

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 025**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

C09D 125/08 (2006.01)

C09D 109/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2016 PCT/KR2016/012631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17078449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2016 E 16862465 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3372650**

54 Título: **Composición adhesiva epoxi de tipo dos líquidos**

30 Prioridad:

06.11.2015 KR 20150155860

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**KCC CORPORATION (50.0%)
344, Sapyeong-daero, Seocho-gu
Seoul 06608, KR y
HYUNDAI HEAVY INDUSTRIES CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HAN, SANG HUN;
KIM, JAE HYO;
ANN, JEE HYE;
HAN, GUK HYUN;
BAE, HAN JIN;
PARK, CHUNG SEO;
SONG, EUN HA y
BAEK, YUN HO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 769 025 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

Composición adhesiva epoxi de tipo dos líquidos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición adhesiva epoxi de 2 partes y, más en particular, a una composición adhesiva epoxi de 2 partes que exhibe propiedades adhesivas y mecánicas mejoradas en un entorno criogénico y que, por tanto, es particularmente útil en la unión de un material de un tanque de un buque de GNL.

10

Antecedentes de la invención

15

Los productos adhesivos usados para unir una junta superior de relleno (*top bridge pad* o TBP) entre materiales de un tanque de carga con aislamiento para almacenar gas natural licuado (GNL) se pueden aplicar solamente cuando sus propiedades adhesivas y mecánicas en un entorno criogénico (-170 °C) cumplen las especificaciones de la Gaztransport & Technigaz (GTT) que es una autoridad de certificación.

20

La publicación de patente coreana sin examinar n.º 10-2010-0099974 divulga un adhesivo de dos partes en el que una resina epoxi modificada con un butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN) (peso equivalente epoxi (EEW): 350 a 400 g/eq) y una resina epoxi modificada con uretano se usan como resinas epoxi usadas para una resina de base, y una resina de poliamida y butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN) se usan como agentes de curado.

25

Por otro lado, la publicación de patente europea n.º 2402394 A1 divulga un adhesivo epoxi estructural de 2 partes en el que, para mejorar la resistencia al impacto, una resina epoxi modificada con caucho de nitrilo-butadieno (NBR)/ un elastómero de tipo núcleo-cubierta y feniltrimetoxisilano (PTMS), que es un agente de acoplamiento de silano, se usan para una resina de base, y una resina de poliamida y una amina de poliéter se usan como agentes de curado.

30

El documento EP 3 009 461 divulga que al menos una de varias resinas epoxi que reaccionan con un polímero de poliuretano que incluye al menos uno de varios grupos isocianato bloqueados, puede reaccionar adicionalmente con un polímero que contiene un grupo carboxilo. El polímero que contiene un grupo carboxilo se divulga como un "copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN)".

35

El documento US 2012/128499 divulga un aducto epoxi-ácido dimérico que comprende un ácido dimérico y un compuesto epoxi modificado con un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo. El documento EP 2 072 556 divulga un método para producir poliuretanos, basado en la reacción de un polímero, que tiene grupos hidroxilo, y un poliisocianato. Estos documentos no divulgan ninguna resina epoxi modificada con una resina de caucho y un ácido dimérico.

40

Estas técnicas convencionales se han desarrollado para compensar las desventajas de un sistema de curado epoxi-amina, tal como la rigidez o una flexibilidad muy baja, aunque no han tenido éxito en cuanto producir características de módulo bajo.

45

De acuerdo con esto, existe la necesidad de desarrollar un adhesivo de 2 partes que exhiba niveles del coeficiente de contracción térmica y otras propiedades térmicas iguales o superiores a los de los adhesivos de 2 partes convencionales y que tenga al mismo tiempo un módulo relativamente bajo, es decir, mayor flexibilidad.

Descripción

50 Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva epoxi de 2 partes que presente todas las propiedades requeridas por la GTT (tales como cizallamiento, tracción, hermeticidad y similares) y que exhiba al mismo tiempo un módulo bajo a bajas temperaturas.

55

Solución técnica

60

De acuerdo con la presente invención, una composición adhesiva epoxi de 2 partes se caracteriza por incluir un componente de resina de base y un componente de agente de curado, en la que el componente de resina de base incluye (i) una resina epoxi modificada con una resina de caucho que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 8000 y un ácido dimérico, (ii) una resina epoxi de tipo bisfenol A y (iii) una resina epoxi de tipo bisfenol F.

Efectos ventajosos

65

Una composición adhesiva epoxi de 2 partes de la presente invención puede presentar todas las propiedades requeridas por la GTT (tales como cizallamiento, tracción, hermeticidad y similares) exhibiendo al mismo tiempo un

módulo bajo a bajas temperaturas. Asimismo, incluso cuando se lleva a cabo un procedimiento de unión aplicando la composición sobre un sustrato vertical u horizontal, se evita que la composición salga y, por tanto, la composición no fluye hacia abajo y es altamente resistente al escurrido. Por tanto, la composición se puede usar muy apropiadamente para unir un material de un tanque (particularmente una junta superior de relleno (TBP) de un tanque de carga con aislamiento) de un buque de GNL (particularmente un buque de GNL de tipo Mark III).

Mejor modo

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

1. Componente de resina de base de una composición adhesiva epoxi de 2 partes

En la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención, el componente de resina de base incluye una resina epoxi modificada con una resina de caucho que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 8000 y un ácido dimérico; una resina epoxi de tipo bisfenol A; y una resina epoxi de tipo bisfenol F.

La resina de caucho se puede seleccionar entre el grupo que consiste en polibutadieno, acrilonitrilo butadieno, caucho de estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo terminado en epoxi (ETBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en hidroxilo (HTBN) y una combinación de los mismos, teniendo todos ellos un peso molecular promedio en número de 1000 a 8000, si bien la presente invención no se limita a los mismos. Asimismo, la resina de caucho puede tener una temperatura de transición vítrea de, por ejemplo, -80 a -20 °C, si bien la presente invención no se limita a las mismas.

La resina de caucho se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN) y una combinación de los mismos, teniendo todos ellos un peso molecular promedio en número de 1000 a 5000 y, más preferentemente, es un butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN) que tiene un peso molecular promedio en número de 1500 a 4500.

El ácido dimérico es un ácido dicarboxílico preparado mediante oligomerización de un ácido graso insaturado (por ejemplo, un ácido graso insaturado C18). De acuerdo con una realización, el ácido dimérico puede ser un dímero de un ácido graso de *tall oil*, un ácido graso de aceite de soja, un ácido graso de aceite de linaza o similares, si bien la presente invención no se limita a los mismos. Como ácido dimérico, se puede usar un ácido dimérico obtenido mediante dimerización de un ácido graso que tiene un índice de yodo de 100 o superior o un ácido dimérico hidrogenado en el que se añade hidrógeno al ácido dimérico así preparado para eliminar enlaces insaturados.

La resina epoxi modificada con resina de caucho/ácido dimérico se puede preparar haciendo reaccionar una resina epoxi con una resina de caucho y un ácido dimérico. En este caso, se pueden usar la resina de caucho, el ácido dimérico y la resina epoxi, por ejemplo, en cantidades de un 4 a un 10 % en peso de resina de caucho, de un 2 a un 8 % en peso de ácido dimérico, y de un 82 a un 94 % en peso de resina epoxi, respectivamente, basado en un 100 % en peso del total de estos componentes. Cuando se usa el ácido dimérico en una cantidad superior al 8 % en peso basado en el 100 % en peso de los componentes totales, el módulo se puede reducir aunque puede producirse una deformación térmica. Por otro lado, cuando el ácido dimérico está en una cantidad inferior al 2 % en peso, es posible que no presente un nivel deseado del efecto de módulo bajo.

La resina epoxi modificada con resina de caucho/ácido dimérico preparada en la proporción de mezcla anterior puede tener un peso equivalente epoxi, por ejemplo, de 150 a 400 g/eq.

En una realización, la resina epoxi modificada con resina de caucho/ácido dimérico se puede preparar, por ejemplo, usando una resina epoxi líquida con un peso equivalente epoxi de 150 a 400 g/eq y un CTBN con un peso molecular promedio en número de 1500 a 4500 y una temperatura de transición vítrea de -80 a -20 °C, si bien la presente invención no se limita a los mismos.

La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir la resina epoxi modificada con resina de caucho/ácido dimérico, por ejemplo, en una cantidad del 5 % en peso o superior, del 10 % en peso o superior, del 15 % en peso o superior, o del 20 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del componente de resina de base, y también en una cantidad del 60 % en peso o inferior, del 55 % en peso o inferior, o del 50 % en peso o inferior. Si el contenido de la resina epoxi modificada con resina de caucho/ácido dimérico en el componente de resina de base es excesivamente pequeño, puede haber un problema de mejora para conseguir un módulo bajo. Por otra parte, si es excesivamente grande, se produce en gran medida una deformación térmica.

La resina de base de la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención incluye una resina epoxi de tipo bisfenol A (denominada "BPA" en lo sucesivo en el presente documento).

La resina epoxi BPA puede tener un peso equivalente epoxi de 150 a 400 g/eq, si bien la presente invención no se

limita al mismo. Asimismo, la resina epoxi BPA puede ser una resina epoxi BPA no modificada, una resina epoxi BPA modificada, o una combinación de las mismas. Como resina epoxi BPA modificada se puede usar, por ejemplo, una resina epoxi BPA modificada con silano (denominada "resina epoxi BPA modificada con sililo" en lo sucesivo en el presente documento).

5 La resina epoxi BPA modificada con sililo se puede preparar haciendo reaccionar una resina epoxi BPA no modificada con un compuesto de silano. En este caso, se puede usar la proporción de cantidades del compuesto de silano y la resina epoxi BPA no modificada, por ejemplo, de un 1 a un 5 % en peso del compuesto de silano y de un 95 a un 99 % en peso de la resina epoxi BPA no modificada, basado en el 100 % en peso del total de estos compuestos. Cuando el compuesto de silano se usa en una cantidad superior al 5 % en peso basado en el 100 % en peso del total de los compuestos, la fuerza adhesiva se puede degradar.

15 En una realización, la resina epoxi BPA modificada con sililo se puede preparar, por ejemplo, usando una resina epoxi BPA no modificada líquida que tiene un peso equivalente epoxi de 150 a 400 g/eq y se puede usar aminosilano, mercaptosilano, epoxisilano, o una combinación de los mismos, como compuesto de silano, si bien la presente invención no se limita a los mismos.

20 La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir la resina epoxi BPA (modificada o no modificada), por ejemplo, en una cantidad del 5 % en peso o superior, del 10 % en peso o superior, del 15 % en peso o superior, del 20 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del componente de resina de base, y también en una cantidad del 50 % en peso o inferior, del 45 % en peso o inferior, o del 40 % en peso o inferior. Si el contenido de la resina epoxi BPA (modificada o no modificada) en el componente de resina de base es excesivamente pequeño, puede haber problemas de adhesión con un sustrato y de unión cohesiva en un adhesivo. Por otro lado, si es excesivamente grande puede haber un problema de la adhesión que se degrada bastante, y puede haber un problema en la aptitud para el almacenamiento de la resina de base. La resina de base de la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención incluye una resina epoxi de tipo bisfenol F (denominada "BPF" en lo sucesivo en el presente documento).

30 En una realización, la resina epoxi BPF puede tener un peso equivalente epoxi de 150 a 500 g/eq, si bien la presente invención no se limita al mismo. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir la resina epoxi BPF, por ejemplo, en una cantidad del 2 % en peso o superior, del 5 % en peso o superior, del 7 % en peso o superior, o del 8 % en peso o superior, basado en el 100 % en peso del componente de resina de base, y también en una cantidad del 45 % en peso o inferior, del 35 % en peso o inferior, del 25 % en peso o inferior, del 20 % en peso o inferior o del 10 % en peso o inferior. Si el contenido de la resina epoxi BPF en el componente de resina de base es excesivamente pequeño, puede haber un problema en la propiedad de humectación de un sustrato debido a un aumento de la viscosidad de la resina de base. Por otro lado, si es excesivamente grande puede haber un problema de capacidad para ser trabajado, particularmente de fluidez.

40 El componente de resina de base de la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir adicionalmente uno o más materiales adicionales tales como un dispersante, un agente antiespuma, un pigmento y similares, además de los materiales anteriormente descritos, si es necesario. Los tipos y las cantidades de uso de estos materiales adicionales se pueden seleccionar apropiadamente.

45 2. Componente de agente de curado de una composición adhesiva epoxi de 2 partes

La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención incluye un componente de agente de curado.

50 En una realización, el componente de agente de curado puede incluir una resina de curado, un catalizador de curado y un diluyente no reactivo.

En una realización, la resina de curado es preferentemente una resina de poliamida que tiene un valor de amina de 150 a 400 mg KOH/g, si bien la presente invención no se limita a la misma. La resina de poliamida se puede usar en combinación con poliaminas tales como amidoamina, fenalcamina, poliéteramina y similares.

55 En una realización, la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir la resina de curado, por ejemplo, en una cantidad del 30 % en peso o superior, del 40 % en peso o superior o del 50 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del componente de agente de curado, y también en una cantidad del 90 % en peso o inferior, del 80 % en peso o inferior, o del 70 % en peso o inferior. Si el contenido de la resina de curado en el componente de agente de curado es excesivamente pequeño, puede haber un problema en la propiedad de curado de un adhesivo. Por otro lado, si es excesivamente grande, disminuyen los contenidos relativos de una carga y un aditivo, los cuales son capaces de ajustar la viscosidad del agente de curado, y, por tanto, puede ser imposible preparar un agente de curado que tenga una viscosidad apropiada.

65 En una realización, el catalizador de curado puede ser una amina terciaria tal como la DMP-30, si bien la presente invención no se limita a la misma. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención

puede incluir el catalizador de curado, por ejemplo, en una cantidad del 0,1 % en peso o superior, del 0,5 % en peso o superior o del 1 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del componente de agente de curado, y también en una cantidad del 10 % en peso o inferior, del 5 % en peso o inferior, o del 3 % en peso o inferior. Si el contenido del catalizador de curado que está incluido en el componente de agente de curado es excesivamente pequeño, puede ser necesario un tiempo mayor para el curado a bajas temperaturas. Por otro lado, si es excesivamente grande, no se puede asegurar un tiempo útil de empleo, es decir, un tiempo abierto, deseado debido a un tiempo de curado corto.

En una realización, el diluyente no reactivo puede ser un disolvente de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno (BTX)), un alcohol, un acetato, o una combinación de los mismos, si bien la presente invención no se limita a los mismos. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir el diluyente no reactivo, por ejemplo, en una cantidad del 1 % en peso o superior, del 3 % en peso o superior o del 5 % en peso o superior basado en el 100 % en peso del componente de agente de curado, y también en una cantidad del 40 % en peso o inferior, del 30 % en peso o inferior, del 20 % en peso o inferior, del 10 % en peso o inferior o del 7 % en peso o inferior. Si el contenido del diluyente no reactivo que está incluido en el componente de agente de curado es excesivamente pequeño, una resina de curado que tiene una alta viscosidad y un contenido de sólidos del 100 % puede no estar dispersada uniformemente. Por otro lado, si es excesivamente grande, el contenido de los VOC aumenta y, por tanto, puede haber un problema en una operación en un tanque de carga.

El componente de agente de curado de la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención puede incluir adicionalmente uno o más materiales adicionales tales como un acelerador de curado, un agente de acoplamiento de silano, un dispersante, un agente antiespuma, un agente antisedimentación, un pigmento y similares, además de los materiales anteriormente descritos, si es necesario. Los tipos y las cantidades de uso de estos materiales adicionales se pueden seleccionar apropiadamente.

3. Composición adhesiva epoxi de 2 partes

En la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención, una proporción de mezcla del componente de resina de base y el componente de agente de curado es preferentemente de 1:0,6 a 1:0,7 en proporción en peso o de 1:0,7 a 1:0,8 en proporción en volumen, si bien la presente invención no se limita a las mismas. Asimismo, es preferente que el trabajo se efectúe en un intervalo de 2 horas desde que se aplica como revestimiento la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención mediante un dispensador (tiempo abierto de 2 horas a temperatura ambiente).

De acuerdo con una realización, el componente de resina de base de la composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la presente invención, puede tener una viscosidad de 100 000 a 200 000 mPa.s y una densidad relativa de 1,3 a 1,5, y el componente de agente de curado puede tener una viscosidad de 200 000 a 350 000 mPa.s y una densidad relativa de 1,0 a 1,2.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a realizaciones de la misma. Se debe entender, sin embargo, que las siguientes realizaciones divulgadas en el presente documento no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplos

1. Ejemplos de síntesis

1-1. Resina epoxi modificada con CTBN/ácido dimérico

Se añadieron secuencialmente 900 g de una resina epoxi líquida (peso equivalente epoxi: 187 g/eq), 45 g de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN; peso molecular promedio en número: 3000 g/mol y temperatura de transición vítrea: -39 °C), y 20 g de un ácido dimérico a un matraz de cuatro bocas para síntesis equipado con un termómetro y un agitador y después la temperatura del matraz de reacción se elevó gradualmente hasta 120 °C mientras se introducía gas nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 120 °C durante 3 horas o más para obtener una resina epoxi modificada con CTBN/ácido dimérico con un contenido de sólidos del 100 %.

1-2. Resina epoxi modificada con CTBN

Se añadieron secuencialmente 900 g de una resina epoxi líquida (peso equivalente epoxi: 187 g/eq y 45 g de CTBN (peso molecular promedio en número: 3000 g/mol y temperatura de transición vítrea: -39 °C), a un matraz de cuatro bocas para síntesis equipado con un termómetro y un agitador y después la temperatura del matraz de reacción se elevó gradualmente hasta 120 °C mientras se introducía gas nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 120 °C durante 3 horas o más para obtener una resina epoxi modificada con CTBN con un contenido de sólidos del 100 %.

1-3. Resina epoxi modificada con CTBN (cantidad en exceso de CTBN del 15 %)/ácido dimérico

5 Se añadieron secuencialmente 900 g de una resina epoxi líquida (peso equivalente epoxi: 187 g/eq), 135 g de CTBN (peso molecular promedio en número: 3000 g/mol y temperatura de transición vítrea: -39 °C), y 20 g de un ácido dimérico a un matraz de cuatro bocas para síntesis equipado con un termómetro y un agitador y después la temperatura del matraz de reacción se elevó gradualmente hasta 120 °C mientras se introducía gas nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 120 °C durante 3 horas o más para obtener una resina epoxi modificada con una cantidad en exceso de CTBN con un contenido de sólidos del 100 %.

1-4. Resina epoxi modificada con CTBN/ácido dimérico (cantidad en exceso de ácido dimérico del 12 %)

10 Se añadieron secuencialmente 900 g de una resina epoxi líquida (peso equivalente epoxi: 187 g/eq), 45 g de CTBN (peso molecular promedio en número: 3000 g/mol y temperatura de transición vítrea: -39 °C), y 110 g de un ácido dimérico a un matraz de cuatro bocas para síntesis equipado con un termómetro y un agitador y después la temperatura del matraz de reacción se elevó gradualmente hasta 120 °C mientras se introducía gas nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 120 °C durante 3 horas o más para obtener una resina epoxi modificada con una cantidad en exceso de un ácido dimérico (en comparación con el Ejemplo de síntesis 1-1) con un contenido de sólidos del 100 %.

1-5. Resina epoxi modificada con sililo

20 Se añadieron secuencialmente 965 g de una resina epoxi de tipo bisfenol A líquida (peso equivalente epoxi: 187 g/eq), y 25 g de un disolvente de xileno a un matraz de cuatro bocas para síntesis equipado con un termómetro y un agitador y después la temperatura del matraz de reacción se elevó gradualmente hasta 100 °C mientras se introducía gas nitrógeno. La presión del matraz de reacción se redujo para eliminar por completo el disolvente y después los reactantes se enfriaron hasta una temperatura de 40 °C o inferior. Una vez finalizado el enfriamiento, se añadieron al mismo 35 g de aminosilano y la mezcla se agitó durante 10 horas o más para obtener una resina epoxi modificada con sililo con un contenido de sólidos del 100 %.

2. Ejemplo

30 (1) Preparación de la resina de base

35 De acuerdo con las composiciones para una resina de base que se muestran en la siguiente Tabla 1, una resina epoxi y un dispersante se añadieron en primer lugar a una mezcladora de alta viscosidad, la mezcla se agitó moderadamente y después se añadió un pigmento en porciones a la misma. Después de dispersar uniformemente el pigmento, se añadió un agente antiespuma y se agitó durante un tiempo predeterminado. Por último, la mezcla resultante se sometió a una desgasificación al vacío para obtener una composición de resina de base que tenía una viscosidad de 141 000 mPa.s (densidad relativa: 1,31).

40 (2) Preparación del agente de curado

De acuerdo con las composiciones para un agente de curado que se muestran en la Tabla 1, se preparó una composición de agente de curado que tenía una viscosidad de 314 000 mPa.s (densidad relativa: 1,13) del mismo modo que en el método de preparación de una resina de base.

45 [Tabla 1]

(Contenido: partes en peso)

	Componente	Ejemplos		Ejemplos comparativos		
		1	2	1	2	3
Resina de base	Resina epoxi (1): Resina epoxi modificada con sililo (Ejemplos de síntesis 1-5)		35			
	Resina epoxi (2): Resina epoxi modificada con CTBN/ácido dimérico (Ejemplo de síntesis 1-1)	30	30			
	Resina epoxi (3): Resina epoxi modificada con CTBN (Ejemplo de síntesis 1-2)			30		
	Resina epoxi (4): Resina epoxi modificada con CTBN (cantidad en exceso de CTBN)/ácido dimérico (Ejemplo de síntesis 1-3)				30	
	Resina epoxi (5): Resina epoxi modificada con CTBN/ácido dimérico (cantidad en exceso de ácido dimérico) (Ejemplo de síntesis 1-4)					30
	Resina epoxi (6): Resina epoxi de tipo bisfenol F (peso equivalente epoxi: 160-180) (Kukdo Chemical Co., Ltd.)	7	7	7	7	7

	Componente	Ejemplos		Ejemplos comparativos		
		1	2	1	2	3
	Resina epoxi (7): Resina epoxi de tipo bisfenol A (peso equivalente epoxi: 180-200) (Kukdo Chemical Co., Ltd.)	35		35	35	35
	Pigmento (1): Hydrocarb 95T (Omya Korea Inc.)	25	25	25	25	25
	Pigmento (2): Reolosil MT10 (Tokuyama Corporation)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	Pigmento (3): Amarillo Paliotol (BASF Corporation)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Aditivo (1): Anti-Terra 203 (BYK Additives & Instruments) - dispersante	1	1	1	1	1
	Aditivo (2): BYK-063 (BYK Additives & Instruments) - Agente antiespuma	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Total	100	100	100	100	100
Agente de curado	Resina de curado: Resina de poliamida (valor de amina: 280-320 mg KOH/g) (KCC Corporation)	65	65	65	65	65
	Catalizador de curado epoxi: Aradur 2950 (Huntsman International LLC.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Pigmento (1): Hydrocarb 95T (Omya Korea Inc.)	20	20	20	20	20
	Pigmento (2): Reolosil MT10 (Tokuyama Corporation)	6	6	6	6	6
	Pigmento (4): Rojo Hostaperm (Clariant)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Aditivo (1): ANTI-TERRA 203 (BYK Additives & Instruments)	1	1	1	1	1
	Aditivo (2): BYK-063 (BYK Additives & Instruments)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Aditivo (3): BYK-410 (BYK Additives & Instruments)	2	2	2	2	2
	Aditivo (4): A-1100 (Evonik)	1	1	1	1	1
	Diluyente no reactivo: Alcohol bencílico	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Total	100	100	100	100	100	

3. Ejemplos de referencia

- 5 En los ejemplos de referencia, se usó un adhesivo epoxi de 2 partes convencional (Ejemplo de referencia 1: un producto disponible en el mercado de Huntsman International LLC. (Nombre del producto: XB5032A (resina de base) y XB5319 (agente de curado) y Ejemplo de referencia 2: un producto disponible en el mercado de Unitech Co., Ltd. (Nombre del producto: UEA100 (resina de base) y UEA300 (agente de curado))).

10 4. Ejemplos experimentales

Condiciones de mezcla

- 15 Se mezclaron uniformemente una resina de base y un agente de curado en una proporción en peso de 1:0,64 (viscosidad de la mezcla: 184 000 mPa.s) para evaluar las propiedades mecánicas y adhesivas. A menos que se indique lo contrario, el curado se efectuó durante 7 días a temperatura ambiente, y todas las propiedades se evaluaron al cabo de esos 7 días.

(1) Ejemplo experimental 1: Ensayo de corte simple

- 20 El ensayo de corte simple se llevó a cabo a una velocidad de 1,3 mm/min a temperatura ambiente y a -170 °C utilizando una máquina de ensayo universal (UTM). El ensayo se realizó para dos tipos de unión, FSB/FSB y RSB/RSB. [FSB: barrera secundaria flexible, RSB: barrera secundaria rígida]
 25 Se prepararon dos tipos de muestras tal como sigue.

Tipo de unión RSB: Sus / cola PU / RSB / adhesivo / RSB / cola PU / Sus

Tipo de unión FSB: Sus / cola PU / FSB / adhesivo / FSB / cola PU / Sus

- 30 - Norma aceptable

Especificación GTT (M3006): $\geq 3,5$ MPa

(2) Ejemplo experimental 2: Ensayo de tracción cilíndrica

ES 2 769 025 T3

5 El ensayo de tracción cilíndrica se llevó a cabo a temperatura ambiente y a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 1,3 mm/min para RSB y a una velocidad de 5 mm/min para RPUF. El ensayo se realizó para dos tipos de unión: muestra SUS / adhesivo / RSB / adhesivo / muestra SUS 1) y muestra SUS / adhesivo / FSB / adhesivo / RPUF / adhesivo / FSB / adhesivo / muestra SUS 2). [SUS: *steel use stainless* (acero inoxidable), RPUF: espuma de poliuretano reforzado]

- Normas aceptables

Especificación GTT (M3006):

10

1) RSB: $\geq 3,2\text{ MPa}$;

2) FSB/RPUF/FSB: $\geq 1,1\text{ MPa}$ (temperatura ambiente) y $\geq 1,2\text{ MPa}$ ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

15 (3) Ejemplo experimental 3: Ensayo de hermeticidad

20 El ensayo de hermeticidad se llevó a cabo tal como sigue. Se preparó una muestra de ensayo y después se aplicó un vacío parcial ($-0,053\text{ MPa}$ (-530 mbar)) entre un soporte y la RBS. A continuación se desconectó la bomba y se comprobó el grado de aumento de la presión a lo largo de 24 horas. Al aplicar un choque térmico (aplicando nitrógeno líquido) siete veces más, se registró un cambio (un aumento) en la presión a lo largo de 24 horas cada vez que se aplicaba el choque. El tiempo requerido para realizar el ensayo era de 8 veces (incluyendo la primera vez) x 24 horas = aproximadamente 192 horas.

- Norma aceptable

25

Especificación GTT (M3006): $\leq 0,008\text{ MPa/h}$ (80 mbar/h)

(4) Ejemplo experimental 4: Ensayo de inmersión en agua de mar

30 Se sumergió una muestra en agua de mar para un ensayo de esfuerzo cortante a temperatura ambiente y a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2, 4 y 6 semanas. El porcentaje relativo (%) de un valor de esfuerzo cortante después de una inmersión se evaluó basándose en el 100 % del valor del esfuerzo cortante inicial de la muestra antes de la inmersión.

- Norma aceptable

35

80 % o superior del valor inicial.

(5) Ejemplo experimental 5: Ensayo del módulo

40 Para una muestra con un tamaño de 50 (anchura) x 10 (longitud) x 3 (altura) mm, se midió el módulo de flexión (en el modo de flexión de 3 puntos) a temperatura ambiente y a baja temperatura ($-110\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando un analizador mecánico dinámico (DMA, Modelo: DMA 8000 disponible en el mercado de PerkinElmer Inc.).

(6) Ejemplo experimental 6: Ensayo de contracción térmica

45

Se midió el coeficiente de dilatación térmica (CTE) de una muestra a intervalos de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre -30 y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando un analizador termomecánico (TMA, Modelo: Q400 disponible en el mercado de TA Instruments) y se promediaron los valores.

(7) Ejemplo experimental 7: Ensayo de resistencia a la tracción

50

Se midió la resistencia a la tracción de una muestra a temperatura ambiente y a baja temperatura ($-130\text{ }^{\circ}\text{C}$) usando una UTM (Modelo: INSTRON 4206).

55 Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2 siguiente.

[Tabla 2]

Elemento de ensayo		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplos comparativos			Ejemplos de referencia	
				1	2	3	1	2
Ensayo de corte simple (MPa)	Temp. ambiente	FSB/FSB ≥ 5 RSB/RSB ≥ 14	FSB/FSB ≥ 5 RSB/RSB ≥ 16	FSB/FSB ≥ 5 RSB/RSB ≥ 14	FSB/FSB ≥ 5 RSB/RSB ≥ 13	FSB/FSB ≥ 3,5 RSB/RSB ≥ 12	FSB/FSB ≥ 3,5 RSB/RSB ≥ 3,5	
	-170 °C	FSB/FSB ≥ 15 RSB/RSB ≥ 20	FSB/FSB ≥ 17 RSB/RSB ≥ 22	FSB/FSB ≥ 15 RSB/RSB ≥ 19	FSB/FSB ≥ 16 RSB/RSB ≥ 20	FSB/FSB ≥ 12 RSB/RSB ≥ 16	FSB/FSB ≥ 3,5 RSB/RSB ≥ 3,5	
Ensayo de tracción cilíndrica (Temp. ambiente, -170 °C; MPa)		RSB ≥ 20 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	RSB ≥ 20 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	RSB ≥ 20 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	RSB ≥ 19 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	RSB ≥ 17 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	RSB ≥ 20 FSB/RPUF /FSB ≥ 2	
Ensayo de hermeticidad (x 10 ⁻⁵ MPa/h)		2,13 (tras 7 ^o choque térmico)	1,80	8,51	10,35	2,86	80	
Ensayo de inmersión en agua de mar (2/4/6 semanas)	Temp. ambiente	93 %/85 %/ 83 %	94 %/88 %/ 85 %	92 %/85 %/ 83 %	92 %/83 %/ 80 %	90 %/82 %/ 77 %	≥ 80 % (después de 6 semanas)	
	-130 °C	94 %/94 %/ 90 %	94 %/94 %/ 90 %	94 %/92 %/ 89 %	94 %/93 %/ 88 %	92 %/90 %/ 86 %		
Ensayo del módulo	Temp. ambiente	3683 MPa	3525 MPa	4015	3261	3232	4232	4479
	-110 °C	6790 MPa	6730 MPa	7920	7150	6510	8790	8160
Ensayo de deformación térmica (CTE)		11,6 X 10 ⁻⁶	10,5 X 10 ⁻⁶	11,4 X 10 ⁻⁶	72,2 X 10 ⁻⁶	21,7 X 10 ⁻⁵	22,7 x 10 ⁻⁶	10,7 x 10 ⁻⁶
Ensayo de resistencia a la tracción	Temp. ambiente	44 MPa	44 MPa	40	41	36	38	41
	-130 °C	58 MPa	59 MPa	59	56	45	46	32

Con referencia la Tabla 2, en el caso de la presente invención, se demostró que todas las propiedades mecánicas superaban las especificaciones de los productos convencionales (Ejemplos de referencia 1 y 2) en un 30 % o más. Igualmente, se puede observar que los valores del módulo a muy baja temperatura eran inferiores a los de los productos convencionales en de un 20 a un 25 %, lo que indica que mejora significativamente la flexibilidad en un entorno criogénico (condiciones de fuga del GNL, aproximadamente a -110 °C).

5

En el caso de la resina epoxi modificada solo con CTBN (Ejemplo comparativo 1), es difícil conseguir adecuadamente un módulo bajo y una deformación térmica (CTE) baja en un entorno criogénico y, por tanto, es preferente el uso de una cantidad apropiada de ácido dimérico también. Sin embargo, las resinas epoxi modificadas con CTBN/ácido dimérico, Ejemplos comparativos 2 y 3, en las que se incluyó una cantidad en exceso de CTBN o de ácido dimérico, exhibían un módulo menor en un entorno criogénico, aunque exhibían también una adhesión y una fuerza degradada y una estabilidad dimensional térmica menor.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva epoxi de 2 partes que comprende un componente de resina de base y un componente de agente de curado,
- 5 en la que el componente de resina de base incluye
- (i) una resina epoxi modificada con una resina de caucho que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 8000 y un ácido dimérico,
- 10 (ii) resina epoxi de tipo bisfenol A, y
- (iii) una resina epoxi de tipo bisfenol F.
- 15 2. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de caucho que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 8000 se selecciona entre el grupo que consiste en polibutadieno, acrilonitrilo butadieno, caucho de estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo terminado en epoxi, butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo, butadieno-acrilonitrilo terminado en amina, butadieno-acrilonitrilo terminado en hidroxilo y una combinación de los mismos.
- 20 3. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina epoxi modificada con una resina de caucho y un ácido dimérico se prepara haciendo reaccionar una resina epoxi con una resina de caucho y un ácido dimérico, y la resina de caucho, el ácido dimérico y la resina epoxi se usan en cantidades de un 4 a un 10 % en peso de resina de caucho, de un 2 a un 8 % en peso de ácido dimérico, y de un 82 a un 94 % en peso de resina epoxi, respectivamente, basado en un 100 % en peso del total de estos componentes.
- 25 4. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina epoxi de tipo bisfenol A es una resina epoxi de tipo bisfenol A no modificada, una resina epoxi de tipo bisfenol A modificada, o una combinación de las mismas.
- 30 5. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la resina epoxi de tipo bisfenol A modificada es una resina epoxi de tipo bisfenol A modificada con silano.
- 35 6. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la resina epoxi de tipo bisfenol A modificada con silano se prepara haciendo reaccionar una resina epoxi de tipo bisfenol A no modificada con un compuesto de silano.
- 40 7. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la resina epoxi de tipo bisfenol A no modificada tiene un peso equivalente epoxi de 150 a 400 g/eq y el compuesto de silano es aminosilano, mercaptosilano, epoxisilano, o una combinación de los mismos.
- 45 8. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de agente de curado incluye una resina de curado, un catalizador de curado y un diluyente no reactivo.
- 50 9. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la resina de curado es una poliamida que tiene un valor de amina de 150 a 400 mg KOH/g.
10. La composición adhesiva epoxi de 2 partes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una proporción de mezcla del componente de resina de base y el componente de agente de curado es de 1:0,6 a 1:0,7 en proporción en peso o de 1:0,7 a 1:0,8 en proporción en volumen.