

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 528**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 107/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2007 PCT/US2007/074785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08016889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2007 E 07813567 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2049611**

54 Título: **Composiciones adhesivas basadas en resina epoxi curable**

30 Prioridad:

31.07.2006 US 820821 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf , DE

72 Inventor/es:

LIANG, JENG-LI;
AGARWAL, RAJAT, K.;
FERGUSON, GREGORY, A.;
LAMMERSCHOP, OLAF;
DITTRICH, FRANK y
SCHOENFELD, RAINER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 691 528 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 basadas en resina epoxi curable

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones útiles como adhesivos y, más particularmente, a la preparación de composiciones adhesivas basadas en epoxi con una resistencia al impacto mejorada y/o una adhesión mejorada a los sustratos metálicos oleosos.

10

Breve análisis de la técnica relacionada

En la técnica se describen numerosas composiciones y procesos para la preparación y el uso de una amplia diversidad de composiciones basadas en epoxi y otras resinas y aditivos en un esfuerzo por mejorar la expansión, la resistencia al impacto y otras propiedades fundamentales de los adhesivos útiles en la adhesión, la carga y la preparación de estructuras compuestas. 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 proporcionar un refuerzo estructural incluyen las patentes estadounidenses n.º 5.290.857, 5.686.509, 5.334.654, 6.015.865, 5.278.257, 6.884.854 y 6.776.869 y la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005-0022929.

20

El documento EP 0500009 A1 desvela composiciones de resina epoxi espumables que comprenden una resina epoxi líquida, un agente de curado latente, un agente espumante, un agente tensioactivo y un elastómero de caucho de una resina termoplástica libre de halógeno en polvo de un tamaño de partícula promedio de 150 µm o menos. El documento WO 2007/025007 A1 desvela composiciones de epoxi que contienen una resina epoxi, partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa, un agente de endurecimiento/modificador de impacto auxiliar y un agente de curado latente. Tales composiciones se pueden usar como adhesivos con una resistencia al impacto mejorada. El documento US 6555187 B1 se refiere a composiciones sellantes cristalinas líquidas que comprenden una resina epoxi, partículas finas de caucho que tienen un diámetro de 2 µm o menos, una carga y un agente de curado latente.

25

30

En cuanto a las operaciones avanzadas de adhesivos estructurales, tales como el montaje de vehículos, se requieren adhesivos que proporcionen amplios programas de curado, una mejora de la rigidez, una reducción de la soldadura y energía/gestión. En particular, resultaría altamente deseable el desarrollo de adhesivos estructurales curables térmicamente que no solo tengan estas características, sino que también sean capaces de formar enlaces fuertes en superficies metálicas contaminadas con sustancias oleosas (especialmente superficies que comprenden acero laminado en frío, que tiene la ventaja de ser significativamente menos caro que otros tipos de metales que se podrían usar en la construcción de vehículos).

35

40

En particular, se sabe que el uso de partículas de caucho de núcleo-carcasa que se dispersan de manera estable en una matriz de resina epoxi y que son de tamaño nanométrico (por ejemplo, de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm) es capaz de mejorar las propiedades de impacto de los adhesivos basados en epoxi. Sin embargo, tales materiales tienden a interferir en la capacidad del adhesivo curado para enlazarse fuertemente con una superficie metálica contaminada con aceite.

45 Sumario de la invención

Se ha descubierto que, de manera inesperada, las formulaciones adhesivas mejoradas se pueden preparar mediante el mezclado de resina epoxi, partículas de caucho (preferentemente que tienen una estructura de núcleo-carcasa y/o un tamaño de partícula promedio de menos de 500 nm), al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, al menos un plastificante (por ejemplo, plastificantes de sulfonato, plastificantes de éster de fosfato) y al menos un agente de curado latente capaz de activarse mediante calentamiento. Opcionalmente, tales composiciones también contienen resina epoxi modificada con quelato, agentes de endurecimiento/modificadores de impacto auxiliares, cargas distintas de mica (por ejemplo, óxido de calcio), agentes tixotrópicos (por ejemplo, sílice pirógena, tixotropos minerales mixtos) u otros adyuvantes. Cuando se aplica a un sustrato o vehículo y se cura mediante calentamiento, el adhesivo da como resultado un producto capaz de formar enlaces fuertes a superficies metálicas contaminadas con aceite, al tiempo que, de manera simultánea, presentar un buen endurecimiento al impacto y/o resistencia al impacto.

50

55

Descripción detallada de determinadas realizaciones de la invención

60

REALIZACIONES PARTICULARES

En una realización preferida de la invención, la composición adhesiva comprende al menos una resina epoxi (especialmente un éter de diglicidilo de un polifenol, tal como bisfenol A), al menos un tipo de partículas de caucho de núcleo-carcasa, al menos un plastificante (especialmente un plastificante de éster de fosfato), al menos un poliuretano (especialmente un producto de reacción de un prepolímero terminado en isocianato y un compuesto que

65

tiene uno o más grupos que contienen hidrógeno activo, tales como los grupos hidroxilo y amino, por ejemplo, los grupos fenólicos, alcohol de bencilo, aminofenilo o bencilamino, tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.278.257), al menos un prepolímero basado en epoxi obtenido haciendo reaccionar uno o más polímeros terminados en amina, tales como un poliéter terminado en amina con una o más resinas epoxi y al menos un agente de curado latente activado térmicamente.

En todavía otra realización preferida de la invención, la composición adhesiva comprende al menos una resina epoxi (especialmente un éter de diglicidilo de un polifenol, tal como bisfenol A), al menos un tipo de partículas de caucho de núcleo-carcasa, un plastificante (especialmente un plastificante de éster de fosfato), al menos un poliuretano (especialmente un poliuretano con funcionalidad acrilato), al menos un prepolímero basado en epoxi obtenido haciendo reaccionar uno o más polímeros terminados en amina, tales como un poliéter terminado en amina con una o más resinas epoxi, al menos un antioxidante (especialmente un antioxidante de fenol impedido) y al menos un agente de curado latente activado térmicamente.

En otra realización, la composición adhesiva comprende al menos una resina epoxi (especialmente un éter de diglicidilo de un polifenol, tal como bisfenol A), partículas de caucho de núcleo-carcasa que tienen un tamaño de partícula promedio de 50 a 250 nm y se dispersan establemente en una matriz de resina epoxi líquida, al menos un poliuretano, al menos un plastificante de éster de fosfato y al menos una carga laminar (en particular, mica y/o talco). Tales formulaciones pueden alcanzar una adhesión fuerte particular al acero laminado en frío, al tiempo que, de manera simultánea, también presentar propiedades de impacto superiores.

RESINAS EPOXI

En general, un gran número de poliepóxidos que tienen al menos aproximadamente dos grupos 1,2-epoxi por molécula son adecuados como resinas epoxi para las composiciones de la presente invención. Los poliepóxidos pueden ser compuestos poliepoxídicos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los éteres de poliglicidilo, que se preparan mediante la reacción de epiclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de álcali. Por lo tanto, los polifenoles adecuados son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftaleno. Otros polifenoles adecuados como base para los éteres de poliglicidilo son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o acetaldehído del tipo de resina novolaca.

Otros poliepóxidos, que son en principio adecuados, 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 los ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, los productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dimérico. Otros epóxidos se derivan de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefinicamente insaturados o de aceites y grasas naturales.

Se da preferencia particular a las resinas epoxi líquidas derivadas mediante la reacción de bisfenol A o bisfenol F y epiclorhidrina. Las resinas epoxi que son líquidas a temperatura ambiente tienen, en general, pesos equivalentes de epoxi de 150 a aproximadamente 480.

Las resinas epoxi que son sólidas a temperatura ambiente pueden también, o como alternativa, usarse y pueden igualmente obtenerse a partir de polifenoles y epiclorhidrina; se da preferencia particular a aquellas basadas en bisfenol A o bisfenol F que tienen un punto de fundición de 45 a 130 °C, preferentemente de 50 a 80 °C. Estas se diferencian de las resinas epoxi líquidas sustancialmente por el peso molecular superior de las mismas, cuyo resultado hace que estas se vuelvan sólidas a temperatura ambiente. Las resinas epoxi sólidas tienen, en general, un peso equivalente de epoxi de ≥ 400 .

De manera típica, la composición puede contener de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 55 por ciento en peso (en una realización, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 por ciento en peso) de resina epoxi.

POLIURETANOS

De acuerdo con la presente invención, la composición adhesiva contiene uno o más poliuretanos. El poliuretano puede ser cualquier sustancia oligomérica o polimérica que contenga una pluralidad de enlaces de uretano y/o urea y uno o más segmentos "blandos" (elastoméricos) que tengan una temperatura de transición vítrea menor que la temperatura ambiente (por ejemplo, menor de aproximadamente 0 °C, menor de aproximadamente -20 °C o menor de aproximadamente -40 °C). Los enlaces de uretano y urea se forman, de manera típica, mediante la reacción de un material que contiene hidrógeno activo, tal como un poliol (por ejemplo, poliol de poliéter, poliol de poliéster, polialcohol monomérico, poliol de polibutadieno) o una poliamina con un isocianato (en particular, los compuestos que contienen dos o más grupos isocianato por molécula). En determinadas realizaciones de la presente invención,

el poliuretano seleccionado para usarse es un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato en el que al menos una parte de los grupos isocianato se han reaccionado o bloqueado. Los grupos isocianato del prepolímero pueden estar bloqueados o reaccionados con cualquier reactivo adecuado, tal como alcohol (por ejemplo, un fenol), oxima, amina, lactama (por ejemplo, caprolactama), acetoacetato, malonato o similares. En una realización de la invención, los grupos bloqueantes permanecen en el prepolímero de poliuretano cuando se cura la composición adhesiva, pero, en otras realizaciones, el "desbloqueo" se produce de tal manera que el prepolímero de poliuretano es capaz de reaccionar con otros componentes de la composición adhesiva cuando se usa la composición.

Por ejemplo, el poliuretano puede ser un poliuretano con funcionalidad acrilato, tal como aquellos descritos en las patentes estadounidenses n.º 3.297.745; 4.360.653; 4.390.662; 4.719.268; 4.486.582; 4.618.658; 5.334.654; y 5.700.891. Los poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato pueden comprender el producto de reacción de un prepolímero de uretano terminado en isocianato y un acrilato y/o metacrilato reactivo con isocianato. Los prepolímeros terminados en isocianato se preparan mediante la reacción de un isocianato polifuncional, de manera típica, un diisocianato aromático, con un poliol, preferentemente un poliol de poliéster o un poliéter terminado en hidroxilo de cadena larga, tal como los aductos de óxido de propileno y etileno de polialcoholes C₂ a C₄, politetrametilenglicol (poliTHF) y policaprolactona. Para una mejor flexibilización del adhesivo curado, el peso molecular promedio en número del poliol debe variar de aproximadamente 400 a 4000, preferentemente de 700 a 2000. Las resinas de uretano terminadas en acrilato que utilizan un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de menos de 1000, en general, son extremadamente viscosas. Los polioles de peso molecular superior tienden a causar una separación de fases prematura en el adhesivo formulado, lo que conduce a propiedades físicas deficientes. El prepolímero de uretano terminado en isocianato preferido se prepara mediante cualquier medio conocido, por ejemplo, un polipropilenglicol de un pm de 2000 puede hacerse reaccionar con una mezcla 80/20 de 2,4/2,6-toluenodisocianato. Cualquier otro poliisocianato, tal como metilendifenildisocianato (MDI), diisocianato de isofoforona (IPDI) o parafofenildisocianato (PPDI) también resulta adecuado.

Los acrilatos y metacrilatos ("(met)acrilatos") reactivos con isocianato usados de manera típica para preparar los poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato son hidroxi alquilacrilatos y metacrilatos y estos incluyen: hidroxiacrilatos, tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, acrilato o metacrilato de hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de hidroxipentilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietil hexilo, metacrilato de hidroxibutilo y similares. De manera típica, la parte de éster del acrilato o metacrilato es de un alcohol C₂-C₈. Se pueden usar mezclas de diferentes (met)acrilatos.

Los materiales adicionales que se pueden usar para preparar las sustancias que se seleccionan que se describen como incluidos en la definición de poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato incluyen los siguientes:

prepolímeros que tienen pesos moleculares promedios en número de 250-10.000, preferentemente 700-4000, y que tienen temperaturas de transición vítrea por debajo de aproximadamente 10 grados C, preferentemente por debajo de aproximadamente menos 10 grados C. La funcionalidad promedio de estos prepolímeros es de al menos 2, preferentemente de 2 a 6 y particular y preferentemente de 2 a 3. Los grupos funcionales terminales del prepolímero son reactivos con isocianato y pueden ser amino o hidroxilo o carboxilo o mercapto, preferentemente, hidroxilo. Los prepolímeros particularmente preferidos incluyen polipropilenglicoles lineales y ramificados que tienen pesos moleculares promedios en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 4000; politetrahidrofuranos lineales y ramificados que tienen pesos moleculares promedios en número de entre aproximadamente 700 y aproximadamente 4000; poli(1,2-butilenóxido) lineal y ramificado que tiene pesos moleculares promedios en número de entre aproximadamente 700 y aproximadamente 4000; y poliésteres terminados en hidroxilo que tienen pesos moleculares promedios en número de entre aproximadamente 700 y aproximadamente 4000;

poliisocianatos, preferentemente diisocianatos o triisocianatos, tales como diisocianato de isofoforona, metilendifenildisocianato, toluenodisocianato, hexametildisocianato, tetrametilxilildisocianato y similares; y

acrilatos o metacrilatos reactivos con isocianato, preferentemente hidroxiacrilatos o metacrilatos, tales como hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato y similares.

Los prolongadores de cadena, tales como dioles y triles como 1,4-butanodiol, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y similares se pueden emplear, opcionalmente, en combinación con el/los poliol/es, preferentemente, del 0,01 a aproximadamente el 5 % en peso. Cuando los prolongadores de cadena de triol, tal como se han descrito anteriormente, se añaden durante esta reacción y se usa una cantidad adecuada de poliisocianato, se producen prepolímeros con punta de NCO ramificados. Se pueden usar prolongadores de cadena de diol para controlar el peso molecular del prepolímero resultante. Este polímero con funcionalidad NCO se hace reaccionar después con el acrilato o metacrilato reactivo con NCO para producir materiales que se describen para los fines de la presente invención como poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato.

Los poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato también están disponibles a partir de fuentes comerciales, tales como, por ejemplo, los poliuretanos con funcionalidad acrilato comercializados con el nombre comercial ANCAREZ de Air Products.

Los poliuretanos adecuados para su uso en las composiciones adhesivas de la presente invención incluyen los productos de reacción de prepolímeros terminados en isocianato y los compuestos que tienen uno o más grupos que contienen hidrógeno activo (por ejemplo, grupos hidroxilo, tiol y amino, tales como grupos amino primarios alifáticos, cicloalifáticos, heteroaromáticos y aralifáticos, amino secundarios alifáticos, cicloalifáticos, heteroaromáticos y aralifáticos, alquil amido, fenólico, alcohol de bencilo, aminofenilo o bencilamino o similares, tales como aquellos descritos en las patentes estadounidenses n.º 3.525.779; 3.636.133; 5.278.257; y 6.776.869; la solicitud estadounidense publicada 2005-070634 y el documento WO 2006/128722). Tales poliuretanos pueden o no contener grupos terminales reactivos con isocianato (por ejemplo, grupos terminales que contienen hidrógeno activo). Los poliuretanos de este tipo también están disponibles en el mercado a través de Huntsman Advanced Materials (anteriormente Vantico) con el nombre comercial RAM.

También son adecuados para su uso como poliuretanos en la presente invención los polímeros de uretano aromáticos ramificados que contienen grupos éter, tales como los productos comercializados con los nombres comerciales DESMOCAP 11A y DESMOCAP 12A de Bayer Material Science (que se han descrito como prepolímeros de isocianato bloqueados con 4-nonilfenol o prepolímeros de diisocianato de polipropilenglicol/tolueno bloqueados con 4-nonilfenol).

El poliuretano también puede ser un poliuretano con funcionalidad epoxi del tipo desvelado en las solicitudes estadounidenses publicadas US 2007-0066721 y US 2007-0105983. Tales poliuretanos con funcionalidad epoxi se pueden preparar, por ejemplo, mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con un éter de glicidilo con funcionalidad hidroxilo.

En general, las composiciones adhesivas de la presente invención pueden contener hasta aproximadamente el 20 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 % en peso) de poliuretano.

En realizaciones de la invención, en las que están presentes tanto el plastificante como el poliuretano, la relación en peso de plastificante:poliuretano es, de manera típica, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1 o, en otras realizaciones, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 3:1.

En determinadas realizaciones de la invención, el poliuretano seleccionado para su uso tiene plastificante y/o propiedades de flexibilización. Por ejemplo, el poliuretano comercializado con el nombre comercial DESMOCAP 2540 (que se describe como un prepolímero lineal basado en TDI y polialquilenglicol preparado usando catalizadores de cianuro de doble metal, con los grupos isocianato estando bloqueados) de Bayer Material Science podría resultar adecuado para tales fines.

PLASTIFICANTES

Los plastificantes adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, plastificantes de sulfonato, plastificantes de éster de fosfato, plastificantes de sulfonamida, plastificantes de triéster de glicerina, ésteres de dialquilo de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ésteres de glicol de ácido benzoico o similares. Preferentemente, el plastificante no es un plastificante que contiene ftalato.

Los plastificantes de sulfonato ilustrativos incluyen ésteres de alquilo de ácido sulfónico de compuestos fenólicos, tales como los ésteres de fenil cresilo de ácido pentadecil sulfónico. Los plastificantes de sulfonato adecuados disponibles en el mercado incluyen el plastificante comercializado por Bayer con el nombre comercial MESAMOLL.

Los plastificantes de éster de fosfato incluyen los ésteres orgánicos de ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, ésteres fenólicos de ácido fosfórico, por ejemplo, tricresil fosfato, fosfato de cresil difenilo, fosfato de trifenilo isopropilado, fosfato de 2-etilhexil difenilo, fosfato de isodecil difenilo y fosfato de trifenilo, así como otros fosfatos de triarilo y fosfatos de alquil diarilo. Otros plastificantes de fosfato adecuados incluyen, pero sin limitación, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tributilo y similares.

Los plastificantes de triéster de glicerina adecuados incluyen los compuestos descritos en la patente estadounidense n.º 6.652.774.

También se pueden utilizar plastificantes de sulfonamida, incluyendo, por ejemplo, sulfonamidas aromáticas, tales como sulfonamida de N-(2-hidroxipropil) benceno (comercializada con el nombre comercial UNIPLEX 225 de Unitex Chemical Co.), sulfonamidas de N-etil tolueno, sulfonamida de N-(n-butil) benceno, N-ciclohexil-p-toluenosulfonamida y similares.

Otros plastificantes adecuados para su uso en la presente invención incluyen ésteres de dialquilo 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 ésteres de glicol de ácido benzoico, tales como dibenzoato de dipropilenglicol y monobenzoato de dipropilenglicol.

Las composiciones adhesivas de la presente invención pueden contener, por ejemplo, hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso total de plastificante (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a al 10 o de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 8 por ciento en peso).

5 ANTIOXIDANTES

En determinadas realizaciones de la invención, la composición adhesiva contiene, de manera adicional, uno o más antioxidantes. Los antioxidantes particularmente adecuados para los fines de la presente invención incluyen antioxidantes fenólicos (especialmente fenólicos impedidos), tales como, por ejemplo, los productos de reacción alquilados de fenoles y dienos, tales como el producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno comercializado por Eliokem con el nombre comercial WINGSTAY L y también el 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de estearilo (comercializado con el nombre comercial ANTIOXIDANT 1076 de Akrochem Corp.).

De manera típica, el/los antioxidante/s puede/n estar presente/s en la composición adhesiva a concentraciones de hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2 por ciento en peso).

20 CARGAS LAMINARES

En determinadas realizaciones de la invención, la composición adhesiva contiene, de manera adicional, una o más cargas laminares, tales como mica, copos de vidrio, copos de metal, grafito deslaminado, talco o arcilla (por ejemplo, caolina). Preferentemente, la mica es mica muscovita, tal como mica 4K, en forma de polvo o molida. Las partículas mica pueden tener, por ejemplo, una relación de aspecto relativamente alta (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15), una densidad aparente de aproximadamente 160,18 a aproximadamente 320,37 kg/m³ (de 10 a 20 libras/pie³) y/o un diámetro de partícula medio [D (V, 0,5), el valor de tamaño de las partículas en las que el 50 % de la muestra es menor y el 50 % es mayor que este valor, también conocido como el diámetro medio de masa] de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 micrómetros. De manera típica, la composición puede contener hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3 por ciento en peso) de carga laminar. La superficie de la carga laminar puede someterse a tratamiento, opcionalmente, por ejemplo, mediante la reacción con un agente de acoplamiento, tal como silano.

AGENTES DE CURADO

Dado que las composiciones de la presente invención son preferentemente composiciones de una parte o un único componente y deben curarse a temperatura elevada, estas también contienen uno o más agentes de curado (endurecedores) capaces de lograr la reticulación o el curado de algunos de los componentes adhesivos cuando el adhesivo se calienta hasta una temperatura muy superior a la temperatura ambiente. Es decir, el endurecedor se activa mediante calentamiento. El endurecedor puede funcionar de manera catalítica o, en realizaciones preferidas de la invención, intervenir directamente en el proceso de curado mediante la reacción con uno o más de los componentes adhesivos.

Se pueden usar como endurecedores latentes o activables térmicamente para las composiciones adhesivas de la presente invención, por ejemplo, guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o mezclas de los mismos. Los endurecedores pueden estar implicados estequiométricamente en la reacción de endurecimiento; sin embargo, estos también pueden estar catalíticamente activos. Los ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y, más especialmente, cianoguanidina (diciandiamida). Los representantes de derivados de guanidina adecuados que se pueden mencionar son las resinas de benzoguanamina alquiladas, las resinas de benzoguanamina o la metoximetiletoximetilbenzoguanamina. En cuanto a los adhesivos termoestables de un único componente, el criterio de selección es, sin duda, la baja solubilidad de aquellas sustancias a temperatura ambiente en el sistema de resina, por lo que se prefieren los endurecedores finamente molidos sólidos; la diciandiamida es especialmente adecuada. De este modo, se garantiza una buena estabilidad de almacenamiento de la composición.

Además de o en lugar de los endurecedores mencionados anteriormente, se pueden usar ureas sustituidas catalíticamente activas. Estas son especialmente p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monourón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón). En principio, las aminas de acrílo o alquilo terciarias catalíticamente activas, tales como bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina, también se pueden usar, pero estas son, en muchos casos, demasiado solubles en el sistema de adhesivo, por lo que no se logra una estabilidad de almacenamiento que se pueda usar del sistema de un único componente. También se pueden usar como aceleradores catalíticamente activos diversos derivados de imidazol, preferentemente derivados de imidazol sólidos. Los ejemplos que se pueden mencionar son 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, bencimidazol y N-arilimidazoles o N-alquilimidazoles C₁ a C₁₂. Se da preferencia particular al uso de una combinación de endurecedor y acelerador en la forma de las denominadas diciandiamidas aceleradas en forma

finamente molida. Por tanto, no resulta necesaria la adición por separado de aceleradores catalíticamente activos al sistema de endurecimiento de epoxi.

La cantidad del agente de curado utilizado dependerá de varios factores, incluyendo si el agente de curado actúa como catalizador o interviene directamente en la reticulación de la composición, la concentración de los grupos epoxi y otros grupos reactivos en la composición, la velocidad de curado deseada y así sucesivamente. De manera típica, la composición contiene de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 8 por ciento en peso de agente/s de curado.

PARTÍCULAS DE CAUCHO

Las partículas de caucho, especialmente las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa y/o un tamaño de partícula promedio relativamente pequeño (por ejemplo, de menos de aproximadamente 500 nm o menos de aproximadamente 200 nm), son un componente adicional de las composiciones de la presente invención. En una realización, las partículas de caucho tienen una estructura de núcleo-carcasa y un tamaño de partícula promedio menor de aproximadamente 500 nm. En otra realización, las partículas de caucho no tienen una carcasa, pero tienen un tamaño de partícula promedio menor de aproximadamente 500 nm. En todavía otra realización, las partículas de caucho tienen una estructura de núcleo-carcasa y un tamaño de partícula promedio superior a aproximadamente 500 nm.

Preferentemente, las partículas de caucho son de tamaño relativamente pequeño. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio puede ser de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2 micrómetros o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 micrómetro. En determinadas realizaciones de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio de menos de 500 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula promedio es de menos de aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden tener un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 nm.

Las partículas de caucho tienen, en general, un núcleo comprendido por un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea menor de aproximadamente 0 °C, por ejemplo, menor de aproximadamente -30 °C) rodeado de una carcasa comprendida por un material polimérico no elastomérico (es decir, un polímero termoplástico o termoestable/reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a las temperaturas ambiente, por ejemplo, superior a aproximadamente 50 °C). Por ejemplo, el núcleo puede estar comprendido 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)acrilonitrilo, (met)acrilatos o similares), mientras que la carcasa puede estar comprendida por un polímero o copolímero de uno o más monómeros, tales como (met)acrilatos (por ejemplo, metacrilato de metilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo), anhídridos y ácidos 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 carcasa puede tener grupos ácido que se reticulan iónicamente a través de la formación de carboxilato de metal (por ejemplo, mediante la formación de sales de cationes de metales divalentes). El polímero o copolímero de carcasa también se podría reticular covalentemente a través del uso de monómeros que tienen dos o más enlaces dobles por molécula. La superficie externa de la carcasa puede funcionalizarse con grupos, tales como grupos ácido carboxílico. Otros polímeros de caucho también pueden ser también adecuados para su uso en el núcleo, incluyendo polibutilacrilato o elastómero de polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano particularmente reticulado). Las partículas de caucho pueden estar comprendidas por más de dos capas (por ejemplo, un núcleo central de un material de caucho puede estar rodeado por un segundo núcleo de un material de caucho diferente o el núcleo de caucho puede estar rodeado por dos carcasas de diferente composición o las partículas de caucho pueden tener la estructura núcleo blando, carcasa dura, carcasa blanda, carcasa dura). En una realización de la invención, las partículas de caucho usadas están comprendidas por un núcleo y al menos dos carcasas concéntricas que tienen diferentes composiciones y/o propiedades químicas. Ya sea el núcleo o la carcasa o tanto el núcleo como la carcasa pueden reticularse (por ejemplo, iónicamente o covalentemente), tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.686.509. La carcasa puede injertarse sobre el núcleo. El polímero que comprende la carcasa puede soportar uno o más tipos diferentes de grupos funcionales (por ejemplo, grupos epoxi) que sean capaces de interactuar con otros componentes de las composiciones de la presente invención.

De manera típica, el núcleo comprenderá de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 95 por ciento en peso de las partículas de caucho, mientras que la carcasa comprenderá de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de las partículas de caucho.

Los métodos para preparar partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 3.985.703, 4.419.496, 4.778.851, 5.223.586, 5.290.857, 5.534.594, 5.686.509, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142, 6.180.693, 6.331.580 y la solicitud estadounidense publicada 2005-124761. Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa

también están disponibles a partir de varias fuentes comerciales. Los siguientes cauchos de núcleo-carcasa son adecuados para su uso en la presente invención, por ejemplo: las partículas de núcleo-carcasa disponibles en forma de polvo a través de Wacker Chemie con el nombre comercial GENIOPERL, incluyendo GENIOPERL P22, P23, P52 y P53, que son descritas por el proveedor como que tienen núcleos de polisiloxano reticulados, carcassas de polimetilmetacrilato con funcionalidad epoxi, un contenido de polisiloxano de aproximadamente el 65 por ciento en peso, puntos de reblandecimiento medidos mediante DSC/DMTA de aproximadamente 120 grados C y un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 100 nm, las partículas de caucho de núcleo-carcasa disponibles a través de Rohm & Haas con el nombre comercial PARALOID, en particular, la serie de productos EXL 2600/3600 de PARALOID, que son polímeros injertados que contienen un núcleo de polibutadieno sobre el que se injerta un copolímero de estireno/metilmetacrilato y que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 micrómetros, las partículas de caucho de núcleo-carcasa comercializadas con el nombre comercial DEGALAN de Roehm GmbH o Roehm America, Inc. (por ejemplo, DEGALAN 4899F, que se indica que tienen una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 95 °C), las partículas de caucho de núcleo-carcasa comercializadas por Nippon Zeon con el nombre comercial F351 y las partículas de caucho de núcleo-carcasa comercializadas por General Electric con el nombre comercial BLENDEX.

Las partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa se pueden preparar como una mezcla madre en la que las partículas de caucho se dispersan en una o más resinas epoxi, tales como un éter de diglicidilo de bisfenol A. Por ejemplo, las partículas de caucho se preparan de manera típica como dispersiones o emulsiones acuosas. Tales dispersiones o emulsiones se combinan con la resina epoxi o mezcla de resinas epoxi deseada y se retira el agua y otras sustancias volátiles mediante destilación o similares. Un método de preparación de tales mezclas madres se describe con más detalle en la solicitud de patente europea EP 1632533, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia en su totalidad. Por ejemplo, un látex acuoso de partículas de caucho se puede poner en contacto con un medio orgánico que tenga una solubilidad parcial en agua y, después, con otro medio orgánico que tenga una solubilidad parcial en agua menor que el primer medio orgánico para separar el agua y para 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 se pueden retirar las sustancias volátiles mediante destilación o similares para proporcionar la mezcla madre. Otros métodos para la preparación de mezclas madre de partículas de caucho que tengan una estructura de núcleo-carcasa establemente dispersa en una matriz de resina epoxi se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.778.851 y 6.111.015. Preferentemente, las partículas de caucho se dispersan establemente en la matriz de resina epoxi (es decir, las partículas de caucho de núcleo-carcasa permanecen como partículas individuales separadas con poca o ninguna aglomeración de las partículas o precipitación (sedimentación) de las partículas de la mezcla madre a medida que la mezcla madre se envejece mediante reposo a temperatura ambiente. La carcasa de las partículas de caucho puede funcionalizarse de manera ventajosa para mejorar la estabilidad de la mezcla madre, aunque, en determinadas realizaciones, la carcasa no está funcionalizada (no contiene ningún grupo funcional que reaccione con ninguno de los otros componentes de la composición adhesiva cuando se cura la composición).

Las dispersiones particularmente adecuadas de partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-carcasa en una matriz de resina epoxi están disponibles a través de Kaneka Corporation con el nombre comercial "ACE MX".

Por ejemplo, el núcleo puede formarse predominantemente a partir de materias primas de dienos, tales como butadieno, (met)acrilatos, nitrilos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, y/u otros monómeros cualesquiera que cuando se polimerizan o copolimerizan producen un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea baja. Las carcassas externas se pueden formar predominantemente a partir de materias primas de (met)acrilatos, tales como metilmetacrilato, monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno, y/o hidrocarburos etilénicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, y/u otros monómeros cualesquiera que cuando se polimerizan o copolimerizan producen un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea superior.

Los cauchos de núcleo-carcasa pueden tener un tamaño de partícula en el intervalo de 0,07 a 10 micrómetros, tal como de 0,1 a 5 micrómetros.

El caucho de núcleo-carcasa preparado de esta manera puede dispersarse en una matriz de epoxi o una matriz fenólica. El material de matriz está preferentemente líquido a temperatura ambiente. Los ejemplos de matrices de epoxi incluyen los éteres de diglicidilo de bisfenol A, F o S, o bifenol, epoxis novolac y epoxis cicloalifáticos. Ejemplos de resinas fenólicas incluyen fenóxidos basados en bisfenol-A.

Las partículas de caucho de núcleo-carcasa pueden estar presentes en la matriz de epoxi o fenólica en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 % en peso (de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 40 % en peso).

En las formulaciones de la invención, el uso de estos cauchos de núcleo-carcasa permite que se produzca el endurecimiento en la formulación, independientemente de la temperatura o temperaturas usadas para curar la formulación. Es decir, debido a la separación de dos fases inherente en la formulación debido al caucho de núcleo-carcasa, tal como se 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 de aquellas usadas 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 de naturaleza sustancialmente uniforme.

- 5 Además, el endurecimiento predecible, en términos de neutralidad de temperatura hacia el curado, se puede lograr debido a la dispersión uniforme sustancial.

10 Muchas de las estructuras de caucho de núcleo-carcasa disponibles a través de Kaneka se cree que tienen un núcleo preparado a partir de copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, en las que el butadieno es el componente primario en las partículas separadas por fases, dispersas en resinas epoxi. Otras mezclas madre disponibles en el mercado de partículas de caucho núcleo-carcasa dispersas en resinas epoxi incluyen GENIOPERL M23A (una dispersión del 30 por ciento en peso de partículas de núcleo-carcasa en una resina epoxi aromática basada en éter de diglicidilo de bisfenol A; las partículas de núcleo-carcasa tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y contienen un núcleo elastomérico de silicona reticulado sobre el que se ha injertado un copolímero de acrilato con funcionalidad epoxi; el núcleo elastomérico de silicona representa aproximadamente el 65 por ciento en peso de las partículas de núcleo-carcasa), disponible a través de Wacker Chemie GmbH.

20 De manera típica, la composición puede contener de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso (en una realización, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30 por ciento en peso) de partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa.

25 Las combinaciones de diferentes partículas de caucho de núcleo-carcasa se pueden usar de manera ventajosa en la presente invención. Las partículas de caucho de núcleo-carcasa pueden diferir, por ejemplo, en cuanto al tamaño de partícula, las temperaturas de transición vítrea de sus respectivos núcleos y/o carcassas, las composiciones de los polímeros usados en sus respectivos núcleos y/o carcassas, la funcionalización de sus respectivas carcassas y así sucesivamente. Una parte de las partículas de núcleo-carcasa se puede suministrar a la composición adhesiva en la forma de una mezcla madre en la que las partículas se dispersan establemente en una matriz de resina epoxi y otra parte se puede suministrar a la composición adhesiva en la forma de un polvo seco (es decir, sin ninguna resina epoxi ni otro material de matriz). Por ejemplo, la composición adhesiva se puede preparar usando tanto un primer tipo de partículas de núcleo-carcasa en forma de polvo seco que tienen un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 micrómetros como un segundo tipo de partículas de núcleo-carcasa dispersas establemente en una matriz de éter de diglicidilo de bisfenol A líquido a una concentración de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 % en peso que tienen un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm. La relación en peso de las partículas de caucho de núcleo carcasa del primer tipo:segundo tipo puede ser de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 0,3:1, por ejemplo.

40 En otras realizaciones de la invención, las partículas de caucho no tienen carcassas que encapsulen un núcleo central. En tales realizaciones, la composición química de las partículas de caucho es esencialmente uniforme en cada partícula. Sin embargo, la superficie externa de la partícula se puede modificar mediante la reacción con un agente de acoplamiento, agente de oxidación o similares para potenciar la capacidad de dispersar las partículas de caucho en la composición adhesiva (por ejemplo, reducir la aglomeración de las partículas de caucho, reducir la tendencia de las partículas de caucho a sedimentarse fuera de la composición adhesiva). La modificación de la superficie de las partículas de caucho también puede potenciar la adhesión de la matriz de resina epoxi a las partículas de caucho cuando se cura el adhesivo. Las partículas de caucho pueden irradiarse, como alternativa, para cambiar el grado de reticulación del/de los polímero/s que constituye/n las partículas de caucho en diferentes regiones de la partícula. Por ejemplo, las partículas de caucho se pueden someter a tratamiento con radiación gamma, de tal manera que el caucho se reticula más altamente cerca de la superficie de la partícula que en el centro de la partícula.

50 Los polímeros adecuados para su uso en la preparación de partículas de caucho que no tienen carcassas se pueden seleccionar entre cualquiera de los tipos de polímeros descritos anteriormente como adecuados para su uso como núcleo de las partículas de caucho de núcleo-carcasa. Por tanto, las partículas de caucho pueden estar comprendidas por un material polimérico que tiene propiedades elastoméricas o de caucho (es decir, una temperatura de transición vítrea menor de aproximadamente 0 °C, por ejemplo, menor de aproximadamente -30 °C). Los polímeros adecuados ilustrativos incluyen, pero sin limitación, copolímeros y homopolímeros de dieno y polisiloxanos. El polímero puede contener grupos funcionales, tales como grupos carboxilato, grupos hidroxilo o similares y puede tener una estructura de copolímero en bloque o copolímero lineal, ramificado, reticulado y aleatorio.

60 Las partículas de caucho que no tienen estructuras de núcleo-carcasa, pero que, sin embargo, son adecuadas para su uso en la presente invención, están disponibles a partir de fuentes comerciales. Por ejemplo, se pueden usar las siguientes partículas de caucho suministradas por Eliokem, Inc.: NEP R0401 y NEP R401S (ambas basadas en copolímero de acrilonitrilo/butadieno); NEP R0501 (basadas en el copolímero de acrilonitrilo/butadieno carboxilado; CAS 9010-81-5); NEP R0601A (basadas en polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo; CAS 70131-67-8); y NEP R0701 y NEP 0701S (basadas en copolímero de butadieno/estireno/2-vinilpiridina; CAS 25053-48-9). Se cree que

los materiales anteriores contienen cantidades menores de materiales inorgánicos, tales como carbonato de calcio o sílice.

Las partículas de caucho que se han sometido a tratamiento con un gas reactivo u otro reactivo para modificar las superficies externas de las partículas mediante, por ejemplo, la creación de grupos polares (por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos ácido carboxílico) sobre la superficie de las partículas, son también adecuadas para su uso en la presente invención. Los gases reactivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, ozono, C_{12} , F_2 , O_2 , SO_3 y gases oxidativos. Los métodos de las partículas de caucho que modifican la superficie que usan tales reactivos se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 5.382.635; 5.506.283; 5.693.714; y 5.969.053. Las partículas de caucho modificadas en la superficie adecuadas están también disponibles a partir de fuentes comerciales, tales como los cauchos comercializados con el nombre comercial "Vistamer" de Exousia Corporation.

En los casos en que las partículas de caucho no tienen una estructura de núcleo-carcasa, se preferirá, en general, que las partículas tengan un tamaño de partícula promedio relativamente pequeño. En determinadas realizaciones de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio de menos de aproximadamente 500 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula promedio es de menos de aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho pueden tener un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 nm.

En los casos en que las partículas de caucho se proporcionan inicialmente en forma seca, puede resultar ventajoso garantizar que tales partículas están bien dispersas en la composición adhesiva antes de curar la composición adhesiva. Es decir, los aglomerados de las partículas de caucho se rompen preferentemente para proporcionar partículas de caucho individuales aisladas, lo que se puede llevar a cabo mediante el mezclado profundo y completo de las partículas de caucho secas con otros componentes de la composición adhesiva. Por ejemplo, las partículas de caucho secas se pueden mezclar con resina epoxi y molerse o componerse en estado fundido durante un periodo de tiempo eficaz para dispersar esencial y completamente las partículas de caucho y romper cualquier aglomeración de las partículas de caucho.

De manera típica, en realizaciones de la presente invención, en las que la composición adhesiva contiene partículas de caucho y/o agente/s de endurecimiento/modificador de impacto auxiliar/es, la relación en peso de resina epoxi: peso combinado de modificador de impacto/agente de endurecimiento auxiliar (por ejemplo, prepolímero basado en epoxi) y partículas de caucho que tienen una estructura de núcleo-carcasa es de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 2,5:1 o de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1.

En realizaciones de la presente invención, en las que la composición adhesiva contiene tanto partículas de caucho como uno o más agentes de endurecimiento/modificadores de impacto auxiliares, la relación en peso de agente de endurecimiento/modificador de impacto auxiliar (por ejemplo, prepolímero basado en epoxi): partículas de caucho es de manera típica de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 0,2:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 0,5:1.

AGENTES DE ENDURECIMIENTO/MODIFICADORES DE IMPACTO AUXILIARES

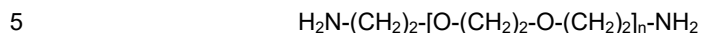
Las propiedades de impacto de las composiciones adhesivas curadas de acuerdo con la presente invención se pueden mejorar o modificar adicionalmente mediante la incorporación de uno o más agentes de endurecimiento y/o modificadores de impacto auxiliares. En una realización, el agente de endurecimiento/modificador de impacto auxiliar contiene uno o más grupos funcionales capaces de intervenir en la reacción del componente de resina epoxi cuando se cura la composición adhesiva. Los grupos funcionales reactivos adecuados incluyen grupos epoxi, grupos ácido carboxílico y similares.

Los prepolímeros basados en epoxi (a veces descritos en el presente documento como "aductos") obtenidos haciendo reaccionar uno o más polímeros terminados en amina, tales como poliéteres terminados en amina o polímeros con terminación de amino silano con una o más resinas epoxi representan una clase particularmente preferida de agentes de endurecimiento/modificadores de impacto auxiliares. Las resinas epoxi útiles para tal fin se pueden seleccionar entre las resinas epoxi descritas anteriormente en el presente documento, dándose preferencia particular a los éteres de diglicidilo de polifenoles, tales como bisfenol A y bisfenol F (por ejemplo, que tienen pesos equivalentes de epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 1000). Las mezclas de resinas epoxi sólidas y líquidas se pueden emplear de manera adecuada.

La preparación de tales prepolímeros basados en epoxi a partir de poliéteres terminados en amina se conoce bien en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 5.084.532 y 6.015.865. Hablando en general, resultará a menudo deseable ajustar la relación de poliéter terminado en amina:resina epoxi que se hace reaccionar de tal manera que haya un exceso de grupos epoxi con respecto a grupos amina de tal manera que los últimos grupos funcionales se hagan reaccionar por completo (es decir, el prepolímero basado en epoxi no contiene esencialmente ningún grupo amina libre).

En la preparación del prepolímero basado en epoxi, se pueden usar, por ejemplo, los siguientes compuestos:

1. éteres de polioxietileno terminados en amina lineales que tienen la Fórmula:



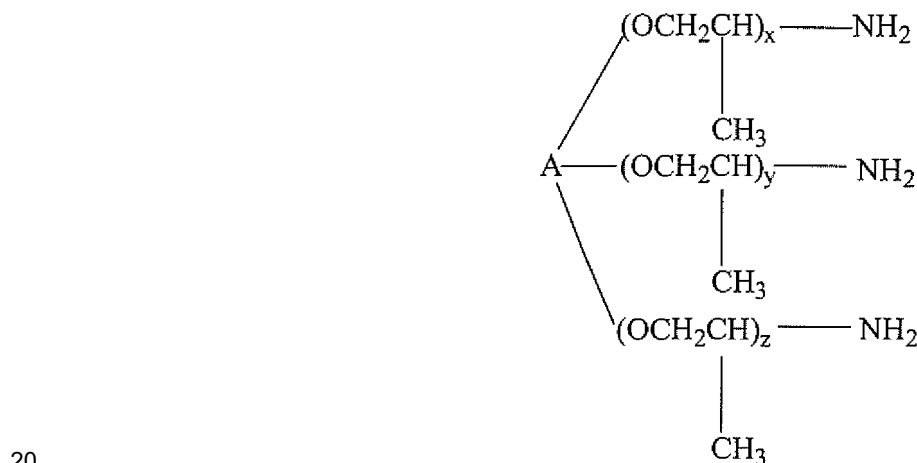
en la que n es preferentemente de 17 a 27.

2. éteres de polioxipropileno terminados en amina lineales que tienen la Fórmula:

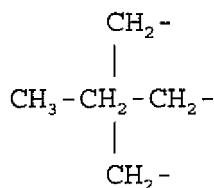


en la que n es preferentemente de 5 a 100. Estos se pueden obtener a través de Huntsman Chemical con el nombre comercial JEFFAMINE® (serie D). El peso molecular promedio en número de tales éteres de polioxipropileno terminados en amina puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 300 a aproximadamente 5000.

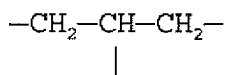
3. compuestos trifuncionales que tienen la Fórmula:



en la que A es

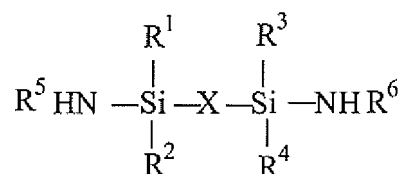


o



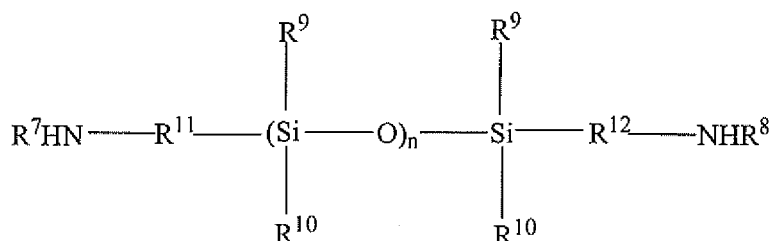
y x, y y z, independientemente entre sí, son de 1 a 40 y x+y+z es preferentemente >6. Los ejemplos representativos de estos compuestos trifuncionales están disponibles en el mercado a través de Huntsman Chemical con el nombre comercial Jeffamine® (serie T). Tales sustancias tienen de manera típica pesos moleculares promedios en número de aproximadamente 300 a aproximadamente 6000.

4. copolímeros con terminación de amino silano, tales como aquellos que pueden estar abarcados por la Fórmula general:



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxí, alquénilo, alquénilo, arilo y arilo; R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno, alquilo y arilo; y X se selecciona entre alquilenilo, alquénilo, arileno, con o sin interrupción mediante un heteroátomo; poliuretanos; poliéteres; poliésteres; poliacrilatos; poliamidas; polidienos; polisiloxanos; y poliimidas.

Por ejemplo, se pueden usar siloxanos terminados en amina, tales como los siloxanos diamino abarcados por:



en los que R^{11} y R^{12} pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilenilo, arileno, óxido de alquilenilo, óxido de arileno, ésteres de alquilenilo, ésteres de arileno, amidas de alquilenilo o amidas de arileno; R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo o arilo; R^7 y R^8 son tal como se han definido anteriormente y n es 1-1.200.

Determinados fluidos de silicona con modificación de amino que están disponibles en el mercado a través de Shin-Etsu con los nombres comerciales KF857, KF858, KF859, KF861, KF864 y KF880 pueden ser útiles en el presente documento. Además, Wacker Silicones ofrece en el mercado una línea de fluidos de silicona con funcionalidad amino designados como L650, L651, L653, L654, L655 y L656 y un polidimetilsiloxano con funcionalidad amino con el nombre comercial WACKER FINISH WR 1600 que pueden ser útiles en el presente documento.

Otros siloxanos o silanos con funcionalidad amino útiles en la formación del aducto incluyen materiales disponibles para su adquisición a través de la división Sivento de Degussa, tales como una composición de silano con funcionalidad amino propia (denominada DYNASYLAN® 1126), un sistema de diaminosilano oligomérico (denominado DYNASYLAN® 1146), N-vinilbencil-N'-aminoetil-e-aminopropilpolisiloxano (DYNASYLAN® 1175), N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® 1189), una composición de silano con funcionalidad amino propia (denominada DYNASYLAN® 1204), N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano (DYNASYLAN® 1411), 3-aminopropilmetildietoxisilano (DYNASYLAN® 1505), 3-aminopropilmetildietoxisilano (DYNASYLAN® 1506), 3-aminopropiltriethoxisilano (DYNASYLAN® AMEO), una composición de amino silano propia (denominada DYNASYLAN® AMEO-T), 3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® AMMO), N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN® DAMO-T) y un propiltrimetoxisilano con funcionalidad triamino (denominado DYNASYLAN® TRIAMO).

Cuando se hacen reaccionar las resinas epoxi con el poliéter terminado en amina, se usa preferentemente un exceso de grupos epoxi sobre los grupos amino de tal manera que estos últimos reaccionen por completo con los grupos epóxido. De manera típica, hay un exceso de 1,5 a 10 veces, por ejemplo, un exceso de 3,5 veces de los grupos epoxi sobre los equivalentes de hidrógeno activo (AHEW) del poliéter terminado en amina. En la preparación de la composición de acuerdo con la presente invención, el componente de prepolímero basado en epoxi preferentemente se prepara inicialmente en una primera etapa. Con este fin, preferentemente, las resinas epoxi se hacen reaccionar con el poliéter terminado en amina c) en la relación deseada. La reacción se lleva a cabo preferentemente a alta temperatura, preferentemente, entre 90 y 130 °C, por ejemplo, a aproximadamente 120 °C, durante una duración de, por ejemplo, tres horas.

Se pueden usar otros endurecedores o modificadores de impacto conocidos en la técnica de adhesivos de epoxi, además de, o como sustitutos de, los prepolímeros basados en epoxi mencionados anteriormente derivados por la reacción de poliéteres terminados en amina con resinas epoxi. Hablando en general, tales endurecedores y modificadores de impacto están caracterizados por tener temperaturas de transición vítrea por debajo de aproximadamente 0 °C, preferentemente por debajo de aproximadamente -30 °C, incluso más preferentemente por debajo de aproximadamente -50 °C. Los ejemplos de tales endurecedores y modificadores de impacto incluyen, pero sin limitación:

los productos de reacción de copolímeros reactivos con epoxi de dienos conjugados, tales como butadieno (especialmente copolímeros reactivos con 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, tales como los productos disponibles en el mercado a través de Noveon con el nombre comercial HYCAR), con resinas epoxi (tal como se describen, por ejemplo, en las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.º US 2003/0196753 y US 2005-0070634 y la patente estadounidense n.º 6.776.869), los aductos de anhídridos (por ejemplo, anhídridos insaturados, tales como anhídrido maleico) y polímeros de dieno (por ejemplo, 1,4-cis polibutadienos líquidos), que tienen de manera típica pesos moleculares promedios en número entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 5000, incluyendo, por ejemplo, los aductos comercializados con el nombre comercial POLYVEST de Degussa Corporation, así como los productos de reacción adicionales de tales aductos con resinas epoxi;

los poliésteres, incluyendo, por ejemplo, los poliésteres amorfos, cristalinos y/o semicristalinos, incluyendo, los poliésteres saturados, preparados mediante la condensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos (o los correspondientes ésteres de alquilo o anhídridos) con dioles que tienen una longitud de cadena de C2 a C20), siendo los poliésteres de peso molecular medio (por ejemplo, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 20.000 de peso molecular promedio en número), tales como los poliésteres comercializados con el nombre comercial DYNACOLL de Degussa Corporation e incluyendo poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico y/o grupos terminales de hidroxilo, así como los aductos de tales poliésteres funcionalizados con resinas epoxi;

los aductos de ácidos grasos diméricos con resinas epoxi (incluyendo, por ejemplo, los aductos comercializados con el nombre comercial EPON 872 de Resolution Performance Products), los aductos comercializados con el nombre comercial HYPOX DA323 (anteriormente ERISSYS EMDA 3-23) de CVC Specialty Chemicals, así como aquellos aductos descritos en la patente estadounidense n.º 5.218.063,

los aductos de triglicéridos que contienen hidroxilo (por ejemplo, aceite de ricino) con resinas epoxi (incluyendo, por ejemplo, los aductos comercializados con el nombre comercial HELOXY 505 de Resolution Performance Products);

los aductos de polisulfuros con resinas epoxi (incluyendo, por ejemplo, los aductos comercializados con el nombre comercial THIOPLAST EPS 350 de Akzo Nobel);

los aductos de copolímeros de dieno y polidienos terminados en amina con resinas epoxi;

los prepolímeros de poliéter con terminación de ácidos hidroxialquilcarboxílicos o hidroxialquilcarboxílicos, o un poliéster, politioéster o poliamida de terminación que contiene segmentos de poliéter, tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.202.390, en particular, los endurecedores de la Fórmula I descrita con detalle en la columna 1, línea 59, hasta la columna 2, línea 16, de dicha patente; los copolímeros de bloque, en los que al menos un bloque polimérico del copolímero tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de 20 °C (preferentemente 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 (preferentemente por encima de 50 °C o por encima de 70 °C), en particular, los copolímeros de bloque que contienen un bloque de poliestireno, un bloque de 1,4-polibutadieno (preferentemente, que tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de aproximadamente -60 grados C) y un bloque de polimetilmetacrilato (preferentemente, que tiene una estructura altamente sindiotáctica, es decir, del >80 %), tales como los copolímeros de SBM preparados mediante los métodos de polimerización viva usando un iniciador de nitróxido (tales como los métodos descritos en las patentes estadounidenses n.º 5.677.387, 5.686.534 y 5.886.112) y comercializados con el nombre comercial NANOSTRENGTH de Arkema y los copolímeros de bloque descritos en la patente estadounidense n.º 6.894.113, los aductos con funcionalidad carboxilo de polímeros terminados en amino o hidroxilo y anhídridos carboxílicos, así como los productos de reacción adicionales de tales aductos con resinas epoxi (tales como aquellos descritos en la patente estadounidense n.º 6.884.854 y la solicitud estadounidense publicada 2005-0215730), los poliésteres terminados en epoxi, tales como los polímeros de óxidos de alquilenos como óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos que se han funcionalizado con grupos epoxi, incluyendo la reacción de los grupos hidroxilo de un polialquilenglicol con epiclorhidrina;

los productos terminados en fenol y terminados en aminofenilo producidos mediante la reacción de un exceso estequiométrico de un dianhídrido o anhídrido carboxílico con una diamina o poliamina y, después, la reacción adicional de los grupos ácido carboxílico o anhídrido carboxílico en exceso con al menos un polifenol o aminofenol, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud estadounidense publicada n.º 2004-0181013.

Se pueden usar mezclas de diferentes agentes de endurecimiento/modificadores de impacto auxiliares. La cantidad total de agente de endurecimiento/modificador de impacto auxiliar en las composiciones curables de la presente invención puede variar sustancialmente, pero de manera típica es de hasta aproximadamente el 40 por ciento en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso.

Cuando se usa un prepolímero basado en epoxi, la composición puede contener de manera típica de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30 por ciento en peso (en una realización, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 por ciento en peso) de tal prepolímero basado en epoxi.

5 PROMOTORES DE LA ADHESIÓN

A fin de ayudar a mejorar la adhesión del adhesivo curado a una superficie de sustrato, especialmente una superficie de sustrato contaminada con sustancias oleosas, tal como se encuentra comúnmente en las operaciones de montaje de vehículos, se añaden uno o más productos de reacción de resinas epoxi y compuestos que contienen grupos funcionales quelantes (en el presente documento denominadas "resinas epoxi modificadas con quelato") a la composición.

Tales productos de reacción incluyen aquellas sustancias comúnmente denominadas en la técnica como "epoxis de quelato" o "resinas epoxi quelantes". Los grupos funcionales quelantes incluyen aquellos grupos funcionales capaces de formar enlaces de quelato con átomos de metales divalentes o polivalentes, ya sea por sí mismos o en cooperación con otros grupos funcionales posicionados en la misma molécula. Los grupos funcionales quelantes adecuados incluyen, por ejemplo, grupos ácido que contienen fósforo (por ejemplo, $-\text{PO}(\text{OH})_2$), grupos ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$), grupos ácido que contienen azufre (por ejemplo, $-\text{SO}_3\text{H}$), grupos amino y grupos hidroxilo (particularmente, grupos hidroxilo adyacentes entre sí en anillos aromáticos). La preparación de tales productos de reacción se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, aquellos métodos descritos en las patentes estadounidenses n.º 4.702.962 y 4.340.716, la patente europea n.º EP 342 035 y los documentos de patente japonesa n.º JP 58-063758 y JP 58-069265. Los productos de reacción de las resinas epoxi y los compuestos que contienen grupos funcionales quelantes también están disponibles a partir de 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 comercializadas por Asahi Denka. De manera típica, la composición puede contener hasta aproximadamente el 8 por ciento en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3 por ciento en peso) de tales resinas epoxi modificadas con quelato.

También se pueden usar otros compuestos que contengan propiedades quelantes de metales en las composiciones de la presente invención para ayudar a potenciar la adhesión del adhesivo curado a una superficie de sustrato, incluyendo, por ejemplo, los promotores de la adhesión descritos en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005-0129955, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia en su totalidad. Las resinas de modificación con funcionalidad acetoacetato comercializadas por King Industries con el nombre comercial K-FLEX XM-B301 también son adecuadas para su uso como promotores de la adhesión.

35 OTROS ADITIVOS

Las composiciones de la invención también pueden contener, además de las cargas laminares mencionadas anteriormente, cargas conocidas, tales como las diversas cretas molidas o precipitadas, polvo de cuarzo, alúmina, arcillas no laminares, dolomita, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras poliméricas, dióxido de titanio, sílice fundida, negro de carbono, óxido de calcio, carbonatos de magnesio de calcio, barita y, especialmente, cargas similares a silicato del tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo, wollastonita y clorita. De manera típica, las composiciones de la presente invención pueden contener de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 por ciento en peso.

En una realización de la invención, la composición contiene, de manera adicional, uno o más agentes de expansión (a veces denominados en la técnica como agentes de soplado). Las propiedades expansibles del adhesivo resultante son particularmente útiles en aplicaciones en las que el llenado completo de un hueco o cavidad en una pieza o elemento es crítico con el fin de mantener la máxima integridad estructural de la pieza o elemento. El adhesivo curado espumado tiene un endurecimiento a la fractura mejorada, confiriendo de este modo resistencia al impacto al conjunto. Si la composición se debe utilizar como una composición de una parte o un único componente, el agente de expansión es preferentemente un agente de expansión latente que causa la expansión o la espumación del adhesivo únicamente cuando se calienta hasta una temperatura significativamente por encima de la temperatura ambiente (de manera típica, una temperatura que se encuentra en el intervalo en el que también se inicia el curado del adhesivo). Aunque se puede emplear cualquier agente de expansión adecuado, tal como un agente de expansión químico, por ejemplo, compuestos azo, hidrazidas y similares, se da preferencia particular a las microesferas expansibles. Las microesferas expansibles comprenden, en general, carcasas o burbujas poliméricas de diámetro pequeño que encapsulan una o más sustancias volátiles, tales como hidrocarburos o halocarburos ligeros. Las carcasas externas normalmente son de carácter termoplástico para permitir el reblandecimiento y la expansión de las microesferas cuando se calientan debido a la volatilización de las sustancias atrapadas dentro de las carcasas. Los polímeros usados en las carcasas pueden ser lineales, ramificados o reticulados y pueden estar compuestos por, por ejemplo, resinas acrílicas, resinas estirénicas, cloruro de polivinilideno, polímeros de nitrilo y similares. De manera típica, el tamaño de partícula promedio de las microesferas expansibles se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 micrómetros. Las microesferas expansibles adecuadas están disponibles en el mercado con los nombres comerciales DUALITE y EXPANCEL a través de Henkel Corporation y Casco Nobel, respectivamente.

En otra realización más, las microesferas de vidrio huecas están presentes en la composición. Las microesferas de vidrio huecas disponibles en el mercado incluyen los materiales comercializados por Minnesota Mining & Manufacturing con el nombre comercial SCOTCHLITE, con calidades adecuadas, incluyendo aquellos disponibles con los nombres B38, C15, K20 y VS 5500. Las microesferas de vidrio tienen preferentemente diámetros en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 micrómetros y/o densidades de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 g/cc. De manera típica, la composición puede contener de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de microesferas de vidrio huecas.

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 la adherencia, agentes humectantes, adherentes, retardantes de llama, agentes de control de reología/tixotrópicos, inhibidores del envejecimiento y/o la corrosión, estabilizantes y/o pigmentos de coloración. En función de los requisitos que tiene la aplicación de adhesivo con respecto a sus propiedades de procesamiento, su flexibilidad, la acción de rigidez requerida y el enlace de adhesivo a los sustratos, las proporciones relativas de los componentes individuales pueden variar en límites comparativamente amplios.

En una realización, la composición incluye un diluyente reactivo, tal como un mono-epóxido (por ejemplo, éteres de monoglicidilo de fenoles sustituidos con alquilo y alquénilo). De manera típica, la composición contiene hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso) de diluyente reactivo.

MÉTODOS DE USO

La composición de la invención es adecuada para adherir piezas entre sí preparadas de diferentes materiales, incluyendo, por ejemplo, madera, metal, metal recubierto o sometido a tratamiento previo, plástico, plástico relleno, materiales termoestables, tales como compuestos de moldeo de láminas y fibras de vidrio y similares. Los sustratos que van a unirse que usan el adhesivo pueden ser los mismos o diferentes entre sí. Se usa preferentemente para el pegado de piezas metálicas y, en particular, para el pegado de láminas de acero, tales como láminas de acero laminadas en frío. Estos también pueden ser láminas de acero electrolgalvanizadas, galvanizadas en baño caliente y/o recaracasas con zinc/níquel, por ejemplo. La composición es especialmente útil para el enlazado de sustratos que tienen superficies contaminadas con sustancias oleosas, ya que se logra una buena adhesión a pesar de tal contaminación.

La composición de la invención se puede aplicar a una superficie de sustrato mediante cualquier técnica conocida en la técnica. Por ejemplo, esta se puede aplicar mediante extrusión desde un robot en forma de perlas sobre el sustrato o mediante métodos de aplicación mecánica, tales como una pistola de calafateo, o mediante cualquier otro medio de aplicación manual y se puede aplicar también usando una técnica en remolino o en flujo continuo. Las técnicas en remolino y en flujo continuo utilizan un equipo bien conocido en la técnica, tal como bombas, sistemas de control, conjuntos de pistola de dosificación, dispositivos de dosificación en remoto y pistolas de aplicación. En general, el adhesivo se aplica a uno o ambos de los sustratos que se van a unir. Los sustratos se ponen en contacto de tal manera que el adhesivo se localiza entre los sustratos que van a enlazarse entre sí. Posteriormente, la composición adhesiva se somete a calentamiento hasta una temperatura en la que el agente curable térmicamente o de curado latente inicia el curado de la composición de resina epoxi.

En una realización, el adhesivo se formula para funcionar como una masa fundida en caliente; es decir, un adhesivo que es sólido a temperatura ambiente, pero capaz de convertirse en un material bombeable o fluido cuando se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura ambiente. En otra realización, la composición de la presente invención se formula para que sea capaz de fluirse o bombearse al sitio de trabajo a temperatura ambiente o ligeramente por encima ya que, en la mayoría de las aplicaciones, resulta preferible garantizar que el adhesivo se caliente únicamente hasta una temperatura a la que todavía no esté activado el agente de curado latente. La composición en estado fundido se puede aplicar directamente a la superficie de sustrato o se puede dejar que fluya a un espacio por separado de los sustratos que se van a unir, tal como en una operación de rebordeado de dobladillo. En otra realización más, la composición se formula (mediante inclusión de un termoplástico finamente dividido o mediante el uso de múltiples curativos que tienen diferentes temperaturas de activación, por ejemplo) de tal manera que el proceso de curado avanza en dos o más etapas (curado parcial a una primera temperatura, curado completo a una segunda temperatura superior). Las dos piezas se unen entre sí, preferentemente justo después de la deposición de la masa adhesiva, enlazando de este modo de manera provisional las dos piezas entre sí.

Preferentemente, el enlace resultante ya tiene suficiente resistencia para que el adhesivo aún no curado no se retire por lavado fácilmente, tal como podría ocurrir, por ejemplo, si las láminas metálicas que se enlazan de manera provisional entre sí se someten a tratamiento con fines de desengrasado en un baño de lavado y, después, en un baño de fosfatado.

La composición preferentemente se cura finalmente en un horno a una temperatura que permanece claramente por encima de la temperatura a la que se aplicó la composición a las piezas a enlazar y a o por encima de la temperatura a la que se activan el agente de curado y/o acelerador y/o agente de expansión latente (si está

presente) (es decir, en el caso del endurecedor, la temperatura mínima a la que el agente de curado se vuelve reactivo hacia los otros componentes del adhesivo; en el caso del agente de expansión, la temperatura mínima a la que el agente de expansión provoca la espumación o expansión del adhesivo). El curado se produce preferentemente a una temperatura por encima de 150 °C, por ejemplo, entre 160 y 220 °C, durante aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos.

Una vez se curan, las composiciones adhesivas de acuerdo con la presente invención se pueden usar como resinas de colada en la industria eléctrica o electrónica o como adhesivos de unión en troquel en la electrónica para el enlazado de componentes a placas de circuito impreso. Las aplicaciones posibles adicionales para las composiciones son como los materiales de matriz para los materiales compuestos, tales como los materiales compuestos reforzados con fibras. Una aplicación particularmente preferida para los adhesivos de acuerdo con la presente invención es la formación de enlaces estructurales en la construcción de vehículos, tales como en rebordes de dobladillo y similares.

En la realización de la invención en la que la composición incluye uno o más agentes de expansión, el adhesivo se puede utilizar para formar espumas estructurales que sirvan para poner rígidas o reforzar las cavidades, los huecos, los elementos estructurales y similares. La composición se puede soportar o contener en un vehículo o receptáculo o similar para posicionar u orientar el adhesivo de tal manera que se expanda en una o más direcciones particulares cuando se calienta para inducir el curado y la espumación. Por tanto, la composición es particularmente útil en el relleno de espacios irregularmente conformados, ya que la composición se expandirá para ponerse en contacto con una parte mayor de las superficies de sustrato en la proximidad de la composición de lo que se produciría si no estuviera presente un agente de expansión. La composición espumada y curada da rigidez y/o aumenta la capacidad de absorción de energía de las cavidades de los vehículos y los elementos estructurales.

Ejemplos 1-6

Se preparó una serie de composiciones adhesivas usando los componentes enumerados en la Tabla 1 (dándose las cantidades de cada componente como porcentaje en peso de la composición total), además de los siguientes componentes usados en la misma cantidad en cada ejemplo:

- el 41,00 % en peso de mezcla madre de caucho de núcleo-carcasa/resina epoxi Kaneka MX156 (el 33 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa; Kaneka Co.);
- el 15,00 % en peso de producto de reacción de poliéter terminado en amina/resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.015.865;
- el 9,00 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa Zeon F351 (Nippon Zeon Chemicals);
- el 2,00 % en peso de resina Adeka EP-49-10N (peso equivalente de epoxi = 225; el 100 % de sólidos; Asahi Denka Kogyo);
- el 3,00 % en peso de aducto de poliéter terminado en amina/anhídrido carboxílico reaccionado adicionalmente con resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.884.854 o la solicitud estadounidense publicada 2005-0215730;
- el 1,50 % en peso de tixótropo mineral mixto GARAMITE 1958 (Southern Clay);
- el 1,00 % en peso de diluyente reactivo CARDOLITE LITE 2513 (Cardolite Co.);
- el 0,15 % en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano SILQUEST A-187J (GE Advanced Materials);
- el 2,00 % en peso de óxido de calcio;
- el 0,50 % de agente tixotrópico SYLOTHIX 53 (J. Rettenmaier & Soehne);
- el 1,50 % en peso de CABOSIL TS-720 (Cabot);
- el 0,30 % en peso de negro de carbono MONARCH 280 (Cabot); y
- el 0,50 % en peso de 1,1-dimetil-3-fenilurea AMICURE UR (Air Products).

Los componentes se mezclaron en una mezcladora SPEEDMIXER (FlackTek, Inc.) durante hasta 3 minutos, desaireándose después la composición adhesiva resultante en un vacío de al menos aproximadamente 0,17 MPa (25 psi) durante 25 minutos.

Las muestras para ensayo de acero laminado en frío (CRS) se limpiaron con acetona y se frotaron con una toallita de papel, antes de recubrirse con 3 g/m² de aceite FERROCOTE 61AUS por un lado. La composición se aplicó en caliente después por el lado oleado de la muestra para ensayo. Las perlas de vidrio (0,25 mm) se rociaron sobre la capa adhesiva antes del revestimiento de las muestras para ensayo. Se usaron pinzas de metal para mantener las dos muestras para ensayo juntas durante el ciclo de cocción. Todos los conjuntos de muestras para ensayo/adhesivos se curaron de acuerdo con el siguiente programa de cocción: 45 minutos a 190 °C, 10 minutos a 205 °C, 45 minutos a 190 °C y 2 horas a temperatura ambiente. Las muestras para ensayo para la realización del ensayo de pelado en T tenían 75 mm de revestimiento y un ancho de 20 mm y se extrajeron usando un aparato de ensayo Instron a una velocidad de 50 mm/min. Se usó la carga promedia a nivel estable para calcular la resistencia al pelado. Las muestras para ensayo para la realización del ensayo de pelado por impacto que tenían la geometría de ensayo de ISO 11343 (30 mm de revestimiento, 20 mm de ancho) se sometieron a una carga de impacto de 90 J a una velocidad de peso de caída de 2 m/s. La resistencia al pelado por impacto se midió en una carga de impacto promedia a nivel estable usando un aparato de ensayo de impacto HV Instron Dynatup 9250. Los resultados del ensayo obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se halló que la composición del Ejemplo 6 presentaba una resistencia

al pelado en T superior y un grado superior de deficiencia cohesiva a las composiciones de los Ejemplos 1-5, al tiempo que seguía proporcionando una alta resistencia al pelado por impacto. Los Ejemplos 1-5 mostraron deficiencia cohesiva, lo que no es aceptable para aplicaciones avanzadas de enlazado estructural. Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que las propiedades superiores logradas en la composición del Ejemplo 6 se pueden atribuir al uso de una combinación de un plastificante de éster de fosfato y un poliuretano.

Tabla 1.

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Resina epoxi ¹	13,05	13,05	13,05	14,90	10,25	10,25
Poliuretano ²	-	-	-	-	5,00	5,00
Plastificante A ³	5,00	2,50	-	-	3,00	-
Plastificante B ⁴	-	2,50	5,00	3,00	-	3,00
Agente de curado ⁵	4,50	4,50	4,50	4,65	4,30	4,30
Resistencia al pelado en T sobre CRS, N/mm	3,8	4,3	10,4	3,4	3,8	11,6
% de deficiencia cohesiva	0	10	60	0	0	100
Resistencia al pelado por impacto a 23 °C, N/mm	28,0	25,0	28,0	25,0	29,0	28,0
¹ éter de diglicidilo de bisfenol A EPON 828 (Hexion Specialty Chemicals, Inc.) o DER 331 (Dow)						
² poliuretano DY965 CH, se cree que se prepara de acuerdo con el Ejemplo 16 de la patente estadounidense n.º 5.278.257 (Huntsman Advanced Materials)						
³ plastificante de sulfonato MESAMOLL (Bayer)						
⁴ tricresil fosfato						
⁵ diciandiamida AMICURE CG1200 (Air Products)						

Ejemplo 7

Se preparó una composición adhesiva que contenía los siguientes componentes:

el 53,66 % en peso de mezcla madre de núcleo-carcasa/resina epoxi (Kaneka MX156, que contiene el 25 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa; Kaneka Co.);
 el 15,00 % en peso de producto de reacción de poliéter terminado en amina/resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.015.865;
 el 9,00 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa Zeon F351 (Nippon Zeon Chemicals);
 el 4,00 % en peso de plastificante de sulfonato MESAMOLL (Bayer);
 el 2,00 % en peso de resina Adeka EP-49-10N (peso equivalente de epoxi = 225; el 100 % de sólidos; Asahi Denka Kogyo);
 el 3,00 % en peso de aducto de poliéter terminado en amina/anhídrido carboxílico reaccionado adicionalmente con resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.884.854 o la solicitud estadounidense publicada 2005-0215730;
 el 0,64 % en peso de antioxidante WINGSTAY L (Eliokem);
 el 1,50 % en peso de tixótropo mineral mixto GARAMITE 1958 (Southern Clay);
 el 1,00 % en peso de diluyente reactivo CARDOLITE LITE 2513 (Cardolite Co.);
 el 0,15 % en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano SILQUEST A-187J (GE Advanced Materials);
 el 2,00 % en peso de óxido de calcio;
 el 0,85 % en peso de mica muscovita 4K;
 el 4,40 % en peso de diciandiamida AMICURE CG1200 (Air Products);
 el 0,50 % de SYLOTHIX 53 (J. Rettenmaier & Soehne);
 el 1,50 % en peso de CABOSIL TS-720 (Cabot);
 el 0,30 % en peso de negro de carbono MONARCH 280 (Cabot); y
 el 0,50 % en peso de 1,1-dimetil-3-fenilurea AMICURE UR (Air Products).

Estos componentes se añadieron en conjunto en el orden enumerado anteriormente hasta el tixótropo mineral mixto GARAMITE 1958 y se mezclaron en una mezcladora SPEEDMIXER durante un minuto. Después, el tixótropo mineral mixto GARAMITE 1958 se añadió y se mezcló con los otros componentes durante un minuto. Los dos siguientes componentes se añadieron y se mezclaron en conjunto durante un minuto antes de añadir los tres componentes finales y continuar el mezclado durante un minuto. La composición adhesiva resultante se desaireó al vacío antes de someterse a ensayo tal como se ha descrito anteriormente en relación con los Ejemplos 1-6.

Se obtuvieron los siguientes resultados del ensayo:

una resistencia al pelado en T sobre CRS, de 3,8 N/mm;
 el 100 % de deficiencia cohesiva;

una resistencia al pelado por impacto a 23 °C, de 22,5 N/mm.

Las excelentes propiedades de la composición adhesiva curada, en comparación con aquellas de los Ejemplos 1-5, se cree que se deben en gran parte al uso de una combinación de plastificante de sulfonato, mica y antioxidante.

Ejemplos 8-10

Se prepararon dos composiciones adhesivas usando los siguientes componentes (dándose las cantidades de cada componente como porcentaje en peso de la composición total), además del 5,00 % en peso de un poliuretano (el Ejemplo 8 usó un poliuretano DY965 CH comercializado por Huntsman Advanced Materials y se cree que se prepara de acuerdo con el Ejemplo 16 de la patente estadounidense n.º 5.278.257; el Ejemplo 9 usó ANCAREZ 2364, un poliuretano con funcionalidad acrilato comercializado por Air Products):

el 41,00 % en peso de mezcla madre de caucho de núcleo-carcasa/resina epoxi MX156 que contiene el 33 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa;
 el 13,00 % en peso de resina epoxi (EPON 828 o DER 331, a través de Dow y Hexion Specialty Chemicals, Inc., respectivamente);
 el 15,00 % en peso de aducto de poliéter terminado en amina/resina epoxi reaccionado adicionalmente con resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.015.865;
 el 9,00 % en peso de partículas de caucho de núcleo-carcasa Zeon F351 (Nippon Zeon Chemicals);
 el 2,00 % en peso de resina Adeka EP-49-10N (peso equivalente de epoxi = 225; el 100 % de sólidos);
 el 3,00 % en peso de producto de reacción de poliéter terminado en amina/anhidrido carboxílico, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.884.854 o la solicitud estadounidense publicada 2005-0215730;
 el 1,50 % en peso de tixótropo mineral mixto GARAMITE 1958 (Southern Clay);
 el 1,00 % en peso de diluyente reactivo CARDOLITE LITE 2513 (Cardolite Co.);
 el 0,15 % en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano SILQUEST A-187J (GE Advanced Materials); el 2,00 % en peso de óxido de calcio;
 el 4,55 % en peso de diciandiamida AMICURE CG1200 (Air Products);
 el 0,50 % de agente tixotrópico SYLOTHIX 53 (J. Rettenmaier & Soehne);
 el 1,50 % en peso de sílice pirógena CABOSIL TS-720 (Cabot);
 el 0,30 % en peso de negro de carbono MONARCH 280 (Cabot); y
 el 0,50 % en peso de 1,1-dimetil-3-fenilurea AMICURE UR (Air Products).

Se preparó una composición adhesiva adicional (Ejemplo 10) de acuerdo con el Ejemplo 9, excepto en que la cantidad de resina epoxi (EPON 828 o DER 331) se redujo hasta el 9,90 % en peso, la cantidad de poliuretano ANCAREZ 2364 se redujo hasta el 3,00 % en peso, la cantidad de diciandiamida AMICURE CG1200 se redujo hasta el 4,40 % en peso y se añadieron tricresil fosfato (5,75 % en peso) y antioxidante WINGSTAY L (0,50 % en peso).

Cuando se sometieron a ensayo las composiciones adhesivas de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2.

Propiedad	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Resistencia al pelado en T sobre CRS, N/mm	4,4	3,9	11,3
% de deficiencia cohesiva	0	0	100
Resistencia al pelado por impacto a 23 °C, N/mm	38,0	33,0	24,0

Las excelentes propiedades de la composición adhesiva curada del Ejemplo 10 (en particular, la alta resistencia al pelado en T y el 100 % de deficiencia cohesiva), en comparación con aquellos de los Ejemplos 8 y 9, se cree que se deben en gran parte al uso de una combinación de poliuretano, plastificante y antioxidante.

Ejemplos 11-16

Se prepararon composiciones adhesivas basándose en los siguientes componentes:

42,6 partes en peso (pep) de mezcla madre de caucho de núcleo-carcasa/resina epoxi;
 8 pep de resina epoxi EPON 828 (Dow);
 15 pep de producto de reacción de poliéter terminado en amina/resina epoxi, preparado de acuerdo con la patente estadounidense n.º 6.015.865;
 7 pep de Adeka EP-49-10N (peso equivalente de epoxi = 225; el 100 % de sólidos; Asahi Denka Kogyo K.K.);
 3 pep de sílice pirógena CAB-O-SIL TS720 (Cabot);
 3 pep de óxido de calcio;
 0,7 pep de acelerador de urea DYHARD UR700 (Degussa);
 0,3 pep de negro de carbono MONARCH 580 (Cabot);

ES 2 691 528 T3

9,5 pep de partículas de caucho de núcleo carcasa Zeon F351 (Nippon Zeon Chemicals);
4,9 pep de diciandiamida DYHARD 100SH (Degussa).

5 Los Ejemplos 11-13 también incluían 6 pep de un prepolímero de poliuretano de bloques, mientras que los Ejemplos 14-16 también incluían 8 pep de este componente.

10 Las cantidades de plastificante de trifenilfosfato (TPP) variaban para cada uno de los Ejemplos 11-16, tal como se muestra en la Tabla 3. Las propiedades adhesivas observadas de cada composición después del curado durante 60 minutos a 190 °C también se indican en la Tabla 3 (cf = deficiencia cohesiva; scf = deficiencia cohesiva en superficie). La resistencia al pelado en T se mejoró significativamente sobre tanto el acero electrogalvanizado como el acero galvanizado en baño caliente cuando estaba presente el plastificante de trifenilfosfato en la formulación adhesiva.

Tabla 3.

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
TPP, pep	0	2	3	0	2	3
	Pelado en T, N/mm	Pelado en T, N/mm	Pelado en T, N/mm	Pelado en T, N/mm	Pelado en T, N/mm	Pelado en T, N/mm
EGS	8,3	10,4	10,2	8,8	11	9,3
HDG	9,7	15,2	16,1	10,9	16,6	16,0
	% de cf/% de scf	% de cf/% de scf	% de cf/% de scf	% de cf/% de scf	% de cf/% de scf	% de cf/% de scf
EGS	70	30/70	70/30	20/10	80/20	10/90
HDG	0/10	60/40	40/60	0/10	90/10	100

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- A) al menos una resina epoxi;
- B) partículas de caucho;
- C) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos;
- D) al menos un agente de curado latente activado térmicamente; y
- E) al menos un plastificante.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas partículas de caucho tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 500 nm, preferentemente de menos de 250 nm.

3. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende adicionalmente al menos un modificador de impacto/agente de endurecimiento auxiliar.

4. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente un prepolímero basado en epoxi obtenido haciendo reaccionar uno o más polímeros terminados en amina con una o más resinas epoxi.

5. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente al menos una resina epoxi modificada con quelato.

6. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas partículas de caucho tienen una estructura de núcleo-carcasa, en la que el núcleo está comprendido preferentemente por un homopolímero de dieno, un copolímero de dieno o un elastómero de polisiloxano y/o la carcasa está comprendida preferentemente por un homopolímero o copolímero de (met)acrilato de alquilo.

7. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho al menos un plastificante se selecciona del grupo que consiste en plastificantes de éster de fosfato y plastificantes de sulfonato, preferentemente se selecciona del grupo que consiste en ésteres fenólicos de ácido fosfórico y ésteres de alquilo de ácido sulfónico de compuestos fenólicos.

8. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho al menos un plastificante se selecciona del grupo que consiste en trifenilfosfato, tricresil fosfato y ésteres de fenil cresilo de ácido pentadecil sulfónico.

9. La composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicha composición está comprendida por entre el 1 y el 8 por ciento en peso de dicho al menos un plastificante.

10. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una carga laminar y/o un antioxidante.

11. La composición de la reivindicación 1, que comprende al menos un poliuretano y al menos un plastificante de éster de fosfato.

12. Un método para la preparación de un artículo compuesto que comprende: poner en contacto una superficie, preferentemente una superficie de metal, con la composición de al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 y curar la composición en contacto con la superficie para preparar un artículo compuesto.

13. El método de la reivindicación 12, en el que al menos dos superficies se ponen en contacto con la composición y se curan en contacto con la misma.

14. El método de la reivindicación 12, en el que la superficie es acero laminado en frío contaminado con al menos una sustancia oleosa.

15. El método de la reivindicación 12, en el que la superficie está contaminada con al menos una sustancia oleosa y la composición comprende adicionalmente al menos una resina epoxi modificada con quelato.