

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 898**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2007 PCT/US2007/024755**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08076211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07853221 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2092018**

54 Título: **Adhesivo epoxi reforzado con olor débil y curado rápido**

30 Prioridad:

15.12.2006 US 639539

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

24.05.2019

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)
5200 Blazer Parkway
Dublin, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

BARKER, MICHAEL J.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 713 898 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

Adhesivo epoxi reforzado con olor débil y curado rápido

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Ninguna

Declaración respecto a investigación federalmente patrocinada

10

No aplicable.

Antecedentes de la invención

15 La divulgación se refiere, en general, a adhesivos epoxi y, más en particular, a un adhesivo epoxi endurecido con adhesión mejorada a compuesto de moldeo en láminas (SMC).

20 El compuesto de moldeo en láminas (SMC), por ejemplo, se define (ASTM) como un compuesto de moldeo en forma de láminas integrales que comprenden una resina termoestable, un refuerzo fibroso y aditivos requeridos para su procesamiento o el rendimiento del producto, por ejemplo, resina, catalizador, espesador, agente de liberación de molde, carga de partículas, pigmento, agente de control de contracción, etc. Estos materiales y otros se conocen, en general, como compuestos reforzados con fibras, compuestos reforzados o simplemente compuestos. El metal puede incluir, pero sin limitación, acero galvanizado sumergido caliente, acero electro galvanizado, acero revestido de e, acero laminado en frío, aluminio desnudo, aluminio anodizado, aluminio grabado, magnesio, etc.

25

Una clase común de adhesivos estructurales útiles en la adhesión de partes de metal a los mismos y a distintos sustratos (por ejemplo, compuestos) son los adhesivos epoxi. Las composiciones de adhesivo epoxi a menudo contienen una resina epoxi polifuncional y se curan mediante la adición de un curativo, que se proporciona normalmente en un envase distinto, a menudo denominado como Parte A y Parte B. La tasa de curado y características de producto están influenciadas por la elección del agente de curado, que está influenciado él mismo por la configuración de la composición adhesiva, tal como dictan las propiedades finales deseadas por el usuario.

30

35 La aceleración de adhesivos epoxi de dos partes ha tomado muchos caminos durante los años, tal como, por ejemplo, el uso de ésteres acrílicos, mercaptanos y grupos hidroxilo. Los ésteres acrílicos producen una rápida reacción, pero dan como resultado, normalmente, polímeros de vidrio frágiles con baja adhesión al SMC. Los mercaptanos también reaccionan enérgicamente, pero dan como resultando polímeros frágiles con baja adhesión y tiene un fuerte olor. El efecto catalítico de grupos hidroxilo se dio a conocer por primera vez por Shechter y col., Industrial Engineering and Chemistry, Vol. 48, n.º 1, págs. 94-97 (1956) en el que se propuso un mecanismo termomolecular. Se citó el fenol como que era mucho más eficaz que los alcoholes alifáticos debido a su acidez relativa. El documento de patente de los EE.UU. n.º 4.129.670 reivindica el uso de fenoles dihidricos, tales como catecol o resorcinol, como extensores de cadena epoxi que "pueden reducir el tiempo de curado y/o temperatura". El documento de patente de los EE.UU. n.º 5.385.990 reivindica el uso de fenoles aromáticos, en los que la sustitución es un grupo de retirada de electrones que provoca un aumento en el valor pKa. Esta patente cita el trabajo previo de la patente de los EE.UU. n.º 4.129.670 y, por tanto, excluye el uso de fenoles aromáticos no sustituidos. Su aditivo preferente es p-clorofenol, que es bastante eficaz; sin embargo, está plagado de un fuerte olor cuestionable y compuestos clorados recientemente, como una clase, han estado bajo escrutinio por fabricantes automovilísticos por ser peligrosos para el medioambiente.

40

45

50 La patente de los EE.UU. n.º 6.486.256 B1 cita el uso de compuestos fenólicos como extensores de cadena, pero reivindica que deben usarse con aminas que tiene solo dos átomos de hidrógeno por molécula, estén libres de agentes de curado polifuncionales y deben usarse junto con un catalizador de base.

Se pueden encontrar composiciones de adhesivo estructural epoxi representativas en, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. n.º 5,385,990, 4,921,912, 4,661,539, 4,740,539 y 4.707.518, las divulgaciones de las cuales se incorporan expresamente en el presente documento por referencia. Diversas combinaciones de resinas epoxi, modificadores de caucho, agentes de curado de aminas, agentes de curado de amidas, agentes de curado de mercaptano, etc. se han propuesto para formular composiciones de adhesivos de alta resistencia.

55

El documento EP 0 118 270 (A2) desvela un catalizador de agente de curado de imidazol modificado para resinas epoxi. El documento WO 02/42349 (A2) desvela endurecedores para resinas epoxi.

60

Breve resumen de la invención

En términos generales, una composición de adhesivo comprende una resina epoxi, un curativo (es decir, un compuesto amina), opcionalmente una carga y un acelerador que comprende una combinación sinérgica de fenol dihidrico (por ejemplo, resorcinol, catecol) y poliol alifático (por ejemplo, glicerina).

65

Otra realización desvelada es un método para unir un primer sustrato que tiene una primera superficie a un segundo sustrato que tiene una segunda superficie con una composición de adhesivo. El método incluye la aplicación de la composición de adhesivo a una o más de la primera superficie o la segunda superficie. La composición de adhesivo comprende una resina epoxi, un endurecedor de amina para la resina epoxi; y un acelerador sinérgico que comprende una cantidad eficaz de un poliol de cadena corta y una cantidad eficaz de un fenol dihidrico que tiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 24 átomos de carbono. La primera y segunda superficies se unen. A continuación, se aplica presión a la primera y segunda superficies para curar la composición de adhesivo. El SMC es un adherendo de candidato principal para unirse con el novedoso adhesivo que se desvela en el presente documento.

Otra realización es un producto unido de un primer sustrato que tiene una primera superficie y un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, estando unidas las superficies mediante el resto secado de una composición de adhesivo. La composición de adhesivo es un adhesivo epoxi formado a partir de una resina epoxi, un endurecedor de amina para la resina epoxi y un acelerador sinérgico que comprende una cantidad eficaz de un poliol de cadena corta y una cantidad eficaz de un fenol dihidrico que tiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 24 átomos de carbono.

Una ventaja de gran interés comercial es que las combinaciones de polioles alifáticos y fenoles dihidricos en una formulación epoxi crean sinergia para conseguir una reacción rápida con una fragilidad reducida y adhesión mejorada al SMC. Otra ventaja es un nuevo adhesivo epoxi reforzado de dos partes que proporciona una tasa de reacción mejorada con una buena adhesión al SMC. Una ventaja adicional que el novedoso adhesivo no padece fallo vidrio frágil que está normalmente asociado con un rápido curado de adhesivos epoxi ni tampoco tiene un olor excesivo. Estas y otras ventajas resultarán evidentes a los expertos en la técnica basándose en la divulgación que se indica en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la naturales y ventajas de la divulgación que se indica en el presente documento, se debe hacer referencia a la siguiente descripción detallada tomada en relación con los dibujos adjuntos, en la que:

las Fig. 1-4 son diagramas de los datos dados a conocer en los Ejemplos.

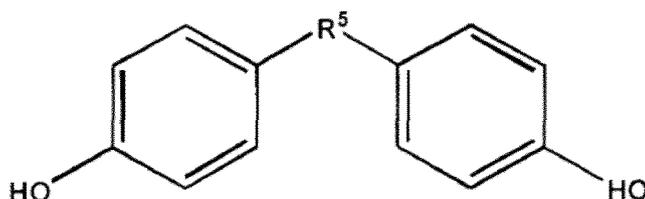
Los dibujos se describirán con más detalle a continuación.

Descripción detallada de la invención

El estudio inicial evaluó el poder catalítico de fenoles dihidricos como aceleradores de reacción con muy buenos resultados. La predisolución de aditivos en parte A o B a temperatura elevada, se evaluó una gran cantidad de compuestos que contienen aminas polifuncionales usando descamación transversal como medio para su comparación. La descamación cruzada implica el solapamiento de un par de muestras para ensayo de SMC de una por tres pulgadas para formar una cruz con el adhesivo entre el solapamiento. La muestra, a continuación, se asienta en un elemento de sujeción calentado durante un tiempo preestablecido y se descama mientras que está caliente. Este ensayo proporciona una comparación relativa de la resistencia del adhesivo frente al tiempo, por tanto, el estado relativo de curado del adhesivo. Estos resultados también modelan el comportamiento de los adhesivos en el momento en el que una herramienta de producción abre su abrazadera para liberar un componente unido en caliente. En concentraciones superiores al 3 por ciento en peso, los fenoles dihidricos son unos aceleradores muy eficaces cuando se emparejan con aminas alifáticas no modificadas. Sin embargo, en esta concentración, el adhesivo se quebró y falló con un patrón vidrioso inaceptable.

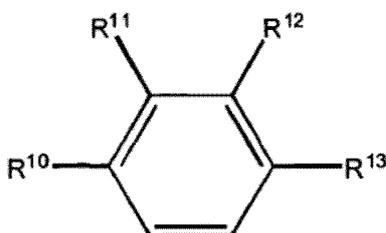
Entonces, el estudio cambió a otros aceleradores de reacción, tales como, polioles de cadena corta. Se observó que la glicerina tenía un afecto positivo leve a una carga del 1 por ciento en peso que se invirtió a concentraciones superiores con las condiciones evaluadas. Se evaluó una combinación se fenol dihidrico y glicerina y se observó sorprendentemente una aceleración sinérgica. Ahora fue posible conseguir valores de descamación cruzada iguales al 6 por ciento en peso de fenol dihidrico usando solo un 3 por ciento en peso en combinación con un 1 por ciento en peso de glicerina (poliol). De forma bastante inesperada, esta mejora de reacción se obtuvo sin el nivel de fragilidad vidriosa y pérdida de adhesión observados a niveles superiores de fenol dihidrico y con un tiempo de apertura más prolongado. El resultado es un epoxi de dos partes capaz de generar un ciclo de curado de 60 segundos a 127 °C con un tiempo de apertura de aproximadamente 17 minutos, olor débil y buena adhesión a un SMC de grado automovilístico. La especificación de Chrysler MS-CC631 con ensayo de cataplasma adicional a 1.000 y 3.000 horas se ha completado con buenos resultados. El ensayo de estabilidad del sistema a 54 °C durante 53 días también se completó con resultados aceptables.

El acelerador epoxi sinérgico, entonces, es una combinación de un poliol y un fenol dihidrico. Los compuestos aromáticos dihidricos de la invención contienen de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 24 átomos de carbono, más preferentemente de aproximadamente 6 y aproximadamente 18 átomos de carbono. Compuestos aromáticos dihidricos adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de alcohol de 3-hidroxibencilo, alcohol de 4-hidroxibencilo, 1,3-dihidroxinaftaleno, 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno y bisfenol que tienen la fórmula:



en donde R^5 es un radical bivalente que contiene de 1 a 8 átomos de C, O, S y/o N, más preferentemente un grupo alquileo o alquilideno que contiene de 1 a 8 átomos de carbono e incluso más preferentemente un grupo alquileo o alquilideno que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de bisfenoles adecuados incluyen, por ejemplo,

Son incluso más preferentes moléculas de anillo aromático único dihidricas de la siguiente fórmula general:



en donde R^{10} es hidroxilo, R^{11} es hidroxilo, hidrógeno o alquilo, R^{12} es hidroxilo, hidrógeno o alquilo y R^{13} es hidroxilo, hidrógeno o alquilo. Ejemplos de moléculas de anillo aromático único dihidricas incluyen, por ejemplo, catecol, resorcinol, hidroquinona, resorcinol de metilo y similares. Las cantidades adecuadas de fenol dihidrico varían de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 25 por ciento basándose en el peso del lado resina epoxi y, más preferente, de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 por ciento, e incluso más preferente, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso.

Alcoholes polihídricos alifáticos inventivos, (polioles), son los que contienen de 2 a 15 átomos de carbono y portan de dos a diez grupos de funcionalidad hidroxilo. Ejemplos de alcoholes polihídricos aceptables incluyen uno o más de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, pentaeritritol, trimetilpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, éter monoetílico de glicerol, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Concentraciones adecuadas de alcoholes polihídricos alifáticos varían de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 9,9 por ciento basándose en el peso del lado de resina epoxi y, más preferente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente el 3 por ciento e incluso más preferente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,5 por ciento en peso.

Haciendo ahora referente a la resina epoxi, una variedad de compuestos monoméricos y poliméricos o mezclas de compuestos que tienen una equivalente epoxi igual o superior a 1 (es decir, en donde el número promedio de grupos epoxi por molécula es 1 o más) se puede usar en la formulación de los adhesivos de la invención. Los compuestos epoxi son bien conocidos según los detalles de técnica citada anteriormente y que se incorpora expresamente en el presente documento por referencia. Compuestos epoxi útiles incluyen, por ejemplo, éteres de poliglicidilo de polioles polihídricos, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y 2,2-bis(4-hidroxi ciclohexilo)propano; éteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácidos glutárico, ácido tereftálico, ácido dicarboxílico de 2,6-naftaleno, tal como, bisfenol A, bisfenol F, 1,1-bis(4-hidroxi fenil) etano, 1,1-bis(4-hidro fenil) isobutano y naftaleno de 1,5-dihidroxilo; resinas epoxi modificadas con restos de acrilato o uretano; resinas epoxi de glicidilamina; y resinas de novolak; y similares y mezclas de los mismos.

Las anteriores resinas epoxi puede aumentarse con resinas epoxi modificadas en la forma de aductos de epoxi-caucho. Tales aductos son bien conocidos e incluyen compuestos epoxi reaccionados con copolímeros de butadieno-(met)acrilonitrilo sólido o líquido que tienen al menos dos grupos que son reactivos con grupos epoxi, que incluyen, por ejemplo, carboxilo, hidroxilo, mercapto y amino. Tales copolímeros elastómeros funcionales que tienen grupos funcionales son artículos bien conocidos de comercio y no necesitan describirse en mayor detalle en el presente documento.

Haciendo ahora referencia al endurecedor, tal endurecedor o agente de curado comprende diversas poliaminas alifáticas, poliamidoaminas, poliaminas alicíclicas, aminas terciarias y diversas mezclas de las mismas se pueden usar. Ejemplos de endurecedores de aminas incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, etilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, pentaetilenhexamina, hexametildiamina,

trimetil-1,6-hexanodiamina, polieterdiamina, dietilaminopropilamina, oleilamina, diamina de isoforona, dietanolamina, trietanolamina, tris(dimetil)aminoetilfenol, tris(dimetil)aminometifenol, dimetilaminometilfenol, m-xilenodiamina, diaminodifenilsulfona, bis(aminopropil)piperazina y N-aminoetilpiperazina. De acuerdo con la invención, se usan poliaminas alifáticas, que están modificadas por condensación con ácidos grasos de tall oil. Adicionalmente, se usan bases de Mannich y poliaminas aromáticas, tales como xilendiamina, como endurecedores de aminas.

Para obtener una elevada flexibilidad, resistencia y estabilidad al agua mejorada, se usan amidoaminas o poliamidas. Las amidoaminas pueden contener grupos flexibles, en particular, la estructura principal de ácido linoleico dimerizado. Estos materiales pueden obtener a partir de fuentes comerciales, es decir, Versamid 140 (el producto de reacción de ácido linoleico dimerizado con aminas primarias alifáticas).

Ingredientes opcionales en la composición adhesiva incluyen, por ejemplo, fosfina, poliamina, poliamidoamina y catalizadores de poliamida y agentes de curado; partículas y cargas de refuerzo y agentes tixotrópicos, pigmentos tinctoriales, pigmentos opacificantes (por ejemplo, TiO₂) y aditivos convencionales similares. Las cargas se usan en el adhesivo para ayudar a mantener la viscosidad, mejorar la resistencia al pandeo y proporcionar refuerza al material curado final, así como reducir los costes finales del producto. Cargas útiles incluyen, por ejemplo, Kevlar®, caolín, talco, mica, arcilla de bentonita, carbonato de calcio, cualquiera de las sales inorgánicas alcalino-térreas, metales tales como aluminio o hierro en polvo, óxidos de metal tales como óxido férrico u óxido de aluminio, sílice, perlas cerámicas como las disponibles con el nombre comercial de Zeeospheres de Zeelan Industries, Inc., o cualquier otra carga (y mezclas de las mismas) bien conocidas por los expertos en la técnica de formulación de adhesivos. El tamaño de partícula de la carga puede variar en el intervalo nanométrico a micrométrico.

El adhesivo desvelado está particularmente bien adaptado para su uso en una variedad de compuestos reforzados con fibras, que incluyen, por ejemplo, sustratos de compuesto de moldeo en láminas (SMC). Entre los sustratos de poliéster reforzado con fibra de vidrio útiles en el presente documento son aquellos que se proporcionan por Ashland Performance Materials, Dublín, OH (Fase β, Fase δ, Fase ε), GenCorp, Marion, Indiana (sustratos GC-7113, GC-8002 y GC-7101), Rockwell International Corporation, Centralia, Illinois (Sustrato RW 9468), Budd Company, Madison Heights, Michigan (Sustrato DSM 950 y DSM 951) y Eagle Picher Plastics, Grabill, Indiana (Sustrato EP SLI-213) y similares. piezas de carrocería de vehículos y caminos fabricadas con compuesto de moldeo en láminas (SMC) también se adhieren usando los adhesivos de uretano estructural de rápido curado y pueden ahora adherirse usando el adhesivo epoxi de dos partes desvelado.

El adhesivo desvelado también se puede usar para unir metal. Metales incluyen, por ejemplo, acero galvanizado sumergido caliente, acero electro galvanizado, acero revestido de e, acero laminado en frío, aluminio desnudo, aluminio anodizado, aluminio grabado, magnesio y similares.

La composición de adhesivo se formula mediante mezclado simple, a menudo bajo condiciones de alta temperatura y cizalla, de los ingredientes. Para usos de SMC o metal, la composición de adhesivo se aplica, preferentemente, robóticamente mediante extrusión de una placa de prensado o manualmente con un cartucho lado a lado, aunque puede diluirse con un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, metiletilcetona y aplicarse mediante revestimiento con rodillos convencional, tanto directa como indirecta, aplicación por pulverización, aplicación por sumersión, cartucho lado a lado o cualquier técnica de aplicación que sea necesaria, deseable o conveniente. No se necesita imprimación del compuesto o sustrato de metal cuando se usa el adhesivo de la invención. Las partes se unen, entonces, bajo presión a temperatura ambiente u, opcionalmente, a temperaturas elevadas (es decir, superiores a 82 °C) para facilitar su curado.

Mientras que la invención se ha descrito e ilustrado en conexión con determinadas realizaciones preferentes de la misma, será obvio para los expertos en la técnica, que la invención no se limita a las mismas. Por consiguiente, se prevé que las reivindicaciones adjuntas cubran toda modificación, que se encuentre dentro del espíritu y alcance de la presente invención. Todas las referencias citadas en el presente documento se incorporan expresamente en el presente documento por referencia.

Los siguientes ejemplos muestran el modo en el que se ha practicado la invención, pero no deben interpretarse como una limitación. En esta solicitud, todos los porcentajes y proporciones son en peso y todas las unidades se encuentran en el sistema métrico, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Lista de materias primas

Componentes de lado de resina epoxi	Descripción
Epon 834	Éter de diglicidilo de resina epoxi de bisfenol A, EEW = 260, (mayor peso molecular epoxi que estándar), disponible en Hexion Specialty Chemical.
Epon 828	Éter de diglicidilo de resina epoxi de bisfenol A, EEW = 189, (resina epoxi estándar), disponible en Hexion Specialty Chemical.

ES 2 713 898 T3

Componentes de lado de resina epoxi	Descripción
Epon 58006	Copolímero en bloque ABA con B = caucho nitrilo butadieno terminado en carboxilo, CTBN, (contenido de acrilonitrilo = 18 %, Tg = -52C) y A = Epon 828 resina epoxi, disponible en Hexion Specialty Chemical.
Epon 58042	Copolímero en bloque ABA con B = caucho nitrilo butadieno terminado en carboxilo, CTBN, (contenido de acrilonitrilo = 26 %, Tg = -39C) y A = éter de diglicidilo de dimetanol de ciclohexano, disponible en Hexion Specialty Chemical.
Heloxi 505	Éter de poliglicidilo de aceite de ricino, disponible en Hexion Specialty Chemical.
Talco RSC Mistron	Silicato de magnesio hídrico, disponible en Cyprus Industrial Minerals.
Winofil SPM	Carbonato de calcio precipitado revestido con ácido graso, disponible en Zeneca Resins.
Cab-O-SilTS-720	Dióxido de silicio hidrófobo sintético tratado con aceite de silicona, "sílice pirógena", disponible en Cabot Corporation.
Glicerina	Poliol de cadena corta, disponible en Aldrich.
Catecol	Fenol dihídrico, 1,2-dihioxibenceno, mp = 105 °C, disponible en Aldrich.
Resorcinol	Fenol dihídrico, 1,3-dihidroxibenceno, mp = 111 °C, disponible en Aldrich.
Versamid140	Resina de poliamida a base de ácido graso y poliaminas, AHEW = 97, disponible en Henkel.
ATBNX42	caucho líquido de acrilonitrilo butadieno terminado en diamina de 2-metilpentametileno, (contenido de acrilonitrilo = 18 %, Tg = -59C, AHEW = 225), disponible en Emerald L.C.C.
AEP	Aminoetil-piperazina, amina alifática no modificada, AHEW = 43, disponible en Air Products.
TETA	Trietilentetramina, amina alifática no modificada, AHEW = 27, disponible en Air Products.
DEH52	Aducto de dietilentriamina con epoxi líquido, AHEW = 45, disponible en Dow Chemical.
D230	Amina de polioxipropileno, AHEW = 60, disponible en Huntsman.
Stan-tone 29746	Dispersión de pigmento de carbón vegetal disponible en Polyone.

Sustrato

5 El compuesto de moldeo de láminas, (SMC), que se usó en la presente investigación se obtuvo principalmente en fase delta a partir de Ashland Special Chemical, Dublín, Ohio.

CMS alternativo usado en el presente estudio se obtuvo de Menzolit en Alemania y se designó como 7226.

10 La tecnología es adaptable para otros diversos sustratos tales como metal, materiales termoplásticos y termoestables.

Definiciones generales

Parte A	Se refiere al lado de resina epoxi
Parte B	Se refiere al lado curativo a base de amina
RF	100 % de Rotura de fibras en el sustrato
Ciclo de cataplasma	Envolver muestras para ensayo de tracción y cizallamiento en bateo de algodón y colocar en bolsa con cierre cremallera, añadir 10 veces el peso de algodón en agua DI, retirar aire y sellar, a continuación, colocar en un horno a 70 °C durante 7 días; retirar las muestras del algodón y colocar a -20 °C durante 2 h, a continuación, 2 h a 22 °C y someter a ensayo.
Ciclo VDA	Cada ciclo consiste en 24 h en pulverización salada, ASTM B117, seguido por 4 días que consiste cada uno en 8 h a 38 °C/ 100% de humedad relativa (HR) y 16 horas a 22 °C, seguido por 68 horas a 38 °C/100 % de HR. Cuando se completan 10 ciclos, las muestras se someten a ensayo a 22 °C.
Ciclo de acondicionamiento	Cada ciclo consiste en 24 h a 79 °C, a continuación 24 h a 38 °C/100% de humedad relativa, seguido por 24 h a -29 °C.

Cuando los números de ciclos se completan, se realiza el ensayo a 22 °C.

Composición de adhesivo

- Las formulaciones de adhesivo se prepararon mediante mezclado simple a temperatura elevada. Las mezclas individuales se prepararon en una caldera de resina de 2.000 ml tapada con una tapa de tres bocas. una boca se equipó con una hoja de mezcla de alta cizalla; las otras dos actuaron como entrada y salida para el vacío y purga de argón. La parte A o lado epoxi se preparó añadiendo las resinas epoxi apropiadas y caucho terminado en epoxi y se calentó a 88 °C a vacío completo de 30 pulgadas de Hg y un mezclado moderado para retirar todo el gas del sistema. Si se utiliza, se añadió el fenol dihidrico y la temperatura aumentó por encima de su punto de fusión individual al vacío y mezclado de baja cizalla. A continuación, mientras que se mantenía la temperatura, las cargas de talco y carbonato de calcio se añadieron y mezclaron con alta cizalla a vacío completo durante 30 minutos. La sílice pirógena se incorporó, a continuación, con alta cizalla y al vacío hasta que se obtuvo una mezcla uniforme, suave, y brillante. Finalmente, si se utiliza, se añadió la glicerina por último y se mezcló de nuevo con alta cizalla al vacío durante 30 minutos. El producto final se vertió en frascos de vidrio secas y se purgó con argón.
- Para la parte B o lado amina, se añadieron las resinas a una caldera de resina y se calentaron a 60 °C y se desgasificaron completamente al vacío y mezclado a baja cizalla antes de que se realizaran adiciones adicionales. Si se utiliza, los compuestos fenólicos dihidricos también se pueden añadir al lado amina en esta fase aumentando la temperatura por encima de su respectivo punto de fusión y mezclándolo. El carbonato de calcio se puede añadir, a continuación, con mezclado de alta cizalla para desaglomerar completamente el polvo antes de añadir la sílice pirógena. Finalmente, el sistema se mezcla a vacío completo hasta que se obtiene un aspecto uniforme, suave, y brillante. A continuación, el producto se almacenó en frascos hasta su uso.

Mezcla de componentes A y B

- Un método de laboratorio para preparar la mezcla es medir las cantidades adecuadas de los componentes A y B en una cubeta de 200 ml y mezclar durante dos minutos a 2.500 RPM en un sistema de mezcla de Speedmixer™ DAC 400 FVZ. De forma alternativa y más preferente, es cargar los componentes A y B individualmente y por separado en cartuchos lado a lado y bombear a través de un tubo de mezcla estático para conseguir un mezclado completo. A continuación, el producto se aplica desde el tubo de mezcla o cubeta directamente sobre el sustrato adecuado.

Construcción de muestras de ensayo

- El adhesivo se aplica directamente desde el tubo de mezcla estático o cubeta de mezcla sobre el lado uno del sustrato adecuado. Una pequeña cantidad de 30 mil perlas de vidrio se espolvorea, a continuación, sobre el adhesivo antes de acoplado el segundo lado con suficiente presión para comprimir el exceso de adhesivo y asegurar que las perlas tocan ambos lados del sustrato.
- Ensayo de descamación cruzada. El ensayo de descamación cruzada implica el solapamiento de un par de muestras para ensayo de una pulgada por tres pulgadas para formar una cruz con el adhesivo entre el solapamiento. A continuación, la muestra se asienta en un elemento de fijación precalentado con dos lados durante un tiempo específico y, a continuación, se separa mientras que aún está caliente. Este ensayo proporciona una comparación relativa de la resistencia del adhesivo frente al tiempo y, por lo tanto, el estado relativo de curado del adhesivo.
- Ensayo de tracción-cizallamiento. El ensayo de tracción-cizallamiento requiere solapar al menos una pulgada de un par de muestras para ensayo de cuatro por una pulgada para crear una muestra de siete pulgadas de largo con el adhesivo y 30 mil perlas espaciadoras de vidrio entre el solapamiento. A continuación, esta muestra se coloca entre un elemento de fijación precalentado con dos partes durante un tiempo específico y, a continuación, se retira y enfría a 22 °C. A continuación, la muestra puede someterse a ensayo o someterse a un proceso post horneado de 30 minutos a 149 °C y, a continuación, puede seguirle un post horneado de 30 minutos a 204 °C para modelarse a las necesidades del cliente. La muestra, a continuación, se devuelve a 22 °C en cuyo momento se puede someter a ensayo o calentar o enfriar adicionalmente y someterse a ensayo a temperaturas alternativas para aplicaciones en uso prácticas modelo. Las temperaturas de evaluación típicas incluyen -34 °C, -30 °C, 22 °C, 82 °C y 121 °C. El ensayo de tracción-cizallamiento se lleva a cabo de acuerdo con la norma ASTM D3163 con una velocidad de cruceta de 1,27 cm por minuto.
- Ensayo de impacto lateral. El ensayo de impacto lateral se lleva a cabo sobre una muestra de tracción-cizallamiento montándola horizontalmente en un elemento de fijación e impactándola con un péndulo equipado con un cabezal de martillo ponderado como se denomina en la memoria descriptiva de ensayo de adhesivo de General Motors GM9751P.
- Ensayo de tiempo de apertura. El tiempo de apertura se determina extrusionando una perla de media pulgada de ancho y de alto de adhesivo recién mezclado de aproximadamente dos pies de largo a 22 °C. Se inicia un cronómetro tan pronto cuando se mezcla el material. Se usa un pequeño palo de madera para golpear una zona no golpeada de la perla hasta cuyo momento el palo ya no extrae adhesivo húmedo de la superficie.

Resultados

- El estudio inicial evaluó el poder catalítico de fenoles dihidricos como aceleradores de reacción con muy buenos resultados. La predisolución de aditivos en parte A o B a temperatura elevada, se evaluó una gran cantidad de compuestos que contienen aminas polifuncionales usando descamación transversal como medio para su

comparación. La descamación cruzada implica el solapamiento de un par de muestras para ensayo de SMC de una por tres pulgadas para formar una cruz con el adhesivo entre el solapamiento. A continuación, la muestra se asienta en un elemento de fijación de dos lados a 127 °C durante un tiempo preestablecido, 60 segundos y se aparta cuando aún está caliente. Este ensayo proporciona una comparación relativa de la resistencia del adhesivo frente al tiempo, por tanto, el estado relativo de curado del adhesivo. Se enumeran normalmente tiempos de curado más prolongados con los datos, tales como 90 y 120 segundos, pero la verdadera ventaja de la presente invención es maximizar la resistencia con un curado de calentamiento de solo 60 segundos. En concentraciones superiores al 3 por ciento de los fenoles dihidricos son unos aceleradores muy eficaces cuando se emparejan con aminas alifáticas no modificadas. Sin embargo, a esta concentración el adhesivo se vuelve frágil, fracasando con un patrón vidrioso inaceptable.

En los siguientes ejemplos se revisa documentación que lo apoya. Los ejemplos 60-3, 6608-86-1, 89-2, 89-4, 117L, 117H, 117I, 115Q, 115T, 7122-6-1 y 7122-31B son ejemplos de referencia, mientras que los ejemplos 116E, 116G, 117K, 174-1F, 174-1, 174-2, 174-3, 174-4, 6608-180A y 6608-116E son ejemplos inventivos.

MB6608-86-1,89-2, 4: El contenido de resorcinol varió del 1,5 % - 6 % en una fórmula constante que usaba amino etil piperazina como curativo. Los resultados muestran una mejora creciente en resistencia de descamación cruzada después de 60 segundos a 127 °C de 16 a 24 a 61 lbs. Las observaciones de los fallos de muestra mostraron un patrón vidrioso agudo en el adhesivo por encima del 3 % de resorcinol, (fallo tipo red catastrófica similar a la de una placa de fractura de vidrio), véase fórmulas en la Tabla 1 a continuación, datos en la Tabla 2 a continuación y Fig. 1:

TABLA 1

Componente	6608-86-1	89-2	89-4
Lado epoxi			
Epoxi 828	48,32	48,32	48,32
Epon 58006	9,87	9,87	9,87
Heloxi 505	3,93	3,93	3,93
Resorcinol	6	3	1,5
Catecol	0	0	0
Talco RSC Mistron	14,79	14,79	14,79
Winnofil SPM	20,34	20,34	20,34
TS-720	2,75	2,75	2,75
Glicerina	0	0	0
Lado amina			
140¥	14,49	14,49	14,49
ATBNX42	9,86	9,86	9,86
AEP	12,75	12,75	12,75
TETA	0	0	0
DEH 52	0	0	0
D230	0	0	0
Talco RSC Mistron	0	0	0
TS-720	0	0	0

TABLA 2
(Resultados en lbs)

Resultados de descamación cruzada, 9420 SMC			
260F	1,5 % R	3 % R	6 % R
el tiempo, (s)	89-4	89-2	86-1
60	16	24	61
90	63	88	82
120	89	95	87

MB6608-60-3, 117-L, H, I: La concentración de glicerina varió de 0-2 % usando trietilentetramina, TETA, como curativo y mostró una leve mejora al 1 % después de un curado de 60 segundos a 127 °C que se invirtió cuando se aumentó la glicerina al 2 %, véase formulaciones en la Tabla 3, datos de dezcamación cruzada en la Tabla 4 y Fig. 2.

TABLA 3

Componente	60-3	117L	117H	117 I
Lado epoxi				
Epoxi 828	48,32	48,32	48,32	48,32
Epon 58006	9,86	9,86	9,86	9,86
Heloxi 505	3,94	3,94	3,94	3,94
Resorcinol	0	0	0	0
Catecol	0	0	0	0
Talco RSC Mistron	14,79	14,79	14,79	14,79
Winnofil SPM	20,34	20,34	20,34	20,34
TS-720	2,75	2,75	2,75	2,75
Glicerina	0	0,5	1	2
Lado amina				
V140	16,86	16,48	16,55	16,71
ATBNX42	12,21	11,91	11,98	12,1
AEP	0	0	0	0
TETA	7,56	7,38	7,41	7,49
DEH 52	0	0	0	0
D230	0	0	0	0
Talco RSC Mistron	0	0	0	0
TS-720	0	0	0	0

TABLA 4
(Resultados en lbs)

Resultados de descamación cruzada, 9420 SMC				
260F	0 % de glicerina	1/2 % de glicerina	1 % de glicerina	2 % de glicerina
tiempo, (s)	60-3	117L	117H	117I
60	17	15	31	15
90	42	81	97	85
120	87	95	96	104

5 MB6608-60-3, 115Q, T, 116E, G, 117K: Mediante el uso de TETA, esta serie compara el control sin fenol dihidrico o glicerina con sistemas que contiene solo catecol o resorcinol y con sistemas que contienen cualquier fenol, (catecol o resorcinol) y un 1 % de glicerina. Los datos de descamación cruzada a 60 segundos muestran que el control a 17 lbs aumenta moderadamente con un 3 % de catecol, 21 lbs o resorcinol a 40 lb y salta considerablemente con catecol y glicerina 70 lbs y resorcinol y un 1 % de glicerina 83 lbs. También se muestra el afecto de sobredosis de glicerina al 10 2 % con 3 % de catecol donde la descamación cruzada de 60 segundos desciende a 30 lbs, véase fórmulas en la Tabla 5, datos en la Tabla 6 a continuación y Fig. 3.

TABLA 5

Componente	60-3	115Q	115T	116E	117K	116G
Lado epoxi						
Epoxi 828	48,32	48,32	48,32	48,32	48,32	48,32
Epon 58006	9,86	9,86	9,86	9,86	9,86	9,86
Heloxi 505	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94
Resorcinol	0	0	3	0	3	0
Catecol	0	3	0	3	0	3
Talco RSC Mistron	14,79	14,79	14,79	14,79	14,79	14,79
Winnofil SPM	20,34	20,34	20,34	20,34	20,34	20,34
TS-720	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Glicerina	0	0	0	1	1	2

Componente	60-3	115Q	115T	116E	117K	116G
Lado amina						
V140	18,86	16,88	16,88	17,04	17,04	17,2
ATBNX42	12,21	12,22	12,22	12,34	12,34	12,46
AEP	0	0	0	0	0	0
TETA	7,56	7,56	7,56	7,63	7,63	7,71
DEH 52	0	0	0	0	0	0
D230	0	0	0	0	0	0
Talco RSC Mistron	0	0	0	0	0	0
TS-720	0	0	0	0	0	0

TABLA 6
(Resultados en lbs)

Resultados de descamación cruzada, 9420 SMC. resultados en (lbs)						
260F	Sin aditivos	3 % de catecol	3 % de resorcinol	3 % Cat + 1 % de glicerina	3 % R + 1 % de glicerina	3 % Cat + 2 % de glicerina
tiempo, (s)	60-3 Control	115Q	115T	116E	116K	116G
60	17	21	40	70	83	30
90	42	94	90	95	84	102
120	87	89	115	92	88	99

- 5 Los datos de las tablas anteriores apoyan el concepto de una respuesta sinérgica en resistencia de descamación cruzada cuando hay presentes catecol o resorcinol y bajos niveles de glicerina con una amina alifática. La glicerina por sí misma muestra solo una leve mejora que no aumenta con concentraciones de más de aproximadamente 1 %. Los fenoles dihidricos son capaces de proporcionar una mejor respuesta con una concentración en aumento pero se vuelven frágiles cuando las concentraciones están por encima del 3 %. Combinando tanto fenol dihidrico al 3 % y glicerina al 1 % la respuesta de descamación cruzada se mejora sin la fragilidad característica que se encuentra en niveles superiores de aditivo fenólico.
- 10 **MB6608-174:** Esta serie muestra el efecto del aumento de la concentración de resorcinol con un 1 % de glicerina constante sobre la respuesta de descamación cruzada de 60 segundos a 127 °C y tiempo de apertura de 22 °C usando una amina alifática alternativa, aminoetilpiperazina. Existe una relación inversa que muestra un tiempo de apertura que disminuye según la descamación cruzada aumenta con una concentración de resorcinol en aumento, véase fórmulas en la Tabla 7, datos en la Tabla 8 a continuación y Fig. 4.
- 15

TABLA 7

Componente	174-1F	174-1	174-2	174-3	174-4
Lado epoxi					
Epoxi 828	48,32	48,32	48,32	48,32	48,32
Epon 58006	9,87	9,87	9,87	9,87	9,87
Heloxi 505	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93
Resorcinol	1	2	3	4	6
Catecol	0	0	0	0	0
Talco RSC Mistron	14,79	14,79	14,79	14,79	14,79
Winnofil SPM	20,34	20,34	20,34	20,34	20,34
TS-720	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Glicerina	1	1	1	1	1
Lado amina					
V140	4,58	4,62	4,67	4,71	4,80
ATBNX42	9,75	9,85	9,94	10,04	10,23
AEP	0	0	0,00	0,00	0,00

Componente	174-1F	174-1	174-2	174-3	174-4
TETA	0	0	0,00	0,00	0,00
DEH 52	13,18	13,31	13,44	13,57	13,82
D230	2,01	2,03	2,05	2,07	2,11
Talco RSC Mistron	15,64	15,79	15,94	16,10	16,40
TS-720	1,14	1,15	1,16	1,18	1,20

TABLA 8
(Resultados en lbs)

Tiempo de apertura frente a concentración de resorcinol, Constante 1 % de glicerina, 6608-174 Serie 1, 2, 3, 4, Sometido a ensayo a 127 °C		
Concentración de resorcinol	Tiempo de apertura Minutos a 72 F	Descamación cruzada de 60 s (lbs)
1	38	28
2	30	43
3	17	66
4	15	89
6	7	94

5 Estudio de envejecimiento

MB6608-180A: Se evaluó la estabilidad del sistema mediante envejecimiento acelerado cargando un frasco de vidrio de 16 oz y almacenando a 54 °C. Después de nueve días la mezcla de fenol epoxi-dihídrica se observó que había aumentado en viscosidad y después de 36 días ya no se podía verter (véase fórmula en la Tabla 9 a continuación).

- 10 Se llevó a cabo trabajo de fondo y se movió el fenol dihidrico al lado amina (véase MB7122-6-1 en Tabla 9). Después de cincuenta y tres días a 54 °C el material aún se podía verter y goteaba. Este mismo lote envejecido se almacenó, a continuación, a 22 °C durante unos 480 días adicionales, después de lo cual aún estaba fluido y se podía verter. También se generaron datos de descamación cruzada con MB7122-6-1 antes y después del envejecimiento. Los resultados que se muestran en la Tabla 10 a continuación mostraron que no hubo pérdida en reactividad después de 30 días y solo una ligera pérdida después de 53 días lo que confirmaba un sistema estable.

- 20 Se añadió mezcla madre de pigmento negro preparado mediante carbón vegetal triturado en tinta en el lado amina para crear una inspección visual de la eficacia del mezclado cuando se mezcló con el lado resina epoxi de color neutral, (véase MB6608-31B en la Tabla 9). También se generaron datos de descamación cruzada con MB7122-6-1 antes y después del envejecimiento.

TABLA 9

Componente	6608-180A	7122-6-1	7122-31B	6608-116E
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Lado epoxi				
Epoxi 828	48,32	48,32	48,32	48,32
Epon 58006	9,86	9,86	9,86	9,86
Heloxi 505	3,94	3,94	3,94	3,94
Resorcinol	3	0	0	0
Catecol	0	0	0	3
Talco RSC Mistron	14,79	14,79	14,79	14,79
Winnofil SPM	20,34	20,34	20,34	20,34
TS-720	2,75	2,75	2,75	2,75
Glicerina	1	1	1	1
Lado amina				
V140	17,04	11,97	11,08	17,04
ATBNX42	12,34	11,97	11,08	13,34
TETA	7,63	7,77	7,02	7,63
Catecol	0	3,00	2,77	0

ES 2 713 898 T3

Negro de carbón	0	0	0,28	0
Winnofil SPM	0	2,4	1,96	0
TS-720	0	1,2	1,28	0

TABLA 10

7122-6-1 127C Descamación cruzada antes y después de envejecimiento a 54 C, (lbs)				
Tiempo, (s)	No envejecido	Envejecido 30 días	Envejecido 53 días	
60	60	57	63	
90	90	96	78	
120	95	92	97	

5 Se realizó una comparación cruzada entre sistemas con fenol dihidrico en o bien en el lado de resina epoxi o bien el componente curativo de amina, véase fórmula 7122-6-1 y 6608-116E anteriores en la Tabla 9. Los resultados de descamación cruzada a 127 °C que se muestran a continuación en la Tabla 11 revelan una buena comparación independientemente de qué lado contiene el fenol dihidrico. Se puede afirmar basándose en la mayor estabilidad obtenida con el fenol dihidrico en el lado curativo que este es el método más preferente; sin embargo, se puede usar cualquier lado.

10

TABLA 11

Comparación de descamación cruzada de fenol dihidrico en Parte A o B		
Tiempo, (s)	6608-116E	7122-6-1
60	70	60
90	101	90
120	83	95

Comparación con adhesivos comerciales

15 La comparación de la nueva tecnología, 116E, se realizó a varios adhesivos comerciales conocidos en el mercado: PLIOGRI®-5000, 5300, 5400, 5500 y Panel Bonder 60 (Ashland Inc., Dublin, OH) y un p-clorofenol que contiene epoxi competitivo, todos adhesivos epoxi de dos partes. Los datos de descamación cruzada relativa se muestran en la Tabla 12 a continuación. Estos datos demuestran claramente la superioridad en resistencia construida frente al tiempo de esta nueva tecnología.

20

TABLA 12

Tiempo, (s)	Descamación cruzada a 127 °C, Ensayo caliente, (lbs)							
	PG5000	PG5300	PG5400	PG5500	Panel 60	EXP-116E	Competidor de p-clorofenol	
60	15	15	16	10	3	70	16	
90	15	34	30	10	33	83	57	
120	20	45	70	12	48	85	80	

Olor débil

5 Existen varias tecnologías distintas para mejorar la reactividad de adhesivos de uno y dos componentes tales como; por ejemplo, la adición de monómeros de éster acrílico al componente epoxi, el uso de agentes de curado de mercaptano acelerado y la adición de clorofenol. El inconveniente distinto de estas tecnologías es el olor acrílico, fétido o fenólico asociado emitido cuando se está aplicando el adhesivo. Además, para el caso del p-clorofenol determinadas empresas de transporte han establecido nuevas disposiciones para eliminar todos los compuestos clorados de sus instalaciones.

10 Ensayo físico de compuesto unido de adhesivo

15 La integridad estructural del adhesivo MB6608-174-2, la fórmula en la Tabla 7 anterior, se evaluó mediante la unión de compuesto de moldeo de lámina (SMC) de Menzolit 7226 de 1/8 pulgadas de grosor, usando un solapamiento estándar de una pulgada y un espesor de 30 mil de unión. Los paneles se curaron usando un proceso automovilístico existente que incluye 10 minutos a 121 °C seguido por un horneado de pintura simulada de 30 minutos a 121 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 13 a continuación.

TABLA 13

	Ensayo de durabilidad			SMC de Menzolit 7226		Promedio de 10 muestras
	Ensayo a 22 °C	Ensayo a 79 °C	Ensayo a 93 °C	Ensayo a 107 °C	250 h a 79 °C	250 h a 38 °C/ 100 %
					Ensayo a 22 °C	RH sometido a ensayo a 22 °C
Carga	294 psi	310 psi	207 psi	185 psi	310 psi	242 psi
Patrón de fallo	RF	RF	RF	RF	RF	RF
	14 días de cataplasma		10 ciclos de VDA	250 h en sal	Condición 10	1000 h a 38 °C/ 100 %
	Ensayo a 22 °C			Pulverización, Ensayo a 22 °C	Ciclos	RH sometido a ensayo a 22 °C
Carga	327 psi		198 psi	254 psi	281 psi	232 psi
Patrón de fallo	RF		RF	RF	RF	RF

RF = Rotura Fibras

20 Los resultados anteriores se muestran con el requisito del 100 por ciento de patrones de fallo de rotura de fibras tal como se define en la industria automovilística. Los resultados de ensayo muestran un rendimiento excelente tanto en las resistencias caliente-húmedo y en la durabilidad a largo plazo tal como se define mediante los ensayos cíclicos.

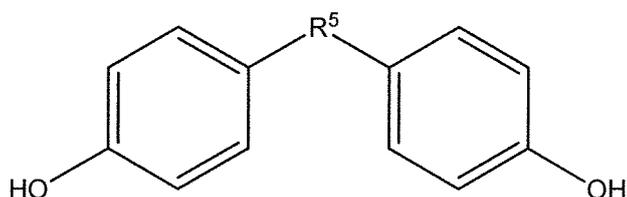
25 Aunque la invención se ha descrito haciendo referencia a diversas realizaciones, los expertos en la técnica comprenderán que se pueden realizar diversos cambios y se pueden reemplazar equivalentes por elementos de los mismos sin alejarse del alcance y la esencia de la invención. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptarse a una situación o material en particular a las enseñanzas de la invención sin alejarse del alcance esencial del mismo. Por lo tanto, se prevé que la invención no esté limitada a las realizaciones particulares desveladas, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En la presente solicitud todas las unidades se encuentran en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario. Asimismo, todas las citas referidas en el presente documento se incorporan expresamente en el presente documento por referencia.

30

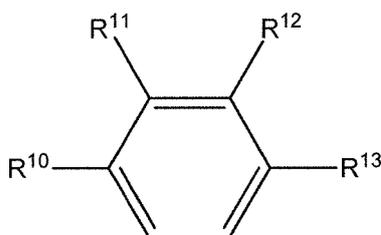
REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo epoxi que comprende una resina epoxi, un endurecedor de aminas y un acelerador sinérgico para aumentar la tasa de reacción y adhesión a sustratos de SMC,
 5 en donde dicho endurecedor de amina se selecciona entre el grupo que consiste en una poliamina alifática modificada mediante condensación con ácido graso de tall oil, una base Mannich, una poliamina aromática, una amidoamina y una poliamida; y en donde dicho acelerador sinérgico comprende,
- 10 - un poliol polihídrico alifático que contiene de 2 a 15 átomos de carbono y que porta de 2 a 10 grupos de funcionalidad hidroxilo y
 - un fenol dihidrico aromático que tiene de entre 6 y 24 átomos de carbono.

2. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho fenol dihidrico es uno o más de catecol, resorcinol, alcohol de 3-hidroxibencilo, alcohol de 4-hidroxibencilo, 1,3-dihidroxi-naftaleno, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, bisfenoles que tienen la fórmula:



- 20 en donde R⁵ es un radical bivalente que contiene de 1 a 8 átomos de uno o más de C, O, S o N.
3. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 2, en donde R⁵ es un grupo alquileo o alquilideno que contiene de entre 1 y 8 átomos de carbono.
- 25 4. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 2, en donde dicho bisfenol es uno o más de bisfenol de metileno, bisfenol de isopropileno, bisfenol de butilideno, bisfenol de octilideno, sulfuro de bisfenol, sulfona de bisfenol, éter de bisfenol o amina de bisfenol.
- 30 5. El adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho fenol dihidrico es una molécula de anillo aromático único de la siguiente fórmula general:



- en donde
- 35 R¹⁰ es hidroxilo,
 R¹¹ es hidroxilo, hidrógeno o alquilo
 R¹² es hidroxilo, hidrógeno o alquilo, y
 R¹³ es hidroxilo, hidrógeno o alquilo.
- 40 6. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 5, en donde dicho fenol dihidrico es uno o más de catecol, resorcinol, hidroquinona o resorcinol de metilo
- 45 7. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho fenol dihidrico varía de entre el 0,1 al 25 por ciento basándose en el peso de la resina epoxi.
8. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho poliol es uno o más de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, pentaeritritol, trimetilpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol,
 50 éter monoetilico de glicerol, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol o 1,3-bis-(2-hidroxi-etoxi)propano.

9. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho poliol varía de del 0,1 al 9,9 por ciento basándose en el peso de la resina epoxi.
- 5 10. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho fenol dihidrico varía de entre el 0,1 al 25 por ciento basándose en el peso de la resina epoxi y dicho poliol varía de entre el 0,1 al 9,9 por ciento basándose en el peso de la resina epoxi.
- 10 11. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde dicho endurecedor de aminas es uno o más de una poliamina alifática, una poliamidoamina o una poliamina alicíclica o en donde el endurecedor de aminas es uno o más de una amidoamina o una poliamida.
- 15 12. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 11, en donde dicho endurecedor de aminas es uno o más de etilendiamina, etilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, pentaetilenhexamina, hexametilendiamina, trimetil-1,6-hexanodiamina, polieterdiamina, dietilaminopropilamina, oleilamina, diamina de isoforona, dietanolamina, trietanolamina, m-xilenodiamina, diaminodifenilsulfona, bis(aminopropil)piperazina o N-aminoetilpiperazina.
- 20 13. La composición de adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en donde el endurecedor de aminas es una poliamina alifática modificada mediante condensación con un ácido graso de tall oil o en donde el endurecedor de aminas es uno o más de una base Mannich o una poliamina aromática.
- 25 14. Un método para unir un primer sustrato que tiene una primera superficie a un segundo sustrato que tiene una segunda superficie con una composición de adhesivo, que comprende las etapas de:
- 30 (a) aplicar dicha composición de adhesivo a una o más de dicha primera superficie o dicha segunda superficie, comprendiendo dicha composición de adhesivo una composición de adhesivo epoxi tal como se define en cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 13;
- (b) unir dicha primera y segunda superficies; y
- (c) aplicar presión a dicha primera y segunda superficies unidas para curar dicha composición de adhesivo.
- 35 15. El método de la reivindicación 14, en donde dichos sustratos son uno o más de compuesto de moldeo en láminas (SMC) o metal.
16. El método de la reivindicación 14, que comprende la etapa adicional de calentar dichas superficies unidas.
- 40 17. Un producto unido de un primer sustrato que tiene una primera superficie y un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, estando unidas dichas superficies mediante el resto secado de una composición de adhesivo, comprendiendo dicha composición de adhesivo una composición de adhesivo epoxi tal como se define en cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 13.

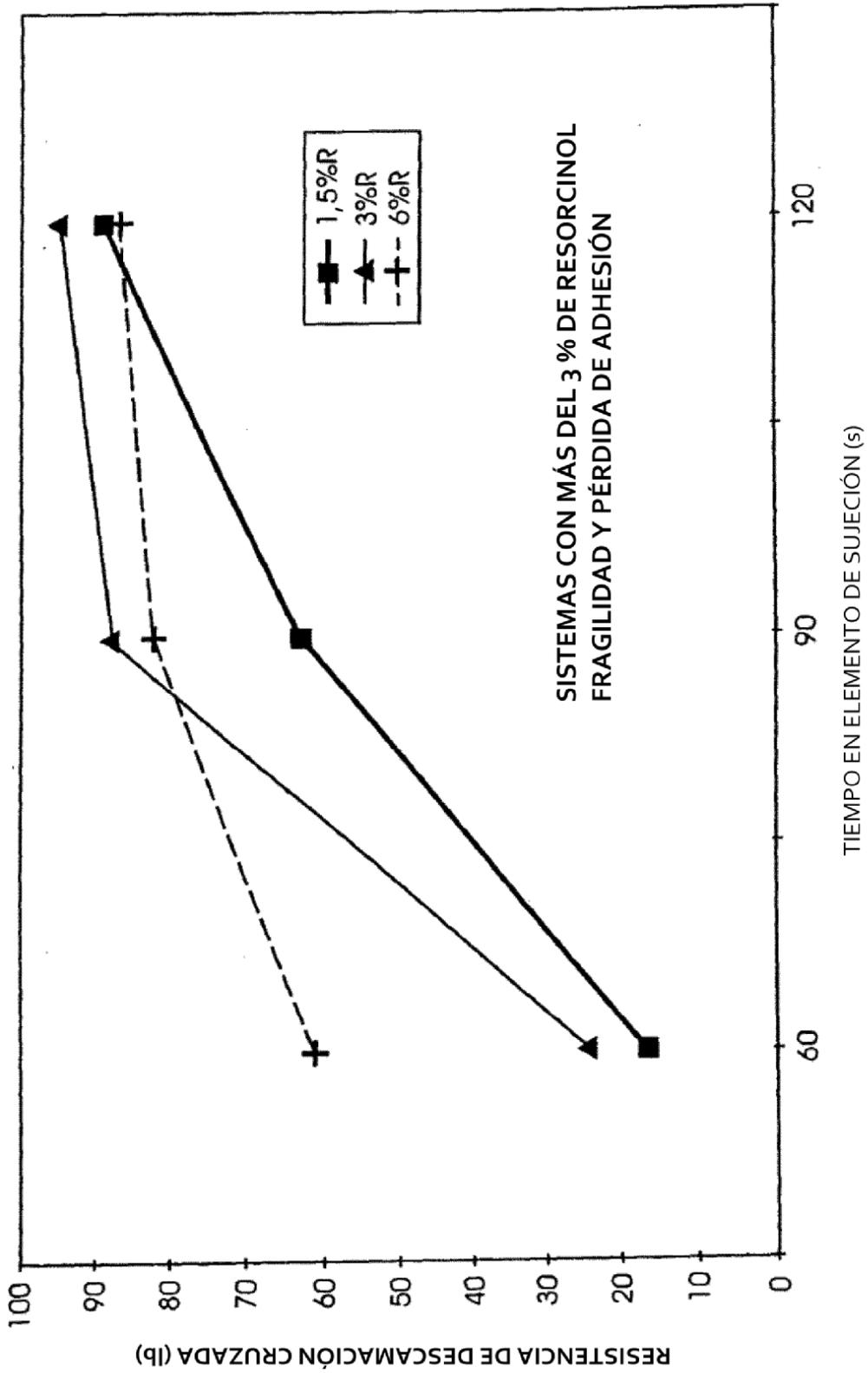


FIG. 1

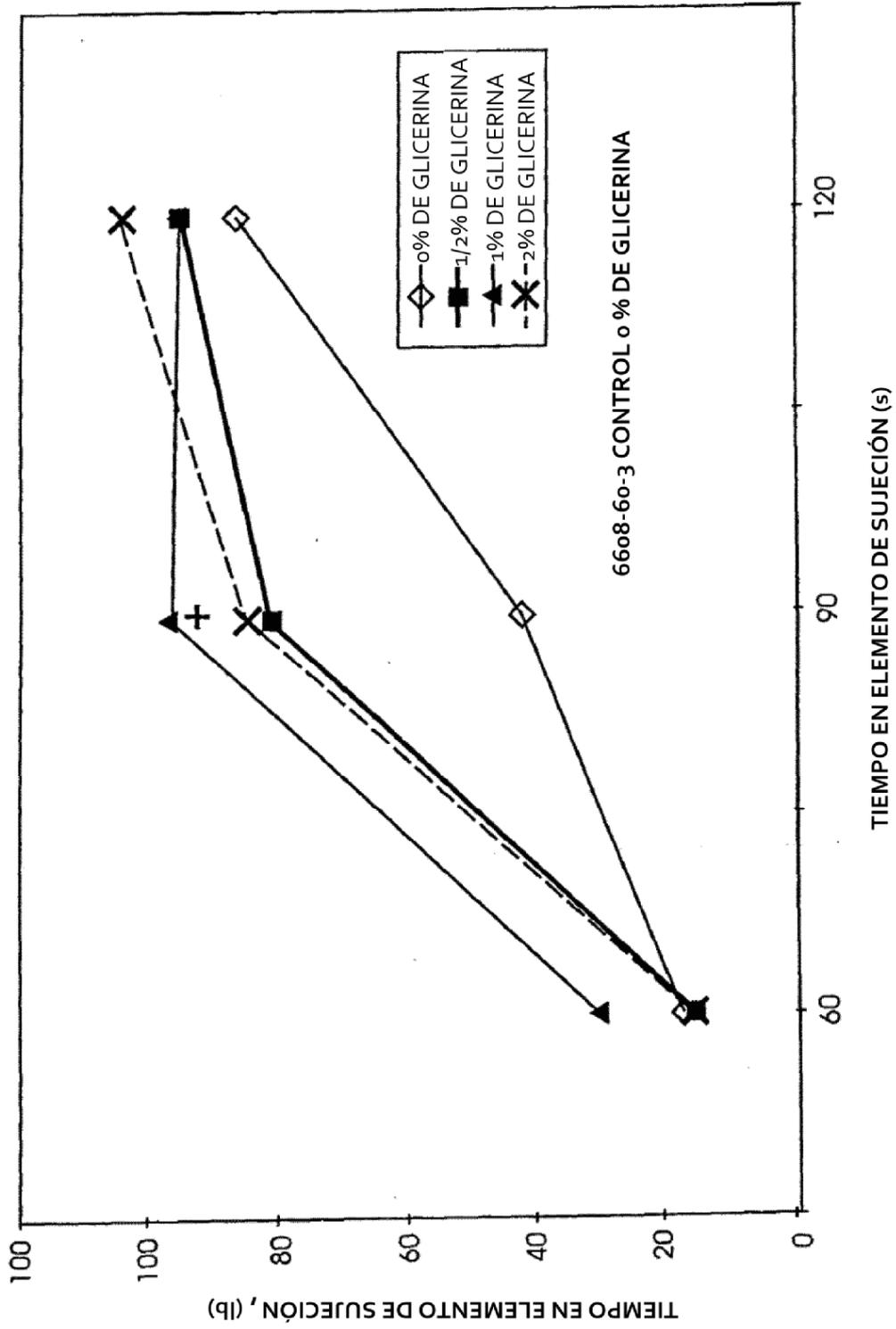


FIG. 2

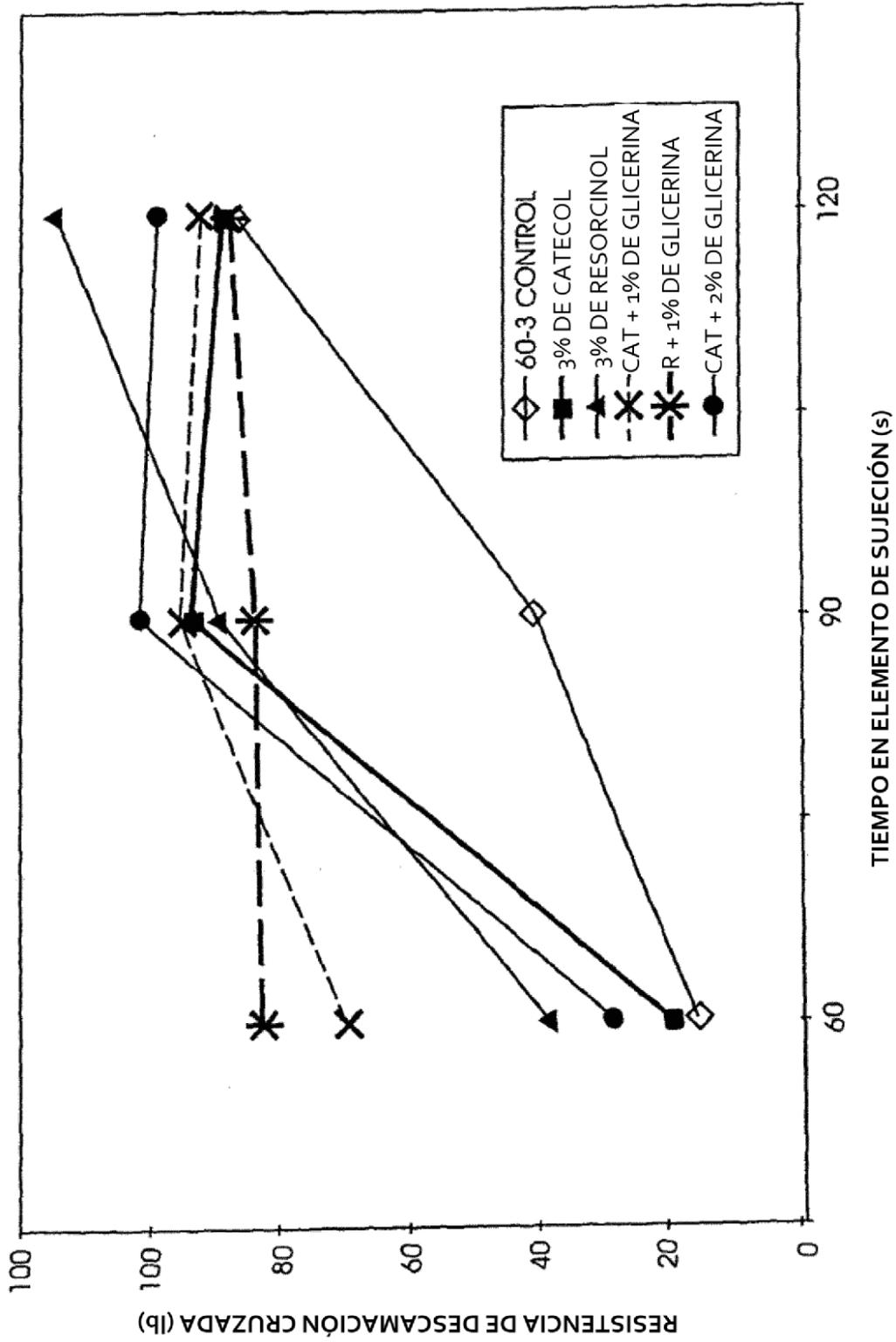


FIG. 3

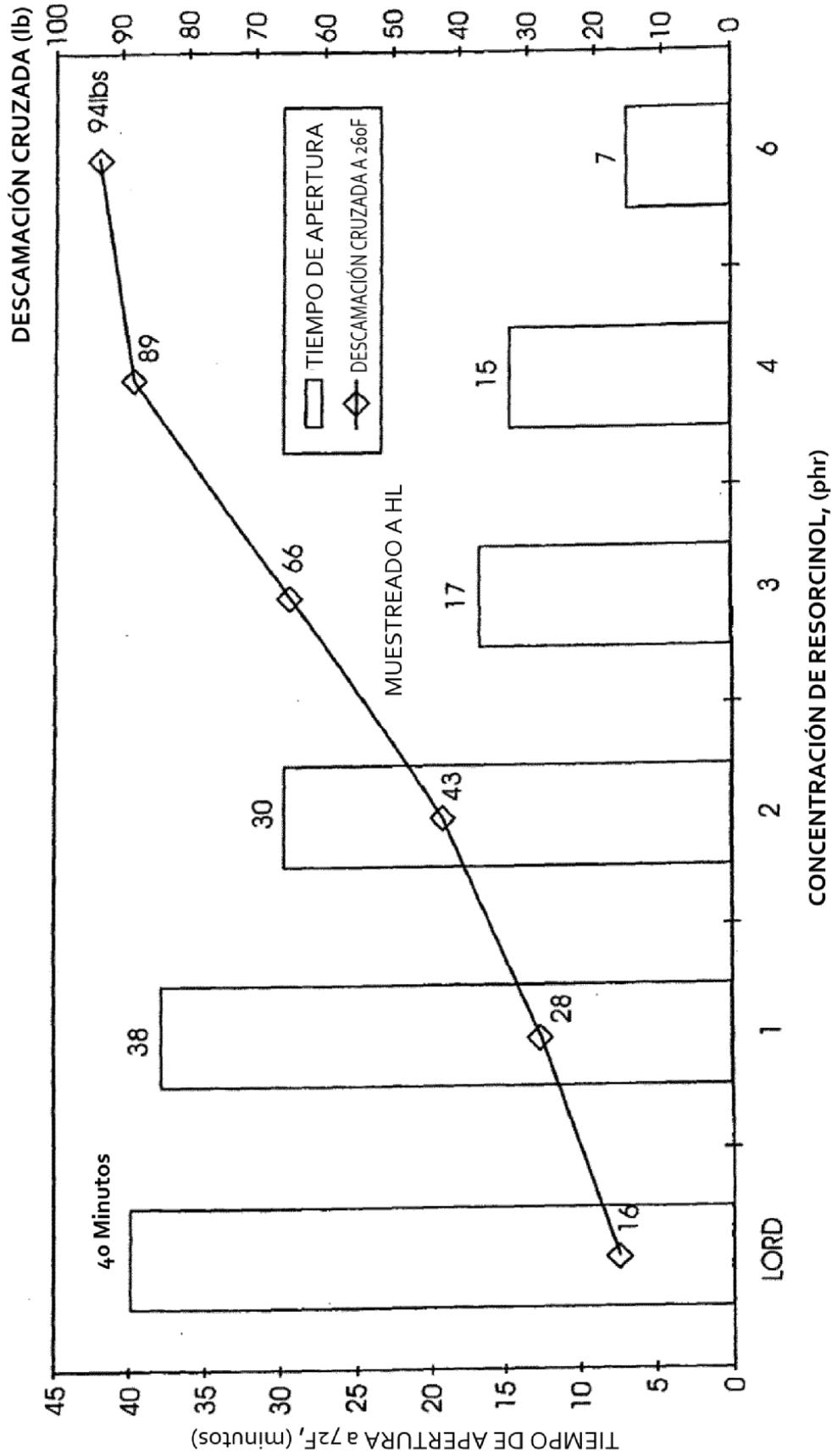


FIG. 4