASTM D2471: masa de la muestra: 100 g, temperatura de la muestra: 25°C, temperatura de ensayo: 20°C a 25°C

15

10

- 1. Empacar individualmente la resina y el agente de curado en un cartucho de 400 ml (volumen 4:1).
- 2. Ajustar el cartucho de 400 ml a una temperatura de 25 +/- 0.6°C, usando un horno.
- 3. Mezclar de manera uniforme los componentes por medio de una boquilla mezcladora estática (Henkel número de parte 98667), distribuir 100 g en un vaso plástico de 8 onzas.
- 4. Registrar el tiempo inicial cuando comienza el mezclado.
 - 5. Sondear regularmente el centro de la masa reactante hasta que ocurra gelificación.
 - 6. Registrar el tiempo de gelificación cuando el material ya no se adhiera a una sonda limpia o el centro de la masa reactante se ponga dura.
 - 7. Reportar el tiempo de gelificación.

25

Ta	ıbla 6			
		Α	11	12
	empo de gelificación, l0g, minutos,	45	45	25

Las composiciones 11 y 12 tuvieron deseablemente tiempos cortos de gelificación para muchos usos estructurales.

El tiempo de gelificación puede ajustarse desde aproximadamente 20 minutos hasta más de 240 minutos ajustando la composición y la cantidad de la parte endurecedora.

Cizallamiento elástico: ASTM D1002: especímenes: acero blando granallado (GBMS), grosor del sustrato: 0,063 pulgadas, grosor del pegado: tal como se anota en la tabla, solapamiento del pegado: 0,5 pulgadas x 1 pulgada, velocidad de ensayo: 0,05 pulgadas/min., Temperatura de ensayo: 20°C a 25°C

35

Los resultados son el promedio para 5 muestras, a menos que se anote algo diferente.

Tabla 7			
Cizalla elástica	А	11	12
Grosor de pegado: 5 mils			
Media, N/mm ²	33,1	29,5	30,5
StdDev, N/mm ²	1,0	1,2	1,7
Media, psi	4802	4273	4426
StdDev, psi	147	175	247
Modo de fallo	Mezclado	cohesivo	cohesivo

Tabla 8			
Cizalla elásticaGrosor	Α	11	12
de pegado: 10 mils			
Media, N/mm²	30,9	28,3	32,4
StdDev, N/mm ²	1,6	0,9	4,8
Media, psi	4480	4100	4702
StdDev, psi	237	128	692
Modo de fallo	Mezclado	cohesivo	cohesivo

Tabla 9			
Cizalla elástica	Α	11	12
Grosor de pegado: 20 mils			
Media, N/mm ²	29,0	23,4	27,3
StdDev, N/mm ²	1,1	1,1	3,6
Media, psi	4206	3400	3951
StdDev, psi	154	158	528
Modo de fallo	Mezclado	cohesivo	cohesivo

El ensayo de cizallamiento elástico mide el máximo estrés de corte que puede sostenerse por un material antes de ruptura. Es la fuerza máxima de un material sometido a carga por cizallamiento.

Las composiciones 11 y 12 tenían fuerzas de cizallamiento elástico ligeramente más bajas que la composición convencional A. Las fuerzas de cizallamiento elástico de composiciones nuevas 11 y 12 serían aceptables para muchas aplicaciones estructurales. Sin embargo, las composiciones 11 y 12 tenían un modo de fallo cohesivo deseablemente mejorado mientras que la composición A tenía un modo de fallo mezclado adhesivo-cohesivo. El modo de fallo cohesivo se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Fuerza de Peel: ASTM D1876: especímenes: acero blando granallado (GBMS), grosor del sustrato: 0,032 pulgadas, grosor del pegado: tal como se anota en la tabla, superposición de pegado: 1 pulgada x 9 pulgadas, velocidad de ensayo: 10 pulgadas/min., Temperatura de ensayo: 20°C a 25°C.

Los resultados son el promedio para 5 muestras, a menos que se anote algo diferente.

Tabla 10			
Fuerza de T-Peel Grosor de pegado: 5 mils	A	11	12
Media, N/mm	1,7	6,6	6,8
StdDev, N/mm	0,3	0,5	1,0
Media, Ibs/in	9,6	37,5	38,8
StdDev, lbs/in	1,4	3,0	5,9
Modo de fallo	adhesivo	Mezcl ado	Mezclado

5

15

Tabla 11			
Fuerza de T-Peel	Α	11	12
Grosor de pegado: 10			
mils			
Media, N/mm	2,9	6,2	6,7
StdDev, N/mm	0,4	0,6	0,7
Media, lbs/in	16,3	35,5	38,3
StdDev, lbs/in	2,4	3,4	3,8
Modo de fallo	adhesivo	Mezcl ado	Mezclado

Tabla 12			
Fuerza de T-Peel	Α	11	12
Grosor de pegado: 20			
mils			
Media, N/mm	1,6	5,5	2,8
StdDev, N/mm	0,4	1,0	0,8
Media, lbs/in	8,9	31,4	15,7
StdDev, lbs/in	2,0	5,4	4,5
Modo de fallo	adhesivo	Mezclado	Mezclado

5 El ensayo de fuerza de T-Peel mide la fuerza de una unión adhesiva. Es la carga promedio por unidad de anchura de la línea de unión requerida para separar materiales pegados, donde el ángulo de separaciones 180°.

Las composiciones 11 y 12 produjeron mejoramientos sustanciales en la fuerza de T-Peel en comparación con la composición convencional A. La fuerza de pelado mejorada se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Las composiciones 11 y 12 tuvieron un modo de fallo mezclado adhesivo-cohesivo, deseablemente mejorado, mientras que la composición A tuvo un modo de fallo adhesivo menos deseado. El modo de fallo mejorado de las composiciones 11 y 12 se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Impacto con cuña: ISO 11343: especímenes: acero blando granallado (GBMS), grosor del sustrato: 0,75 mm, grosor del pegado: tal como se anota en la tabla, superposición de pegado: 20 mm x 30 mm, velocidad de ensayo: 2 m/s, temperatura de ensayo: 20°C a 25°C.

Los resultados son el promedio para 5 muestras, a menos que se anote algo diferente.

Tabla 13				
Impacto con cuña	A ¹	11 ²	12 ³	
Grosor de pegado: 5 mils, 125 µm				
Media, N/mm	7,7	22,9	19,0	
StdDev, N/mm	0,8	2,7	3,9	
Media, lbs/in	44,1	130,8	108,5	
StdDev, lbs/in	4,4	15,6	22,5	
Modo de fallo	adhesivo	cohesivo	cohesivo	
1 promedio de 5 mediciones				
2 promedio de 3 mediciones				
3 promedio de 4 mediciones				

Tabla 14			
Impacto con cuña	A ¹	11 ²	12 ³
Grosor de pegado: 10 mils, 250 µm			
Media, N/mm	6,5	21,1	21,8
StdDev, N/mm	0,5	1,0	2,1
Media, Ibs/in	36,9	120,3	116,4
StdDev, lbs/in	3,0	5,4	11,9
Modo de fallo	adhesivo	cohesivo	cohesivo
1 promedio de 4 mediciones			
2 promedio de 3 mediciones			
3 promedio de 4 mediciones			

Tabla 15			
Impacto con cuña	A ¹	11 ²	12 ³
Grosor de pegado: 20 mils, 500 µm			
Media, N/mm	5,1	17,9	17,8
StdDev, N/mm	0,6	1,6	0,9
Media, lbs/in	29,0	102,1	101,7
StdDev, lbs/in	3,3	9,4	5,1
Modo de fallo	adhesivo	cohesivo	cohesivo
1 promedio de 3 mediciones			
2 promedio de 5 mediciones			
-			
3 promedio de 4 mediciones			

El ensayo de impacto con cuña mide la resistencia de un material para escindirse en condiciones de impacto. Es una indicación de la tenacidad del material.

Las composiciones 11 y 12 produjeron mejoramientos sustanciales en el impacto con cuña en comparación con la composición convencional A. La tenacidad mejorada se preferiría para muchas aplicaciones estructurales. Las composiciones 11 y 12 tuvieron un modo de fallo cohesivo mejorado de manera deseable, mientras que la composición convencional A tuvo un modo de fallo adhesivo menos deseable. El modo de fallo cohesivo mejorado se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Impacto lateral: GM9751P: se utilizó una torre de caída Instron Dynatup 92050HV con una geometría de mazo: especímenes: Al-2024 y acero laminado en frío (CRS) marcados con ácido crómico, grosor de sustrato: 0,065 pulgadas, grosor del pegado: tal como se anota en la tabla, superposición despegado: 1 pulgada x 1 pulgada, velocidad de ensayo: 5 m/s, temperatura de ensayo: 20°C a 25°C.

Tabla 16			
Impacto lateral, Joules	Α	11	12
Grosor de pegado: listado más adelante en mils			
Al-2024, 5 mils	4	14	15
Al-2024, 10 mils	4	NR	13
Al-2024, 20 mils	3	NR	18
CRS, 5 mils	11	22	15
CRS, 10 mils	10	21	17
CRS, 20 mils	8	18	22

	Tabla 17		
Side Impact Modo de fallos	Α	11	12
Al-2024. 5 mils	adhesivo	mezclado/sustrato	Mezcl
Ai-2024, 5 IIIIIS	aunesivo	mezciado/sustrato	ado
Al-2024, 10 mils	adhesivo	Sustrato	Mezcl
AI-2024, 10 IIIIIS	aunesivo	Sustrato	ado
Al-2024, 20 mils	adhesivo	Sustrato	Mezcl
AI-2024, 20 IIIIIS	auriesivo	Sustrato	ado
CRS, 5 mils	adhesivo	Mezclado	Mezcl
CN3, 3 mils	aunesivo	Mezciado	ado
CRS, 10 mils	adhesivo	Mezclado	Mezcl
CKS, 10 IIIIIS	aunesivo	iviezciado	ado
CRS, 20 mils	adhesivo	Mezclado	Mezcl
,		IVIGZCIAUU	ado
NR= valor no reportado debido a fallo de sustrato -el pegado permaneció intacto.			

La fuerza de impacto mide la energía requerida para fracturar un espécimen sometido a carga por choque. Es una indicación de la tenacidad del material.

Las composiciones 11 y 12 produjeron mejoramientos sustanciales en el impacto lateral en comparación con la composición convencional A. La tenacidad mejorada se preferiría para muchas aplicaciones estructurales. Las composiciones 11 y 12 tuvieron un modo de fallo mixto adhesivo-cohesivo deseablemente mejorado y, en algunos casos, el sustrato fallo antes que fallara la unión adhesiva, mientras que la composición convencional A tuvo un modo de fallo adhesivo menos deseable. El modo de fallo cohesivo mejorado se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Tenacidad de fractura a granel: ASTM D5045: velocidad de ensayo: 0,004 pulgadas/min., Temperatura de ensayo: 20°C a 25°C; los resultados son el promedio para 5 muestras, a menos que se anote algo diferente.

Las composiciones A, 11 y 12 fueron preparadas. Cada composición mezclada fue preparada en una muestra de 4 pulgadas por 6 pulgadas por ½ pulgada y fue curada durante 24 horas a temperatura ambiente, seguido de 4 horas a 65 °C. Las muestras curadas fueron trabajadas a máquina para preparar especímenes de ensayo de 4,5 pulgadas por 1 pulgada por ½ pulgada. Cada espécimen de ensayo fue muescado con una sierra a 100 mil y agrietado con una navaja a 200-350 mils. El ensayo se realizó en un aparato de ensayo de propiedades mecánicas Instron modelo 5500R con una celda de carga que 200 lb y una instalación del ensayo de cizallamiento de viga corta Wyoming. Los resultados se encuentran en Kq (PSI*pulgada 0,5 o MPa*m 0,5) y Gq (lb/pulgada o J/m²).

Tabla 18				
	Α	11	12	
K1c, PSI*in. ^{0,5}	1806,6	1614,3	1823,4	
K1c, stddev, PSI*in ^{0,5}	273,2	281,5	277,9	
K1c, MPa*m ^{0,5}	2,0	1,8	2,0	
K1c, stddev, MPa*m ^{0,5}	0,3	0,3	0,3	
G1c, lb/in	11,9	10,5	14,7	
G1c, stddev, lb/in	3,0	1,6	4,5	
G1c, J/m ²	2083,6	1833,9	2577,5	
G1c, stddev, J/m ²	532,3	279,5	794,2	

El ensayo de tenacidad de fractura mide una resistencia de materiales a la propagación de agrietamiento. Esto implica que el material tiene algún mecanismo interno para disipar la tensión. Cuando se ensaya la tenacidad a fractura sobre un sustrato, se ensaya la tenacidad de fractura en masa sobre el material mismo.

Las composiciones 11 y 12 produjeron valores K1c comparables, en comparación con la composición convencional
A. K1c es indicativo de la capacidad de un material para distribuir la tensión en la proximidad de defectos bajo
cargas aplicadas. La composición 11 y la composición convencional A produjeron valores de G1c comparables,
mientras que la composición 12 produjo un G1c más alto. G1c es indicativo de la capacidad de un material para
almacenar energía en la proximidad de defectos bajo cargas aplicadas. Cuanto más altos sean los valores de K1c y
G1c, más penas es el material.

La siguiente tabla recopila los modos de fallo para las composiciones A, 11 y 12 en una variedad de ensayos sobre una variedad de sustratos. Las composiciones 11 y 12 tuvieron un modo de fallo cohesivo mejorado de modo deseable mientras que la composición convencional A tuvo un modo de fallo adhesivo menos deseable.

ES 2 662 646 T3

Tabla 19			
	Α	11	12
Cizalla abrasiva elástica			
GBMS	mezclado	Cohesivo	cohesivo
Al-2024, marcado con ácido crómico	mezclado	Cohesivo	cohesivo
Al-2024, IPA erradicado	adhesivo	Cohesivo	cohesivo
Al-2024, granallado	mezclado	Cohesivo	cohesivo
Fuerza de T-Peel	adhesivo	Mezclado	mezclado
Impacto con cuña	adhesivo	Cohesivo	cohesivo
Impacto lateral			
Al-2024, marcado con ácido crómico	adhesivo	mezclado/sustrato	mezclado
CRS	adhesivo	Mezclado	mezclado

Tal como se muestra en esta tabla, el producto curado de las composiciones nuevas 11 y 12 muestran modos de fallo mejorados de modo deseable en casi cada ensayo. El modo de ensayo mejorado se preferiría para muchas aplicaciones estructurales.

Mientras que las formas preferidas de realización han sido expuestas para propósitos de ilustración, la descripción precedente no debe considerarse una limitación de la divulgación en el presente documento. Por consiguiente, las diversas modificaciones, habitaciones y alternativas pueden ocurrírsele a alguien experto en la materia sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición adhesiva curable de dos partes que comprende:
- una parte de resina que comprende una resina epóxica aromática;

5

35

40

60

- una parte de agente de curado, separada de la parte de resina, y que comprende una amina alifática;
- 10 una primera partícula de caucho, de núcleo-carcasa, en una de las partes: la de resina o la de agente de curado;
 - una segunda partícula de núcleo-carcasa de acrilato o metacrilato, diferente de la primera partícula en una de las partes: la de resina o la de agente de curado; y
- un modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar en una de las partes: la de resina o la de agente de curado.
 - 2. La composición adhesiva de dos partes de la reivindicación 1 en la cual el modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar es una resina epóxica/ un producto de reacción de poliéter terminado con amina lineal.
- 3. La composición adhesiva de dos partes de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la cual el modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar se mezcla homogéneamente en la parte de resina y comprende una resina epóxica/producto de reacción de polioxipropilenamina lineal que contiene grupos reactivos de epóxido.
- 4. La composición adhesiva de dos partes de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la cual la parte de resina es una mezcla homogénea que comprende resina epóxica aromática; la primera partícula de caucho de núcleocarcasa; la segunda partícula de núcleo-carcasa que comprende acrilato o metacrilato y el modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar que comprende una resina epóxica/producto de reacción de polioxipropilenamina lineal que contiene grupos reactivos de epóxido.
- 30 5. La composición adhesiva de dos partes de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la cual la parte de agente de curado comprende el producto mezclado de una resina de poliamida reactiva y una poliamina alifática.
 - 6. La composición adhesiva de dos partes de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además una partícula de núcleo-carcasa de metacrilato-butadieno-estireno en una de las partes: la de resina o la de agente de curado.
 - 7. La composición adhesiva de dos partes de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la cual la parte de resina es una mezcla homogénea de la resina epóxica aromática; la primera partícula de caucho de núcleo-carcasa; la segunda partícula de núcleo-carcasa que comprende acrilato o metacrilato; una tercera partícula de núcleo-carcasa de metacrilato-butadieno-estireno diferente de la primera y de las segundas partículas; y el modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar, y el modificador/agente de tenacidad auxiliar comprende una resina epóxica/un producto de reacción de polioxipropilenamina lineal que contiene grupos reactivos de epóxido.
- 8. Un paquete para la composición adhesiva de dos partes de la reivindicación 1, primer contenedor que sostiene la parte de resina que comprende 20% a 75% en peso del adhesivo mezclado de dos partes de la resina epóxica; y un segundo contenedor que sostiene 3% a 60% en peso del adhesivo mezclado de dos partes de la parte de agente de curado que comprende una amina; una de las partes, de la resina o del agente de curado, que comprende 1% a 40% en peso del adhesivo mezclado de dos partes, la de la resina o la del agente de curado, que comprende 1 % a 40 % en peso del adhesivo mezclado de dos partes de la partícula de núcleo-carcasa; una de las partes, la de la partícula de núcleo-carcasa que comprende acrilato o metacrilato, diferente de la primera partícula; una de las partes, la de la resina con la del agente de curado, que comprende 1 % a 40 % en peso del adhesivo mezclado de dos partes del modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar; en cuyo caso una mezcla de la parte de resina y de la parte de agente de curado tendrán una vida de operación de no más de 8 horas.
- 9. El paquete de adhesivo curable de dos partes de la reivindicación 8 en el cual la parte de la gente de curado comprende además una resina reactiva de poliamida.
 - 10. Un procedimiento de uso de la composición adhesiva curable de dos partes de una o más de las reivindicaciones 1 a 7 para hacer un pegamento, el cual comprende
 - almacenar la parte de resina en un primer contenedor y la parte de agente de curado en un segundo contenedor;
 - mezclar la parte de resina y la parte de agente de curado para formar un adhesivo mezclado, curable que comprende 20% a 75% en peso de adhesivo mezclado de resina epóxica; 3% a 60% en peso de adhesivo mezclado de agente de curado; 1% a 40% en peso de adhesivo mezclado de una partícula de caucho de núcleo-carcasa; 1% a 40% en peso de adhesivo mezclado de una partícula de núcleo-carcasa que comprende acrilato o metacrilato,

ES 2 662 646 T3

diferente de la primera partícula; 1% a 40% en peso de adhesivo mezclado de un modificador de impacto/agente de tenacidad auxiliar, en cuyo caso el adhesivo mezclado curable tendrá una vida operativa no más de 8 horas;

distribuir el adhesivo mezclado, curable sobre una superficie que va a apegarse; y

5

10

curar el adhesivo mezclado, curable en contacto con la superficie para formar la unión.

- 11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el cual la unión tiene un modo de fallo mezclado cohesivos/adhesivo o un modo de fallo cohesivo.
- 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11 en el cual la unión tiene un modo de fallo cohesivo al impacto con cuña.
- 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el cual el adhesivo mezclado, curable comprende además 1% a 40% en peso del adhesivo mezclado de una tercera partícula de núcleo-carcasa que tiene un núcleo de copolímero de polibutadieno y una carcasa de polimetilmetacrilato, que es diferente de la primera y de las segundas partículas.