

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 497**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 181/06 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2010 PCT/US2010/046798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10749977 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2473573**

54 Título: **Composiciones adhesivas de alto desempeño**

30 Prioridad:

31.08.2009 US 238560 P

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORPORATION (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

KOHLI, DALIP

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 686 497 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 adhesivas de alto desempeño

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 El objeto de la presente invención se refiere a composiciones adhesivas termoendurecibles epoxi modificadas útiles para la unión de diversos sustratos compuestos o metálicos, y que tienen características mejoradas. Más particularmente, el tema se refiere a composiciones termoendurecibles que contienen partículas de núcleo y cubierta de tamaño nanométrico en combinación con elastómeros y/o termoplásticos, para proporcionar dureza sinérgica y superior, propiedades de cizallamiento a alta temperatura, alta temperatura de transición vítrea y baja absorción de agua. Estas nuevas composiciones son adecuadas para entornos hostiles y aplicaciones exigentes en diversas industrias, como adhesivos estructurales y resinas de matriz para preimpregnados de epoxi reforzados con fibras.

2. Descripción de la técnica relacionada

20 Numerosas composiciones y procesos se describen en la técnica para fabricar y usar una amplia variedad de composiciones basadas en epoxi y otras resinas y aditivos en un esfuerzo por mejorar la resistencia al corte, impacto y otras propiedades clave de los adhesivos útiles para adherir, rellenar y hacer estructuras compuestas y metálicas. Por ejemplo, las patentes que describen componentes para la formulación de composiciones adhesivas y el uso de tales composiciones para adherir diversos sustratos entre sí y para proporcionar refuerzo estructural incluyen la patente de EE.UU. Nos. 5,028,478; 5,087,657; 5,242,748; 5,278,257; 5,290,857; 5,605,745; 5,686,509; 5,334,654; 25 6,015,865; 6,037,392; 6,884,854; y 6,776,869; y las Publicaciones de Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º 2005/0022929; y 2008/0188609.

30 Aunque se han descrito anteriormente composiciones adhesivas y estructuras compuestas con tenacidad mejorada, ha habido algún sacrificio con respecto a otras propiedades físicas de las composiciones, que incluyen, por ejemplo, una reducción en las temperaturas de transición vítrea junto con un aumento de fluencia a altas temperaturas. Por ejemplo, las composiciones adhesivas hasta la fecha sufren una disminución de las propiedades de alta temperatura (por ejemplo, propiedades de cizallamiento) a medida que aumenta la tenacidad (pelado). Otras dificultades con tales composiciones adhesivas y materiales compuestos pueden incluir una pérdida de rigidez, fallo adhesivo que se produce entre sustratos formados por materiales y/o resinas diferentes, y deterioro de la propiedad durante el uso 35 debido a la escasa resistencia a los disolventes.

40 En consecuencia, las composiciones adhesivas y los métodos actualmente disponibles para producir compuestos endurecidos y para unir diversos sustratos compuestos y/o metálicos requieren una mejora adicional. Las composiciones adhesivas termoendurecibles que tienen una resistencia mejorada al impacto, y que tienen una tenacidad mejorada y propiedades de cizallamiento a altas temperaturas serían un avance útil en la técnica y podrían encontrar una rápida aceptación en la industria aeroespacial y automotriz de alto rendimiento, entre otras. Composiciones adhesivas de resina epoxi relevantes de la técnica anterior se divulgan en el documento US-A-5089560 y WO-A-2008/087467.

45 Resumen de la invención

50 La invención descrita aquí está dirigida, en un aspecto, a composiciones adhesivas termoendurecibles que tienen una composición prerreactiva formada haciendo reaccionar una resina epoxi que contiene partículas de núcleo y corteza nanométricas, uno o más modificadores termoplásticos que contienen una polietersulfona terminada en amina y/o una amina polisulfona terminada en amina, y al menos una resina epoxi multifuncional, junto con al menos un agente de curado de amina para permitir el curado completo de la composición adhesiva hasta 204 °C. Las partículas de núcleo-cubierta de tamaño nanométrico usadas en conjunción con el termoplástico indicado proporcionan el beneficio inesperado de las propiedades de cizallamiento a altas temperaturas sin la pérdida de la tenacidad. La combinación única de mayor tenacidad y mayor rendimiento de temperatura representa un nuevo cambio de paradigma en las propiedades y una desviación de aquellas composiciones de la técnica anterior, que 55 sufren una disminución en las propiedades de temperatura más alta a medida que aumenta la tenacidad.

60 En una realización, el prerreactivo de la composición adhesiva termoendurecible puede incluir además un bisfenol y un catalizador para la reacción bisfenol-epoxi para controlar la densidad de reticulación.

En otro aspecto, la invención proporciona películas adhesivas termoendurecibles adecuadas para fabricar un artículo tal como uniendo varios sustratos entre sí, en donde la película incluye una composición adhesiva termoendurecible como se describe aquí, y en donde el peso de la película es de 0.02 a 0.15 psf.

65 En otro aspecto, la invención proporciona métodos para producir películas adhesivas termoendurecibles con propiedades mejoradas de calor/humedad a alta temperatura mediante recubrimiento de una de las composiciones

adhesivas termoendurecibles descritas aquí en un papel de liberación a una temperatura y peso suficientes para formar una película.

5 En otro aspecto más, la invención proporciona procedimientos para unir un primer artículo y un segundo artículo, proporcionando una composición adhesiva termoendurecible o una película adhesiva termoendurecible como se describe aquí como un punto de contacto entre una superficie del primer y segundo artículo, y curar la composición adhesiva termoendurecible o la película adhesiva termoendurecible mientras está en contacto con la superficie del primer y segundo artículo, uniendo así el primer y el segundo artículo.

10 Estos y otros objetos, características y ventajas de esta invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados junto con las figuras y ejemplos que se acompañan.

15 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra el pelado (o tenacidad) en función de la resistencia al cizallamiento de solape (propiedades de cizallamiento) a altas temperaturas. Como se representa, la curva representa una caída en el pelado/tenacidad a medida que se aumentan las propiedades de cizallamiento a altas temperaturas. Las composiciones de acuerdo con la invención como se describe y reivindica en el presente documento se describen más allá de la curva, mostrando, por lo tanto, un cambio de paradigma en propiedades en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

20 La Figura 2 ilustra una microscopía electrónica de barrido de la superficie de la fractura y la morfología de una de las composiciones descritas en este documento. La superficie fracturada muestra que el tamaño de partícula es inferior a 100 nm.

25 Descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención

Como se resumió anteriormente, el descubrimiento se refiere a composiciones adhesivas termoendurecibles que contienen una resina epoxi que contiene partículas de nano núcleo-cubierta en combinación con elastómeros y/o termoplásticos, que pueden curarse térmicamente con agentes de curado de aminas para proporcionar composiciones adhesivas termoendurecibles que tienen alta tenacidad y propiedades de cizallamiento a alta temperatura. Además del aumento inesperado de las propiedades de temperatura superior con tenacidad mejorada, estas composiciones también se caracterizan por altas temperaturas de transición vítrea y baja absorción de agua, lo que hace que estas composiciones sean adecuadas para entornos exigentes que requieren alto rendimiento, tales como las industrias aeroespacial y automotriz.

35 Resinas epoxi

Las formulaciones de resina termoendurecible preferidas usadas para la presente invención se basarán en las resinas epoxi, que son bien conocidas por los expertos en la técnica. Las resinas epoxi que se pueden emplear para la presente invención son resinas epoxi curables que tienen una pluralidad de grupos epoxi por molécula. En general, un gran número de éteres glicidílicos que tienen al menos aproximadamente dos grupos epoxi por molécula son adecuados como resinas epoxi para las composiciones de esta invención. Los poliepóxidos pueden ser compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidiléteres, que se preparan por reacción de epíclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de un álcali. Los polifenoles adecuados son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis (4-hidroxifenil)-2, 2-propano), bisfenol F (bis (4-hidroxifenil) metano), bisfenol S, bis (4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, fluoreno 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis (4-hidroxifenil)-1,1-etano, bisfenol Z (4,4'-ciclohexilideno-bisfenol) y 1,5-hidroxinaftaleno. En una realización, la resina epoxi incluye EPON 828. Tales resinas se emplean comúnmente para producir materiales adhesivos y/o compuestos y están disponibles fácilmente a partir de fuentes comerciales. Otros polifenoles adecuados como base para los poliglicidiléteres son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o acetaldehído del tipo de resina novolaca.

55 Otros poliepóxidos que son en principio adecuados son los poliglicidiléteres de polialcoholes, aminofenoles o diaminas aromáticas. Se da preferencia particular a las resinas epoxi líquidas derivadas por reacción de bisfenol A o bisfenol F y epíclorhidrina. Las resinas epoxi a base de bisfenol que son líquidas a temperatura ambiente generalmente tienen pesos equivalentes de epoxi de 150 a aproximadamente 200. Las resinas epoxi que son sólidas a temperatura ambiente también pueden o alternativamente ser usadas y pueden obtenerse también a partir de polifenoles y epíclorhidrina y tienen un punto de fusión de 45 a 130 °C, preferiblemente de 50 a 80 °C. Típicamente, la composición puede contener de aproximadamente 25 a aproximadamente 90 por ciento en peso (por ejemplo, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 por ciento en peso) de resina epoxi (a menos que se indique lo contrario, todas las concentraciones aquí expuestas se expresan en términos del porcentaje en peso del componente en cuestión basado en la composición adhesiva como un todo).

65

Cualquiera de estas resinas puede servir como la resina que contiene, o está predispersada con partículas de nano núcleo-cubierta en el componente de prerreactivo, o como la segunda resina epoxi de la composición termoendurecible. Resinas epoxi particularmente preferidas para uso como la segunda resina epoxi incluyen las novolacas (que incluyen, pero sin limitación, Tactix 71756 de Huntsman), derivados de poliglicidilo de aminas y aminofenoles que incluyen, por ejemplo, p-aminofenol, anilina, fenilendiamina y 4,4'-Metilendianilina. Las formas comercialmente disponibles de poliglicidil éteres de metilen dianilina incluyen MY 9655 de Huntsman.

Como se describe con más detalle a continuación, las resinas epoxi no se usan solas, sino que se combinan con agentes de curado adecuados, catalizadores, agentes de control reológico, agentes de pegajosidad, rellenos, agentes elastoméricos endurecedores, diluyentes reactivos, termoplásticos solubles y otros aditivos bien conocidos por los expertos en el arte.

Partículas Núcleo-Cubierta

Las partículas que tienen una estructura núcleo-cubierta son un componente adicional de las composiciones de la presente invención. Dichas partículas generalmente tienen un núcleo compuesto de un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o gomosas (es decir, una temperatura de transición vítrea menor que aproximadamente 0 °C, por ejemplo, menor que aproximadamente -30 °C) rodeada por una cubierta compuesta de un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoendurecible/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea mayor que la temperatura ambiente, por ejemplo, mayor que aproximadamente 50 °C). Por ejemplo, el núcleo puede estar comprendido, por ejemplo, de 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 vinil aromáticos) acrilonitrilo, (met)acrilatos, o similares) mientras que la cubierta puede estar compuesta de un polímero o copolímero de uno o más monómeros tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros vinil aromáticos (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), ácidos y anhídridos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas, y similares que tienen una temperatura de transición vítrea adecuadamente alta. El polímero o copolímero usado en la cubierta puede tener grupos ácidos que se reticular iónicamente a través de la formación de carboxilato metálico (por ejemplo, formando sales de cationes de metal divalente). El polímero o copolímero de cubierta también se puede reticular de forma covalente mediante el uso de monómeros que tienen dos o más enlaces dobles por molécula. También pueden usarse adecuadamente otros polímeros elastoméricos para el núcleo, que incluyen polibutilacrilato o elastómero de polisiloxano (por ejemplo, poldimetilsiloxano, particularmente poldimetilsiloxano reticulado). La partícula puede estar comprendida de más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material elastomérico puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material elastomérico diferente o el núcleo puede estar rodeado por dos capas de diferente composición o la partícula puede tener la estructura núcleo blando, cubierta dura, cubierta blanda, cubierta dura). O bien el núcleo o la cubierta o ambos, el núcleo y la cubierta se pueden reticular (por ejemplo, iónica o covalentemente), como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. N.º 5,686,509 (incorporada aquí como referencia en su totalidad). La cubierta puede injertarse en el núcleo. El polímero que comprende la cubierta puede tener uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi, grupos de ácido carboxílico) que son capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención. Sin embargo, en otras realizaciones, la cubierta está libre de grupos funcionales capaces de reaccionar con otros componentes presentes en la composición. Típicamente, el núcleo comprenderá de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas, mientras que la cubierta comprenderá de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de las partículas.

Preferiblemente, las partículas elastoméricas son de un tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula puede ser de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 120 nm. En ciertas realizaciones de la invención, las partículas tienen un diámetro promedio de menos de aproximadamente 80 nm. En otras realizaciones, el tamaño medio de partícula es menor que aproximadamente 100 nm. Por ejemplo, las partículas núcleo-cubierta pueden tener un diámetro promedio dentro del intervalo de 50 a aproximadamente 100 nm.

Los métodos para preparar diversas partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nos. 3,985,703, 4,180,529, 4,315,085, 4,419,496, 4,778,851, 5,223,586, 5,290,857, 5,534,594, 5,686,509, 5,789,482, 5,981,659, 6,111,015, 6,147,142 y 6,180,693, 6,331,580 y la solicitud publicada de los Estados Unidos 2005-124761, cada una de las cuales se incorpora en este documento como referencia en su totalidad. Las partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta también están disponibles en varias fuentes comerciales. Las siguientes partículas núcleo-cubierta son adecuadas para su uso en la presente invención, por ejemplo: las partículas núcleo-cubierta disponibles en forma de polvo de Wacker Chemie con el nombre comercial GENIOPERL, incluyendo GENIOPERL P22, P23, P52 y P53, que se describen por el proveedor que tiene núcleos de polisiloxano reticulados, cubiertas de polimetilmetacrilato funcionalizadas con epoxi, contenido de polisiloxano de aproximadamente 65 por ciento en peso, puntos de reblandecimiento medidos por DSC/DMTA de aproximadamente 120 °C, y un tamaño de partícula primario de aproximadamente 100 nm, las partículas de caucho de núcleo-cubierta disponibles de Rohm & Haas bajo el nombre comercial PARALOID, en particular las series de productos PARALOID EXL 2600/3600, que son polímeros injertados que contienen un núcleo de polibutadieno sobre el que se injerta un copolímero de estireno/metil metacrilato y que tiene un tamaño medio de partícula de aprox. 0.1 a aproximadamente 0.3 micras; las

partículas de caucho de núcleo-cubierta vendidas bajo el nombre comercial DEGALAN por Roehm GmbH o Roehm America, Inc. (por ejemplo, DEGALAN 4899F, que se informa que tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 95 °C); las partículas de caucho núcleo-cubierta vendidas por Nippon Zeon con el nombre comercial F351; y las partículas de caucho con núcleo-cubierta vendidas por General Electric con el nombre comercial BLENDX.

Las partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta se pueden preparar como una mezcla madre donde las partículas se dispersan en una o más resinas epoxi tales como un éter diglicídico de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas se preparan típicamente como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones se pueden combinar con la resina epoxi o la mezcla de resinas epoxi deseadas o el agua y otras sustancias volátiles desechadas por destilación o similares. Un método para preparar tales mezclas madre se describe con más detalle en la Solicitud de Patente Europea EP 1632533, incorporada aquí como referencia en su totalidad. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de caucho puede ponerse en contacto con un medio orgánico que tiene una solubilidad parcial en agua y luego con otro medio orgánico que tiene una solubilidad parcial más baja en agua que el primer medio orgánico para separar el agua y proporcionar una dispersión de las partículas de caucho en el segundo medio orgánico. Esta dispersión se puede mezclar después con la(s) resina(s) epoxi deseada(s) y las sustancias volátiles se eliminan por destilación o similar para proporcionar la mezcla madre. Otros métodos para preparar mezclas madre de partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta dispersada de manera estable en una matriz de resina epoxi se describen en la patente de EE. UU. Nos. 4,778,851 y 6,111,015, cada uno incorporado aquí como referencia en su totalidad. Preferiblemente, las partículas se dispersan establemente en la matriz de resina epoxi, es decir, las partículas núcleo-cubierta permanecen como partículas individuales separadas con poca o ninguna aglomeración de las partículas o precipitación (sedimentación) de las partículas de la mezcla madre cuando la mezcla madre envejece permaneciendo a temperatura ambiente. La cubierta de las partículas elastoméricas puede funcionalizarse ventajosamente para mejorar la estabilidad de la mezcla madre, aunque en otra realización la cubierta no está funcionalizada (es decir, no contiene ningún grupo funcional que reaccione con cualquiera de los otros componentes de la composición adhesiva (tal como la resina epoxi o agente de curado) cuando esa composición se cura). Las dispersiones particularmente adecuadas de partículas que tienen una estructura de núcleo-cubierta en una matriz de resina epoxi están disponibles en Kaneka Corporation, e incluyen, por ejemplo, KANE ACE MX 120®.

Las partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta se pueden producir mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión y similares. En particular, se prefiere un proceso que implica polimerización en emulsión. En la realización de la invención en la que las partículas de núcleo-cubierta deben introducirse en la composición adhesiva en forma de una mezcla madre en resina epoxi, la concentración de las partículas de caucho no está particularmente limitada. La(s) resina(s) epoxi usada(s) para preparar la mezcla madre puede ser la misma, o diferente de, la(s) resina(s) epoxi introducidas por separado en la composición. En una realización, toda la resina epoxi de la composición adhesiva de la presente invención se introduce en forma de una mezcla madre junto con las partículas de núcleo-cubierta. Suponiendo que la cantidad total de la resina epoxi y partículas de caucho en la mezcla madre es del 100% en peso, el contenido de las partículas núcleo-cubierta puede ser, por ejemplo, de 0.5 a 80% en peso, preferiblemente de 1 a 70% en peso, más preferiblemente de 3 a 60% en peso, aún más preferiblemente de 20 a 40% en peso. En una realización, el porcentaje en peso de la resina epoxi que contiene, o está predispersada con, partículas de nano núcleo-cubierta es de 40% a 50% del peso total de la composición termoendurecible.

En las formulaciones de la invención, el uso de estos cauchos de la cubierta del núcleo permite endurecimiento en la formulación, independientemente de la temperatura o las temperaturas utilizadas para curar la formulación. Es decir, debido a la separación de dos fases inherente a la formulación debido al caucho de núcleo-cubierta como contrasta por ejemplo con un caucho líquido que es miscible o parcialmente miscible o incluso inmiscible en la formulación y puede solidificarse a temperaturas diferentes a las utilizadas para curar la formulación, existe una interrupción mínima de las propiedades de la matriz, ya que a menudo se observa que la separación de fases en la formulación es sustancialmente uniforme en la naturaleza. Además, se puede lograr un endurecimiento predecible, en términos de neutralidad de la temperatura hacia el curado, debido a la dispersión uniforme sustancial.

Se cree que muchas de las estructuras de caucho núcleo-cubierta disponibles de Kaneka en forma de partículas separadas en fase dispersas en resina epoxi tienen un núcleo hecho de un copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, donde el butadieno es el componente principal del copolímero en el núcleo. Otras mezclas madre comercialmente disponibles de partículas de caucho núcleo-cubierta dispersadas en resinas epoxi incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión de 30 por ciento en peso de partículas de núcleo-cubierta en una resina epoxi aromática basada en bisfenol A diglicídico éter; las partículas núcleo-cubierta tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo de elastómero de silicona reticulado sobre el cual se ha injertado un copolímero de acrilato con funcionalidad epoxi, el núcleo de elastómero de silicona representa aproximadamente el 65 por ciento en peso de la partícula núcleo-cubierta, disponible en Wacker Chemie GmbH.

Típicamente, la composición adhesiva puede contener de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso (en una realización, de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 por ciento en peso) de partículas elastoméricas que tienen una estructura núcleo-cubierta. Combinaciones de diferentes partículas núcleo-cubierta

pueden usarse ventajosamente en la presente invención. Las partículas núcleo-cubierta pueden diferir, por ejemplo, en el tamaño de partícula, las temperaturas de transición vítrea de sus respectivos núcleos y/o cubiertas, las composiciones de los polímeros usados en sus respectivos núcleos y/o cubiertas, la funcionalización de sus respectivas cubiertas, etcétera. Se puede suministrar una porción de las partículas de núcleo-cubierta a la composición adhesiva en forma de una mezcla madre en la que las partículas se dispersan establemente en una matriz de resina epoxi y se puede suministrar otra porción a la composición adhesiva en forma de un polvo seco (es decir, sin ninguna resina epoxi u otro material de matriz). Por ejemplo, la composición adhesiva puede prepararse usando tanto un primer tipo de partículas de núcleo-cubierta en forma de polvo seco que tiene un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 micrómetros (más preferiblemente, de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 2 micrómetros) y una segundo tipo de partículas de núcleo-cubierta dispersadas establemente en una matriz de éter diglicidílico de bisfenol A líquido a una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso y que tiene un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 25 a aproximadamente 100 nm. La relación en peso de las partículas de caucho de núcleo-cubierta del primer tipo: segundo tipo pueden ser de aproximadamente 1.5: 1 a aproximadamente 0.3: 1, por ejemplo. El caucho de núcleo-cubierta vendido por Nippon Zeon con el nombre comercial F351 puede, por ejemplo, ser utilizado como el primer tipo de partículas de caucho núcleo-cubierta y los cauchos núcleo-cubierta vendidos por Kaneka Corporation bajo los nombres comerciales KANACE MX120® y KANACE EI MX156® puede, por ejemplo, utilizarse como fuente del segundo tipo de partículas de caucho con núcleo-cubierta.

20 Agentes endurecedores

Los agentes endurecedores adecuados se pueden seleccionar de una amplia variedad de sustancias, pero en general tales materiales son de carácter polimérico u oligomérico, y tienen grupos funcionales tales como grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos amino y/o grupos hidroxilo capaces de reaccionar con los otros componentes de las composiciones de la presente invención cuando la composición se cura por calentamiento (aunque alternativamente los agentes endurecedores pueden estar libres de tales grupos funcionales reactivos).

Los prepolímeros basados en epoxi obtenidos haciendo reaccionar uno o más polímeros terminados en amina tales como poliéteres terminados en amina y polímeros terminados en amino silano con una o más resinas epoxi representan una clase particularmente preferida de agentes endurecedores. Las resinas epoxi útiles para tal fin se pueden seleccionar entre las resinas epoxi descritas anteriormente en esta memoria, con preferencia particular los éteres diglicidílicos de polifenoles tales como bisfenol A y bisfenol F (por ejemplo, que tienen pesos equivalentes epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 1000). Se pueden emplear adecuadamente mezclas de resinas epoxi sólidas y líquidas.

La preparación de tales prepolímeros basados en epoxi a partir de poliéteres terminados en amina es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. Nos. 5,084,532 y 6,015,865, cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad. Hablando en términos generales, a menudo será deseable ajustar la relación de resina de poliéter terminada en amina: epoxi que reacciona de manera que exista un exceso de grupos epoxi con relación a grupos amina de manera que estos últimos grupos funcionales reaccionen completamente (es decir, el prepolímero basado en epoxi no contiene esencialmente grupos amina libres). Se pueden usar mezclas de poliéteres terminados en aminas di- y trifuncionales. Los poliéteres terminados en amina que contienen unidades repetitivas tanto de oxietileno como de oxipropileno (por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, con los copolímeros que tienen una estructura de bloque, cubierta o aleatoria) también se pueden utilizar como el poliéter terminado en amino. Preferiblemente, el poliéter terminado en amino contiene al menos dos grupos amina por molécula. Preferiblemente, los grupos amina son grupos amina primarios.

Cuando se hacen reaccionar las resinas epoxi con el poliéter terminado en amina, se usa preferiblemente un exceso de grupos epoxi sobre los grupos amino para que este último reaccione completamente con grupos epóxido. Típicamente, hay un exceso de 1.5 a 10 veces, por ejemplo, un exceso de 3.5 veces de grupos epoxi con respecto a los equivalentes de hidrógeno activo (AHEW) del poliéter terminado en amina. Al preparar la composición de acuerdo con la presente invención, el componente de prepolímero basado en epóxido preferiblemente se prepara inicialmente en una primera etapa. Para este fin, preferiblemente, las resinas epoxi se hacen reaccionar con el poliéter terminado en amina en la relación deseada. La reacción preferiblemente se lleva a cabo a alta temperatura, preferiblemente a 90° a 130 °C, por ejemplo, a aproximadamente 120 °C, durante una duración de, por ejemplo, tres horas.

Otros agentes endurecedores adecuados incluyen polisulfonas amorfas, es decir, aquellos polímeros que contienen predominantemente grupos éter y sulfona intercalados entre residuos de arileno. Dichas polisulfonas, a veces llamadas polietersulfonas, se pueden preparar mediante los procedimientos que se enseñan en la patente de EE. UU. Nos. 4,175,175, y particularmente 3,647,751, por ejemplo. Las polisulfonas que contienen grupos éter y alquileo además de grupos sulfona son predominantemente amorfas, y son candidatos adecuados para la práctica de la presente invención. Dichas polisulfonas (polietersulfonas) tienen temperaturas de transición vítrea T_g, superiores a 150 °C, preferiblemente superiores a 175 °C, y lo más preferiblemente superiores a 190 °C. La T_g de una poliéter sulfona terminada en amina KM 180 preferida (fabricada) por Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ) es de aproximadamente 200 °C.

En la preparación del prerreactivo basada en epoxi, pueden usarse, por ejemplo, los siguientes compuestos: polioxietileno éteres terminados en amina lineal; polioxipropileno éteres terminados en aminas lineales; compuestos trifuncionales; polímeros protegidos con amino silano; polietersulfonas terminadas con amina; y polisulfonas terminadas con aminas. En la realización preferida, la polietersulfona terminada en amina puede ser KM 170 y/o KM 180 (disponible en Cytec Industries, Inc.).

Se pueden usar otros endurecedores o modificadores de impacto conocidos en la técnica de adhesivo epoxídico además de los preprocesos mencionados anteriormente derivados de la reacción de polímeros terminados en amina o polímeros terminados en amino silano con resinas epoxi. En términos generales, tales endurecedores y modificadores de impacto se caracterizan por tener temperaturas de transición vítrea que varían de -30 °C a 300 °C. Ejemplos de tales endurecedores y modificadores de impacto incluyen, pero no están limitados a: productos de reacción de copolímeros reactivos o productos de reacción epoxi de butadieno (especialmente copolímeros de reacción epoxi de butadieno con comonómeros relativamente polares tales como (met)acrilonitrilo, ácido (met)acrílico o acrilatos de alquilo, por ejemplo, cauchos de butadieno-nitrilo terminados en carboxilo. Otros ejemplos incluyen poliimididas tales como Matrimid 9725 suministrado por Huntsman, polietirimidas tales como Ultem suministrado por GE y otros.

Se pueden usar mezclas de diferentes modificadores/agentes de endurecimiento de impacto auxiliares. La cantidad de agente modificador/endurecedor de impacto auxiliar en las composiciones curables de la presente invención puede variar sustancialmente, pero típicamente es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20 por ciento en peso, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso. En una realización, se contempla que el agente endurecedor esté presente de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% en peso del total.

En otra realización, las composiciones adhesivas termoendurecibles proporcionadas aquí incluyen un segundo agente endurecedor elegido de copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxi, poliamidas, poliimididas y amidoamidas. El copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxi puede incluir, por ejemplo, NIPOL 1472, mientras que la poliamida puede incluir, por ejemplo, nailon. Las poliimididas adecuadas son conocidas por los expertos habituales en la técnica e incluyen, por ejemplo, las descritas en detalle en la patente de EE.UU. No. 5,605,745. Particularmente preferidas son aquellas poliimididas que, debido a la asimetría del dianhídrido o la diamina, particularmente la última, poseen un grado menor de cristalinidad o son totalmente amorfas. Se prefieren las poliimididas basadas en BTDA y AATI. Dichas poliimididas están disponibles comercialmente bajo la marca registrada MATRIMID® 5218 de Ciba-Geigy Corporation, y tienen una viscosidad inherente de > 0.62 dl/g cuando se mide a una concentración del 0.5 por ciento en peso en N-metilpirrolidona a 25 °C. El peso molecular de estas poliimididas más preferidas es mayor de 20,000 Daltons, preferiblemente mayor de 50,000 Daltons, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 100,000 Daltons.

La composición curada proporcionada por la presente invención es capaz de exhibir altas resistencias al pelado y cizallamiento en el intervalo de temperatura de -55 °C a + 180 °C. En el estado curado, estos adhesivos muestran el rendimiento necesario para muchas aplicaciones de uso final, especialmente en la fabricación de estructuras de aeronaves y automóviles de gama alta. La tenacidad de la matriz de resina se puede ajustar, por ejemplo, variando la funcionalidad de las resinas epoxi (di- o tri o tetrafuncionales) que conducen a un cambio en la densidad de reticulación. Las propiedades de tenacidad y cizallamiento del adhesivo curado pueden mejorarse notablemente utilizando un prerreactivo basado en epoxi de esta invención, y otros endurecedores en combinación con partículas de nano núcleo-cubierta.

Agentes de curado

Por el término agente de curado se entiende un componente reactivo capaz de reaccionar con el grupo funcional epoxi o polimerizar el grupo funcional epoxi. Dado que las composiciones de la presente invención son preferiblemente composiciones de una parte o de un solo componente y se curarán a temperatura elevada, también contienen uno o más agentes de curado (endurecedores) capaces de lograr la reticulación o curado de ciertos adhesivos componentes cuando el adhesivo se calienta a una temperatura muy superior a la temperatura ambiente. Es decir, el endurecedor se activa calentando. El endurecedor puede funcionar de manera catalítica o, en algunas realizaciones de la invención, participar directamente en el proceso de curado por reacción con uno o más de los componentes adhesivos.

Se pueden usar como endurecedores térmicamente activables o latentes para las composiciones adhesivas de la presente invención, por ejemplo, guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas bloqueadas, aminas aromáticas y/o mezclas de las mismas. Los endurecedores pueden estar implicados estequiométricamente en la reacción de endurecimiento; sin embargo, también pueden ser catalíticamente activos. Los ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilsoobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y, más especialmente, cianoguanidina (diciandiamida). Representantes de derivados de guanamina adecuados que pueden mencionarse son resinas de benzoguanamina alquilada, resinas de benzoguanamina o metoximetiletoximetilbenzoguanamina. Para los adhesivos

termoendurecibles de un solo componente, el criterio de selección es, por supuesto, la baja solubilidad de esas sustancias a temperatura ambiente en el sistema de resina, de modo que se prefieren los endurecedores sólidos finamente molidos; la diciandiamida es especialmente adecuada. Se asegura así una buena estabilidad de almacenamiento de la composición. La cantidad de agente de curado utilizado dependerá de una serie de factores, que incluyen si el agente de curado actúa como catalizador o participa directamente en la reticulación de la composición, la concentración de grupos epoxi y otros grupos reactivos en la composición, la velocidad de curado deseada y etcétera. Típicamente, la composición contiene de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1 equivalentes de agente de curado por un equivalente de molécula de epoxi.

Generalmente, tales agentes de curado tienen pesos moleculares relativamente bajos y funcionalidades reactivas que son hidroxilo, amina, amida o anhídrido fenólico. Los agentes de curado preferidos son los poliarilenos con funcionalidad amina monomérica y oligomérica en donde entre los grupos arileno están puentes covalentes simples tales como en los diaminodifenilos, o grupos de conexión seleccionados del grupo que consiste en alquileo de 1-8 átomos de carbono, éter, sulfona, cetona, carbonato, carboxilato, carboxamida y similares.

Particularmente preferidos son los poliarilenos con función amina en los que los grupos de conexión son alquileo, éter, sulfona y cetona. Dichos poliarilenos y métodos sintéticos para prepararlos se pueden encontrar en la patente de EE. UU. Nos. 4,175,175 y 4,656,208 que se incorporan aquí como referencia. Los pesos moleculares de los agentes de curado preferidos son inferiores a aproximadamente 800, preferiblemente inferiores a aproximadamente 600, y lo más preferiblemente inferiores a aproximadamente 450. Particularmente preferidos como agentes de curado son la 3,3'-diaminodifenilsulfona y la 4,4'-diaminodifenilsulfona, especialmente la última. Las mezclas de estos agentes de curado también se pueden utilizar. La estequiometría del grupo amino-hidrógeno/epoxi se ajusta preferiblemente a un intervalo entre 0.5 y 1.1, más preferiblemente entre 0.7 y 1.0, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 0.8 y 1.0.

En una realización, el agente de curado de amina es una mezcla de diciandiamida (DICY) y bisurea y la composición se cura a 120 °C. En otra realización, el agente de curado de amina es una diaminodifenilsulfona (DDS) y la temperatura de curado es 180 °C. En ciertas realizaciones, el agente de curado es una combinación de DICY y DDS.

Otros aditivos

Las composiciones de la invención también pueden contener rellenos conocidos tales como las diversas calizas molidas o precipitadas, polvo de cuarzo, alúmina, polvo de aluminio metálico, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de calcio, hojuelas de plata, dolomita, grafito, granito, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras textiles, fibras poliméricas, dióxido de titanio, sílice fundida, nano y sílice de grado hidrofóbico (por ejemplo, TS720), arena, negro de humo, óxido de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, barita y, especialmente, cargas similares a silicato del tipo silicato de aluminio magnesio calcio, por ejemplo wollastonita y clorita. Típicamente, las composiciones de la presente invención pueden contener de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de cargas.

En otra realización, la composición contiene adicionalmente uno o más rellenos tipo platino tales como mica, talco o arcilla (por ejemplo, caolín). Las composiciones adhesivas de acuerdo con la presente invención también pueden contener otros adyuvantes y aditivos comunes, tales como plastificantes, diluyentes reactivos y/o no reactivos, auxiliares de flujo, agentes de acoplamiento (por ejemplo, silanos), promotores de adhesión, agentes humectantes, agentes de pegajosidad, llama agentes retardantes, tixotrópicos y/o reológicos (por ejemplo, sílice pirógena, tixotropos minerales mixtos), inhibidores del envejecimiento y/o corrosión, estabilizadores y/o pigmentos colorantes. Dependiendo de los requisitos de la aplicación de adhesivo con respecto a sus propiedades de procesamiento, su flexibilidad, la acción de rigidización requerida y la unión adhesiva a los sustratos, las proporciones relativas de los componentes individuales pueden variar dentro de límites comparativamente amplios.

Para algunos usos finales, también puede ser deseable incluir colorantes, pigmentos, estabilizadores, agentes tixotrópicos y similares. Estos y otros aditivos se pueden incluir en las composiciones adhesivas termoendurecibles descritas en este documento según sea necesario y a niveles comúnmente practicados en la técnica compuesta. Tras el curado, las composiciones adhesivas termoendurecibles, que incluyen cualquiera de dichos aditivos, formarán una fase rígida continua sustancialmente única.

Películas

Las composiciones de la invención divulgadas en este documento también se pueden usar como películas adhesivas adecuadas para unir dos o más sustratos seleccionados de estructuras compuestas, metálicas o de panel juntas. En una realización, la composición termoendurecible es una película adhesiva que tiene un peso de 0.02 a 0.15 psf. Tales películas pueden incluir además un vehículo tal como una estera tejida o tricotada, o una esterilla aleatoria, derivada de vidrio, poliéster, nailon u otros materiales poliméricos adecuados. Dichos portadores son útiles para controlar el grosor de la línea de unión. Las composiciones de esta invención también se pueden recubrir como películas no soportadas. Las películas no soportadas están generalmente diseñadas para su reticulación sobre la lámina de metal o material compuesto en panel o perforada utilizada en las aplicaciones acústicas para las góndolas de las aeronaves.

Métodos

Los componentes del sistema de resina de la presente invención se mezclan y combinan de acuerdo con los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica de la resina epoxi. Los sistemas de resina epoxi endurecida de la presente invención se pueden usar como adhesivos de película, o como resinas de matriz para la preparación de materiales preimpregnados reforzados con fibras, para lo cual los expertos en las técnicas de materiales compuestos conocen métodos.

Por consiguiente, en un aspecto la invención proporciona métodos para producir películas adhesivas termoendurecibles que tienen propiedades calientes/húmedas mejoradas a altas temperaturas haciendo reaccionar una mezcla que contiene una resina epoxi que contiene partículas de nano núcleo-cubierta con al menos una polisulfona o polietersulfona terminada en amina a una temperatura y tiempo suficiente para formar un prerreactivo, añadiendo al menos otra resina epoxi y al menos un agente de curado de amina al prerreactivo, y recubriendo la mezcla resultante sobre un papel de liberación a una temperatura y peso suficientes para formar una película.

En una realización, la etapa de reacción se realiza a 250-300 °F durante un período de media a dos horas. En una realización particular, la etapa de reacción se realiza a 300 °F durante una (1) hora. En ciertas realizaciones, los pasos se pueden realizar bajo un vacío. Los pasos de mezcla y adición se pueden realizar por un período de entre 15 y 60 minutos.

En una realización, la etapa de recubrimiento se puede realizar a 100-200 °F y recubrirse con un peso de película de 0.02-0.15 psf. En una realización particular, la etapa de recubrimiento se realiza a una temperatura de 150 °F y el peso de la película es 0.06 psf.

En algunas realizaciones, la mezcla de reacción incluye además un bisfenol y un catalizador para la reacción bisfenol-epoxi. También se puede incluir al menos otra resina epoxi y/o carga orgánica.

Las composiciones de la invención son adecuadas para adherir partes hechas de diferentes materiales (metálicos o no metálicos), incluyendo, por ejemplo, madera, metal, metal revestido o pretratado, plástico, plástico relleno, materiales termoendurecibles tales como compuestos de moldeo en láminas y fibra de vidrio y similares, y estructuras de panal. Los sustratos que se van a unir utilizando el adhesivo pueden ser iguales o diferentes entre sí. Las composiciones de la invención se pueden aplicar a una superficie de sustrato mediante cualquier técnica conocida en el arte. En general, el adhesivo se aplica a uno o a ambos sustratos a unir. Los sustratos se ponen en contacto de manera que el adhesivo se encuentra entre los sustratos que se unirán entre sí. A continuación, la composición adhesiva se somete a presión y calentamiento a una temperatura y durante un tiempo en el que el agente de curado latente o curable por calor inicia el curado de la composición que contiene resina epoxi.

Por consiguiente, en otro aspecto, la invención proporciona procedimientos para unir un primer artículo y un segundo artículo proporcionando una composición adhesiva termoendurecible o película adhesiva como se describe en este documento como un punto de contacto entre una superficie del primer artículo y una superficie del segundo artículo y curar los artículos unidos a una temperatura, presión y tiempo suficientes para permitir el curado completo del adhesivo termoendurecible, uniendo así el primer y el segundo artículo.

En una realización, los artículos primero y segundo pueden ser estructuras metálicas, no metálicas, monolíticas o sándwich y se eligen entre estructuras compuestas, metálicas y de panal. Por lo tanto, los artículos unidos pueden ser compuestos/compuestos, metal/metal, compuesto/metal, panal/metal, panal/compuesto, y panal/panal. Las estructuras de panal metálicas de ejemplo incluyen las fabricadas de titanio o aluminio. Ejemplos de estructuras de panal no metálicas incluyen poliamida (Nomax/Kevlar), fenólica brillante y poliimida.

El paso de curado se puede realizar a una temperatura de 325-400 °F., un tiempo de 60-120 minutos y una presión de 25-100 psi. En una realización particular, la etapa de curado se realiza a una temperatura de 350 °F y 40 psi durante 90 minutos.

Otras formas de realización

1. Un adhesivo termoendurecible de acuerdo la presente reivindicación 1.
2. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 1, en la que la composición prerreactiva adicionalmente comprende:
 - iii) un bisfenol y;
 - iv) un catalizador para el bisfenol-epoxirreacción.
3. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 2, en la que el bisfenol se elige entre Bisfenol A, Bis F, Bis S y fluoreno.

ES 2 686 497 T3

4. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 2 o 3, en la que el catalizador es trifenilfosfina.
- 5 5. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en la que la resina epoxi que contiene partículas de nano núcleo-cubierta es diglicidiléter de bisfenol A.
6. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en la que el tamaño de las partículas nano núcleo-cubierta es de 10 a 100 nm.
- 10 7. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en la que el nano núcleo-cubierta comprende un núcleo de butadieno y una cubierta de polimetil metacrilato (PMMA).
8. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el nano núcleo-cubierta comprende un núcleo de copolímero de butadieno-estireno y una cubierta de PMMA.
- 15 9. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en la que el nano núcleo-cubierta comprende un núcleo de polisiloxano y una cubierta de PMMA.
- 20 10. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la resina epoxi que contiene partículas de nano núcleo-cubierta es KANE ACE® MX 120.
11. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el agente endurecedor es una polietersulfona con un peso molecular (Mn) de 8000 a 14000.
- 25 12. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende además un segundo agente endurecedor elegido de copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxi, poliamidas, poliimidas y una amidoamida.
- 30 13. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 12, en la que el copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxi es NIPOL® 1472.
14. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 12, en la que la poliamida es nailon.
- 35 15. Una composición adhesiva termoendurecible s de acuerdo con la realización 12, en la que la poliimida es MATRIMID® 9725.
16. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la resina epoxi multifuncional se elige entre tetraglicidiléter de metilendianilina y una novolaca epoxi.
- 40 17. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 16, en la que el tetraglicidiléter de metilendianilina es MY9655, y en el que el epoxi novolac es Huntsman Tactix XP® 71756.
- 45 18. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el agente de curado de amina se elige entre diamino difenilsulfona (DDS), diciandiamida (DICY), bisureas bloqueadas, aminas y mezclas de las mismas.
19. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 18, en la que el agente de curado de amina es DICY/bisurea y en el que la temperatura de curado es de 250 °F.
- 50 20. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 18, en la que el agente de curado de amina es DDS o una combinación de DICY y DDS, y en el que la temperatura de curado es 350 °F.
21. Una composición adhesiva termoendurecible según cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende además una o más cargas inorgánicas elegidas entre: óxido de aluminio, polvo de aluminio metálico, nano y sílice de grado hidrófobo, y óxido de calcio u hojuelas de plata.
- 55 22. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende además uno o más agentes de control de flujo elegidos entre: sílice amorfa hidrófoba y sílice amorfa hidrófila.
- 60 23. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 22, en la que la sílice amorfa hidrófoba es CAB-O-SIL® TS 720.
- 65 24. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende además uno o más pigmentos elegidos entre: TiO₂ y ZnO.

25. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de la resina epoxi que contiene partículas de nano núcleo-cubierta es de 40% a 50% del total.
- 5 26. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso del agente endurecedor es de 1% a 30% del total.
27. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de la resina epoxi multifuncional es de 5% a 25% del total.
- 10 28. Una película adhesiva termoendurecible adecuada para unir un sustrato elegido entre uno o más de entre: un material compuesto, un metal y una estructura de panal, comprendiendo dicha película una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 27, en donde el peso de la película es de 0.02 a 0.15 psf.
- 15 29. Una película adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 28 que comprende además un vehículo polimérico elegido entre uno o más de vidrio, poliéster y nailon.
- 20 30. Una película adhesiva termoendurecible de acuerdo con la realización 28 o la realización 29, en la que la película se produce a través de un proceso en caliente/fundido o solvatado.
31. Un método para producir un adhesivo termoendurecible de acuerdo con la presente reivindicación 10.
- 25 32. Un método según la realización 31, en el que la etapa de reacción se realiza a 250-300 °F durante un período de 0.5 a 2 horas.
33. Un método de acuerdo con la realización 32, en donde la temperatura es 300 °F y el tiempo es 1 hora.
- 30 34. Un método de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 31 a 33, en el que los pasos (b) y (c) se realizan al vacío, y en el que al menos otra resina epoxi y agente de curado de amina se mezclan con el prerreactivo durante un período de 15 a 60 minutos.
- 35 35. Un método de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 31 a 34, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 200 °F y se recubre desde un peso de película de 0.02 a 0.15 psf.
36. Un método de acuerdo con la realización 35, en el que la temperatura es 150 °F y el peso de la película es 0.06 psf.
- 40 37. Un método de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 31 a 36, en donde la mezcla de reacción comprende además un bisfenol, un catalizador para la reacción bisfenol-epoxi, y al menos otra resina epoxi.
38. Un método de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 31 a 37, en el que la etapa (b) comprende adicionalmente añadir al menos una carga inorgánica a la mezcla de reacción.
- 45 39. Un proceso para vincular un primer artículo y un segundo artículo, el proceso que comprende:
- a) proporcionar una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 27, o una película adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 28 a 30, o una película adhesiva termoendurecible preparada de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 31 a 38 como un punto de
- 50 contacto entre una superficie del primer y segundo artículo; y
- b) curar la composición adhesiva termoendurecible o la película adhesiva termoendurecible mientras está en contacto con la superficie del primer y segundo artículo a una temperatura, presión y tiempo suficientes para permitir el curado completo, uniendo así el primer y el segundo artículo.
- 55 40. Un proceso según la realización 39, en el que el primer y el segundo artículo (primer artículo/segundo artículo) se eligen entre compuesto/compuesto; metal/metal; compuesto/metal; metal/compuesto; panal/compuesto; panal/metal; y panal/panal
- 60 41. Un proceso de acuerdo con la realización 40, en el que el metal se elige entre titanio y/o aluminio.
42. Un proceso de acuerdo con la realización 40, en el que el material compuesto se elige entre poliamida y/o poliimida fenólica brillante.
- 65 43. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 39 a 42, en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura de 325 a 400 °F, un tiempo de 60 a 120 minutos y una presión de 25 a 100 psi.

44. Un proceso de acuerdo con la realización 43, en el que la temperatura es 350 °F, la presión es 40 psi, y el tiempo es 90 minutos.

5 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a un experto en la técnica a comprender adicionalmente ciertas realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están destinados a fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitativos del alcance de las diversas realizaciones de la presente invención.

10

Ejemplo 1 (no inventivo)

Una mezcla que contiene 80 g de KANACE MX 120® (suministrado por Kaneka-contiene 25% en peso de caucho de nano núcleo-cubierta en resina epoxi EPON 828), 20 g de tetra-bromo-bisfenol A (TBBA), 20 g de Paraloid 2691 (Rohm & Hass) y se hacen reaccionar 0.1 g de trifetilfosfina a 300 °F durante una hora. La anterior mezcla que prereaccionó se enfría a 160 °F y se añaden 35 g de tetraglicidiléter de metilendianilina (MY 9655 suministrado por Huntsman) y se mezcla a vacío durante 15 minutos. A esta mezcla, se añaden los agentes de curado diamino difenilsulfona 20 g y DICY 2.5, y sílice amorfa del agente de control de flujo 2 g. La mezcla se agita al vacío durante 15 minutos.

20

La mezcla anterior se reviste sobre un papel de liberación a 150 °F a un peso de película de 0.06 psf. La película se evalúa en cuanto a su rendimiento mecánico mediante unión y prueba de cizallamiento de solape, pelado y temperatura de transición vítrea. La película se cura a 350 °F durante 90 minutos a una presión de 40 psi.

25

Ejemplo 2 (no inventivo)

Se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que la resina KANACE MX 120® se reemplaza con 60 g de EPON 828® y 25 g de Paraloid 2691®. Esta mezcla prereaccionada se usa luego con la resina epoxi adicional y los agentes de curado como se describe en el Ejemplo 1. La mezcla se recubre luego como una película y se prueba para el rendimiento mecánico como se indica en el Ejemplo 1.

30

Resultados de la prueba que muestran la mejora de rendimiento inesperada observada con el uso de la resina KANACE MX 120® se muestran en la Tabla 1.

35

Tabla 1

| Propiedad | Ejemplo 1 (KANACE MX 120®) | | | Ejemplo 2 (EPON 828®) | | |
|---|----------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| Cizallamiento de Solape sobre sustratos de aluminio. (psi) probada según ASTM D1002 | 75°F | 250°F | 285°F | 75°F | 250°F | 285°F |
| | 4894 | 4074 | 3606 | 3892 | 3554 | 2622 |
| Pelado Metal a Metal (pli), probada según ASTM D1763 a 75°F | 39 | | | 28 | | |
| Temperatura de transición vítrea (°C) | 165 | | | 165 | | |

Ejemplo 3

Una mezcla de KANACE MX 120® 80 g y KM Polymer 10 (polietersulfona) se hace reaccionar a 250 °F durante una hora. A este prereactivo, se agrega novolac epoxi 50 g seguido de los agentes de curado como en el Ejemplo 1 y 15 g de polímero KM 180. La película se reviste y se prueba para detectar propiedades mecánicas sobre sustratos de aluminio como se indica en el Ejemplo 1. La formulación comparativa sin resina KANACE MX 120® se muestra en el Ejemplo 4.

40

45 Ejemplo 4

Se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, excepto que el pretratamiento consiste en EPON 828® 60 g, Paraloid 2691® 20 g (para reemplazar la resina KANACE MX 120®) y 10 g de KM 180. El resto de la formulación es el mismo que en el Ejemplo 3. La película está recubierta a 0.05 psf y probada para propiedades mecánicas. Los datos de prueba comparativos entre el sistema de resina que contiene KANACE MX 120® y su reemplazo (EPON 828® + Paraloid 2691®) se muestran en la Tabla 2.

50

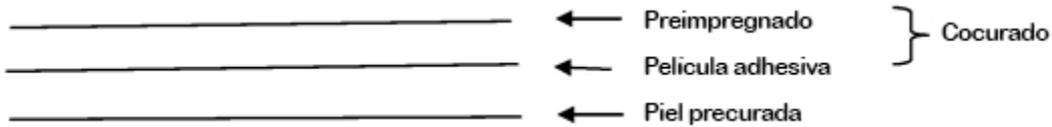
Tabla 2

| Propiedad | Ejemplo 3 (KANACE MX 120® resin-EPON 828® + CSR at 25% en peso) | | | Ejemplo 4 (EPON 828®+Paraloid 2691®) | | |
|---|---|-------|-------|--------------------------------------|-------|-------|
| | 75°F | 250°F | 350°F | 75°F | 250°F | 350°F |
| Cizallamiento de solape (psi) sobre sustratos de aluminio | 4500 | 4500 | 2200 | 3505 | 2925 | 780 |
| M-M Pelado (pli) @ 75°F | 30 | | | 25 | | |

Como se puede ver a partir de los datos en la Tabla 2, la formulación que contiene partículas de caucho nano-núcleo-cubierta (Ejemplo 3) muestra no solo mayor desprendimiento sino también propiedades de cizallamiento superiores inesperadas a temperaturas elevadas.

Ejemplo 5

Se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3. La película adhesiva revestida a 0.05 psf con un portador de esterilla aleatorio se usa luego para unir los sustratos compuestos de epoxi/carbono CYCOM 977-2. Para la cunión, estudios de cizallamiento de solape de área extensa, de una piel de compuesto de 8-10 capas (adherente) se precura a 350 °F y las otras 8-10 capas adherentes se cocuran con la película adhesiva como se muestra a continuación:



Para los estudios de enlace secundario, ambos adherentes están precurados. Para los estudios de cunión, el ciclo de curado consiste en 2 horas a 350 °F y 85 psi. Para los estudios de unión secundaria, el ciclo de curado es de 90 minutos a 350 °F con una presión de 40 psi. Después de la unión, los especímenes se prueban según ASTM D 3165 antes y después de 2000 horas de inmersión en agua a 160 °F. Los resultados de la prueba de cizallamiento de solape se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| | 23°C | 23°C/húmedo | 121°C | 121°C/húmedo |
|------------------------|----------|-------------|----------|--------------|
| Cunido | 5220 psi | 5075 psi | 3710 psi | 3200 psi |
| Secundariamente cunido | 6000 psi | 6090 psi | 4500 psi | 4200 psi |

Los datos en la Tabla 3 muestran que las composiciones del Ejemplo 5 se caracterizan por una alta resistencia al cizallamiento tanto en condiciones secas como húmedas, lo que indica una excelente resistencia a la humedad. La retención de propiedades después de la exposición a la humedad es superior al 90% en las muestras unidas de forma secundaria y superior al 85% en las muestras cunidas. Estos datos indican que las composiciones de esta invención no se ven afectadas por la humedad y retienen la mayor parte de su resistencia después de exposiciones prolongadas a las condiciones de inmersión en agua. El alcance de las presentes enseñanzas se define por las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termoendurecible que comprende:
- 5 a) una composición de prerreactivo formada a través de la reacción de:
- i) una resina epoxi que contiene partículas de núcleo y cubierta de tamaño nanométrico que tienen un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de 10 nm a 100 nm; y
- 10 ii) al menos un agente endurecedor elegido entre una polietersulfona terminada en amina y una polisulfona terminada en amina;
- b) al menos una resina epoxi multifuncional; y
- 15 c) al menos un agente de curado de amina para permitir el curado completo de dicha composición adhesiva a temperaturas de hasta 204 °C,
- en el que cada partícula núcleo-cubierta tiene un núcleo comprendido por un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas y una cubierta que comprende un material polimérico no elastomérico, y
- 20 en el que, tras el curado, dicha composición adhesiva se caracteriza por una alta temperatura de transición vítrea, una mayor tenacidad a la fractura y un aumento de las propiedades de cizallamiento a temperaturas de hasta 177 °C.
- 25 2. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de prerreactivo comprende, además:
- iii) un bisfenol y;
- 30 iv) un catalizador para la reacción bisfenol-epoxi.
3. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente endurecedor es una polietersulfona con un peso molecular (Mn) de 8000 a 14000.
- 35 4. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un segundo agente endurecedor elegido de copolímero de acrilonitrilo-butadieno terminado en carboxilo, poliamidas, poliimidas y un amido-amida.
5. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de curado de amina es una mezcla de diciandiamida (DICY) y bisurea.
- 40 6. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de curado de amina es diaminodifenilsulfona (DDS) o una combinación de DICY y DDS.
- 45 7. Una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además uno o más de:
- i) una carga inorgánica elegida entre uno o más de entre: óxido de aluminio, polvo de aluminio metálico, sílice grado nano e hidrófobo y óxido de calcio u hojuelas de plata;
- 50 ii) un agente de control de flujo elegido entre uno o más de: sílice amorfa hidrófoba, y sílice amorfa hidrófila; y iii) un pigmento elegido de uno o más de: TiO₂ y ZnO.
8. Una película adhesiva termoendurecible adecuada para unir un sustrato elegido entre uno o más de entre: un material compuesto, un metal y una estructura de panel, formándose dicha película a partir de una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el peso de la película es de 98 gsm a 732 gsm.
- 55 9. Una película adhesiva termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 8, en la que dicha película adhesiva está formada sobre un soporte polimérico elegido entre uno o más de vidrio, poliéster y nailon.
- 60 10. Un método para producir una película adhesiva termoendurecible que tiene propiedades mejoradas de calor/humedad a alta temperatura, comprendiendo el método:
- 65 a) hacer reaccionar una mezcla que comprende (i) una resina epoxi que contiene partículas de núcleo-cubierta nanométricas que tienen un tamaño de partícula dentro del intervalo de 10 nm a 100 nm, un núcleo comprendido de

un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas y una cubierta comprendida de un material polimérico no elastomérico, y (ii) al menos una polisulfona o polietersulfona terminada en amina a una temperatura y tiempo suficientes para formar un prerreactivo;

5 b) añadir al menos otra resina epoxi y al menos un agente de curado de amina al pretratamiento; y

c) revestir la mezcla formada a partir de la etapa (b) sobre un papel desprendible a una temperatura y peso suficientes para formar una película adhesiva curable, por lo que, tras el curado, dicha película adhesiva exhibe propiedades calientes y húmedas mejoradas a altas temperaturas.

10 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la etapa de reacción se realiza a 121 °C-149 °C durante un período de 0.5 a 2 horas.

15 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que la etapa (c) se realiza de 38 °C a 93 °C y la película adhesiva formada a partir de la etapa (c) tiene un peso de película de 98 gsm a 732 gsm.

13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que la mezcla de reacción comprende además un bisfenol, un catalizador para la reacción bisfenol-epoxi, y al menos otra resina epoxi.

20 14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la etapa (b) comprende además añadir al menos una carga inorgánica a la mezcla de reacción.

15. Un proceso para unir un primer artículo y un segundo artículo, comprendiendo el proceso:

25 a) proporcionar una composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o una película adhesiva termoendurecible de acuerdo con la reivindicación 8, como un punto de contacto entre una superficie del primer y segundo artículo; y

30 b) curar la composición adhesiva termoendurecible o la película adhesiva termoendurecible mientras está en contacto con la superficie del primer y segundo artículo a una temperatura, presión y tiempo suficientes para permitir el curado completo, uniendo así el primer y el segundo artículo,

35 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que los artículos primero y segundo (primer artículo/segundo artículo) se eligen entre compuesto/compuesto; metal/metal; compuesto/metal; metal/compuesto; panal/compuesto; panal/metal; y panal/panal

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura de 163 °C a 204 °C) un tiempo de 60 a 120 minutos y una presión de 172 kPa a 689 kPa.

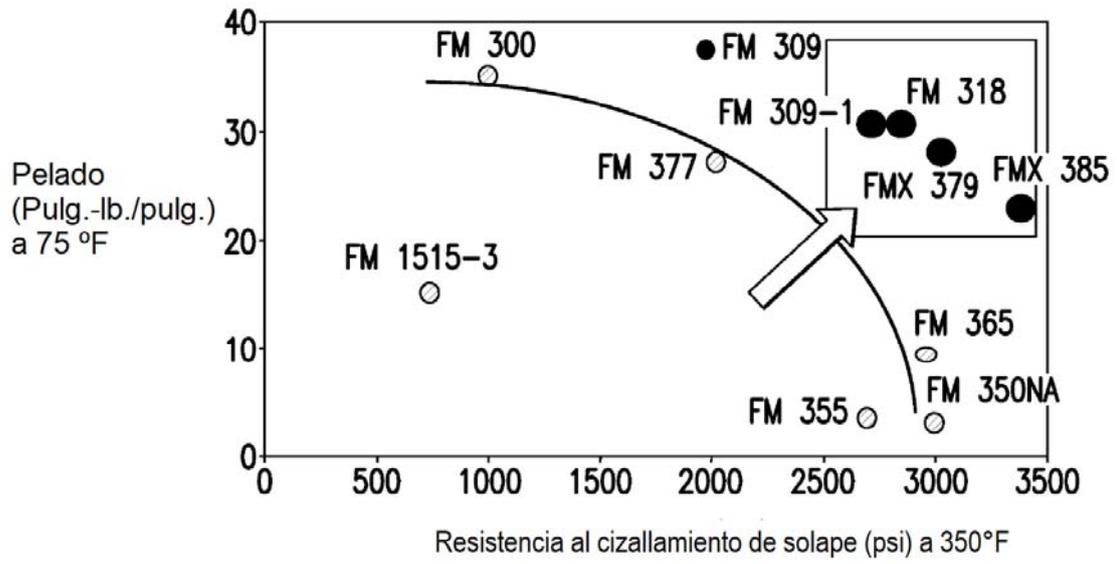


FIG. 1

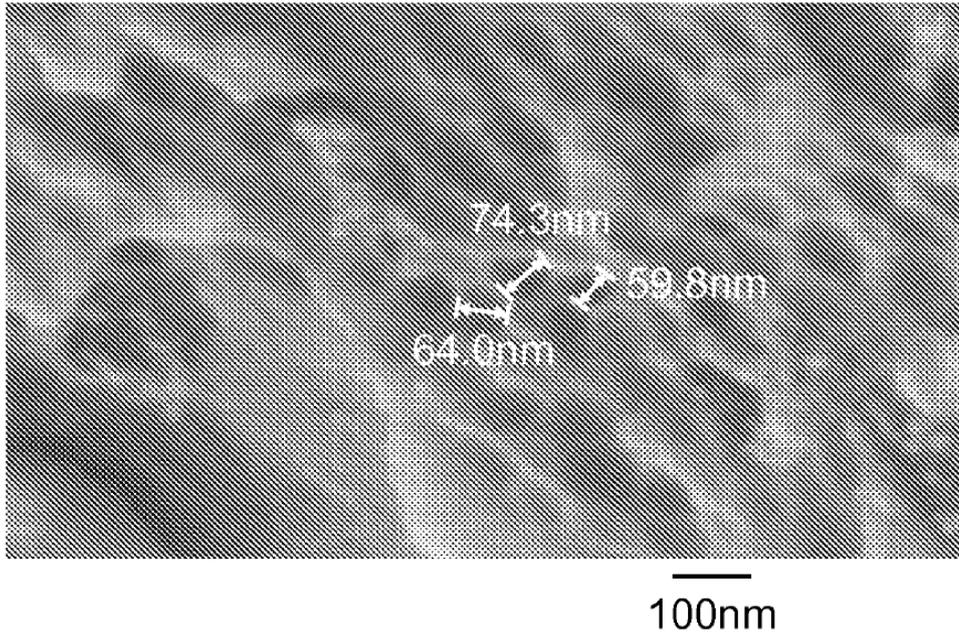


FIG.2