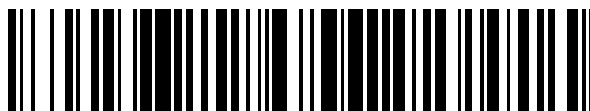


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 825**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

F03D 1/06 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2011** **PCT/US2011/061265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012** **WO12068414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011** **E 11793597 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 2640796**

54 Título: **Composiciones adhesivas estructurales**

30 Prioridad:

19.11.2010 US 949878

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

12.11.2020

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

DESAI, UMESH C.;
CHAO, TIEN-CHIEH;
NAKAJIMA, MASAYUKI y
RAGUNATHAN, KALIAPPA G.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 792 825 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 estructurales

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas estructurales y más particularmente a composiciones adhesivas estructurales 2K.

10 Información Antecedente

Recientemente, las turbinas eólicas han recibido mayor atención como fuentes alternativas de energía ambientalmente seguras y relativamente económicas. Se hacen esfuerzos considerables para desarrollar turbinas eólicas que sean confiables y eficientes.

15

Generalmente, una turbina eólica incluye un rotor con múltiples aspas de turbina eólica. Las aspas de las turbinas eólicas se conforman como perfiles alargados configurados para proporcionar fuerzas de rotación en respuesta al viento. Estas aspas de turbina eólica transforman la energía cinética del viento en un torque o fuerza de rotación que acciona uno o más generadores acoplados mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. El documento US 2010/020191 A1 describe resinas epoxi usadas para fabricar compuestos usados en turbinas eólicas.

20

Un enfoque actual para fabricar aspas de turbinas eólicas es producir cada aspa ya sea como dos medias conchas y un mástil, o como dos medias conchas con un mástil integral. En ambos casos, las dos medias conchas se unen a lo largo de sus bordes con un material adhesivo para formar el aspa completa. Típicamente, el material adhesivo es un material adhesivo estructural de dos componentes (2K) que incluye dos componentes que reaccionan químicamente (es decir, reacción cruzada) cuando se mezclan en condiciones ambientales o ligeramente térmicas para unir las medias conchas. Alternativamente, pueden usarse adhesivos de un componente (1K) que requieren una fuente de energía externa (calor, radiación o humedad) para facilitar la reacción química.

25

Los adhesivos que se usan para acoplar las mitades de las aspas de la turbina eólica deben ser capaces de resistir las fuerzas centrífugas aplicadas a cada aspa durante el uso y mantener la resistencia de la unión durante la vida útil de las aspas bajo ciclos térmicos constantes y ataques ambientales. Además, estos materiales adhesivos deben ser relativamente fáciles de aplicar.

30

Además, para los adhesivos 2K, la vida útil es una consideración importante. El término "vida útil", como reconocen los expertos en la técnica de los adhesivos, puede definirse como el período de tiempo para que la mezcla adhesiva alcance los 50 °C, y se define generalmente como el período de tiempo en el que la composición adhesiva es suficientemente líquida de manera que pueda aplicarse a un material de sustrato a unir. Un material adhesivo con una vida útil más corta es en donde los dos componentes reaccionan más rápidamente, y un material adhesivo con una vida útil más larga es donde los dos componentes reaccionan más lentamente.

40

La presente invención se dirige a composiciones adhesivas que proporcionan una resistencia de unión suficiente, son fáciles de aplicar y tienen una vida útil suficientemente larga para su uso en la unión de materiales de sustrato tales como aspas de turbinas eólicas.

45

Resumen de la invención

Una modalidad de la presente invención describe una composición adhesiva como se reivindicó que comprende (a) un primer componente que comprende (i) un aducto epoxi formado como un producto de reacción de reactantes que comprende un primer compuesto epoxi, un poliol y un anhídrido y/o un diácido y (b) un segundo componente que reacciona químicamente con el primer componente.

50

Otras modalidades relacionadas describen recubrimientos compuestos de múltiples componentes, sustratos recubiertos y métodos para recubrir un sustrato.

55

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un ensamble de plantilla de Teflón para evaluar la composición adhesiva estructural de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención.

60

Descripción detallada

Para los propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualesquiera ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la presente descripción, debe entenderse que se modifican en todos

65

- los casos mediante el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas a obtenerse mediante la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y aplicando técnicas de redondeo habituales.
- A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen, el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.
- Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.
- En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" pueda usarse explícitamente en ciertos casos.
- Como se indicó anteriormente, en general, la presente invención describe composiciones adhesivas estructurales 2K ("dos componentes") que se usan para unir dos materiales de sustrato. El adhesivo se aplica ya sea a uno o a ambos materiales a unir. Las piezas se alinean y pueden añadirse presión y espaciadores para controlar el grosor de la unión. Puede usarse una manta térmica para ayudar en el proceso de curado.
- Los materiales de sustrato adecuados que pueden unirse mediante los componentes adhesivos estructurales 2K incluyen, pero no se limitan a, materiales tales como metales o aleaciones metálicas, materiales naturales tales como madera, materiales poliméricos tales como plásticos duros o materiales compuestos.
- La composición adhesiva estructural 2K incluye dos componentes químicos que, cuando se mezclan antes de la aplicación, reaccionan químicamente entre sí y se endurecen (es decir, se curan) en condiciones ambientales o ligeramente térmicas.
- Las composiciones adhesivas estructurales 2K ("dos componentes") de la presente invención son adecuadas para su uso en la unión de las dos medias conchas de las aspas de la turbina eólica. En esta solicitud, la composición adhesiva mezclada se aplica a lo largo de los bordes de una o ambas medias conchas de las aspas de la turbina eólica. A continuación, las medias conchas se presionan juntas y el adhesivo se deja curar durante varias horas. Preferentemente, se aplica una manta térmica (a aproximadamente 70 °C) a las medias conchas para ayudar en el proceso de curado. Las medias conchas, u otros componentes de las aspas de las turbinas eólicas pueden formarse de metales tales como aluminio, aleaciones de metales tales como el acero, maderas tales como la madera de balsa, materiales poliméricos tales como los plásticos duros o materiales compuestos tales como los plásticos reforzados con fibra. En una modalidad, las medias conchas se forman por compuestos de fibra de vidrio o compuestos de fibra de carbono.
- Como se indicó anteriormente, los adhesivos estructurales 2K de la presente invención se forman a partir de dos componentes químicos, específicamente, un primer componente y un segundo componente que se mezclan justo antes de la aplicación. El primer componente (es decir, un componente epoxi) comprende, preferentemente, un aducto epoxi y otro compuesto epoxi, o segundo compuesto epoxi. El segundo componente comprende un componente de curado que reacciona con el primer componente para formar un enlace que proporciona a los sustratos a los que se aplica características de unión convenientes. El componente de curado es un compuesto de amina, aunque pueden usarse adicionalmente otros componentes de curado tales como componentes de curado de sulfuro.
- La relación de equivalente de amina con respecto a epoxi en la composición adhesiva puede variar de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1. Preferentemente, la relación de equivalente de amina con respecto a epoxi es de 1,0:1 a 1,25:1. Con la máxima preferencia, la relación de equivalente de amina con respecto a epoxi es ligeramente superior a 1:1. Como se describe en la presente descripción, los equivalentes de epoxi usados en el cálculo de la relación de equivalente de epoxi se basan en el peso de equivalente de epoxi del primer componente, y los equivalentes de amina usados en el cálculo de la relación de equivalente de amina se basan en el peso de equivalente de hidrógeno de amina (AHEW) del segundo componente.
- En una modalidad, el aducto epoxi se forma como el producto de reacción de reactantes que comprenden un primer compuesto epoxi, un poliol y un anhídrido.
- En otra modalidad, el aducto epoxi se forma como el producto de reacción de reactantes que comprenden un primer compuesto epoxi, un poliol y un diácido.

En aún otra modalidad, el aducto epoxi se forma como el producto de reacción de reactantes que comprenden un primer compuesto epoxi, un poliol, un anhídrido y un diácido.

5 En estas modalidades, el aducto epoxi comprende del 3 al 50 por ciento en peso, y con mayor preferencia, del 3 al 25 por ciento en peso del primer componente, mientras que el segundo compuesto epoxi comprende del 50 al 97 por ciento en peso, y con mayor preferencia, del 75 al 97 por ciento en peso del primer componente.

10 Los primeros compuestos epoxi útiles que pueden usarse para formar el aducto epoxi incluyen poliepóxidos. Los poliepóxidos adecuados incluyen poliglicidil éteres de bisfenol A, tales como resinas epoxi EPON® 828 y 1001, y diepóxidos de bisfenol F, tales como EPON® 862, que están disponibles comercialmente de Hexion Specialty Chemicals, Inc. Otros poliepóxidos útiles incluyen poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos, poliglicidil ésteres de ácidos policarboxílicos, poliepóxidos que se derivan de la epoxidación de un compuesto alicíclico insaturado olefinicamente, poliepóxidos que contienen grupos oxalquileno en la molécula de epoxi y resinas epoxi-novolaca. Aún otros primeros compuestos epoxi no limitantes incluyen novolacas epoxidizadas de bisfenol A, novolacas fenólicas epoxidizadas, 15 novolaca cresílica epoxidizada y triglicidil p-aminofenol bismaleimida.

20 Los polioles útiles que pueden usarse para formar el aducto epoxi incluyen dioles, trioles, tetraoles y polioles de funcionalidad superior. Los polioles pueden basarse en una cadena de poliéter derivada de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y similares y mezclas de estos. El poliol también puede basarse en una cadena de poliéster derivada de la polimerización por apertura de anillo de caprolactona. Los polioles adecuados pueden incluir, además, poliéter poliol, poliuretano poliol, poliurea poliol, poliol acrílico, poliéster poliol, polibutadieno poliol, polibutadieno poliol hidrogenado, policarbonato polioles, polisiloxano poliol y sus combinaciones. Además, pueden usarse poliaminas correspondientes a polioles, y en este caso, se formarán amidas en lugar de ésteres carboxílicos con ácidos y anhídridos.

25 Los dioles adecuados que pueden usarse para formar el aducto epoxi son dioles que tienen un peso de equivalente de hidroxilo de entre 30 y 1000. Los dioles ilustrativos que tienen un peso de equivalente de hidroxilo de 30 a 1000 incluyen dioles vendidos bajo el nombre comercial Terathane®, lo que incluye Terathane® 250, disponible de Invista. Otros dioles ilustrativos que tienen un peso de equivalente de hidroxilo de 30 a 1000 incluyen etilenglicol y sus poliéter dioles, propilenglicol y sus poliéter dioles, butilenglicol y sus poliéter dioles, hexilenglicoles y sus poliéter dioles, poliéster dioles sintetizados por la polimerización por apertura de anillo de caprolactona y uretano dioles sintetizados por reacción de carbonatos cíclicos con diaminas. Además, podría usarse la combinación de estos dioles y poliéter dioles derivados de la combinación de diversos dioles descritos anteriormente. También pueden usarse dímeros-dioles, lo que incluye los vendidos bajo los nombres comerciales Pripol® y Solvermol™ disponibles de Cognis Corporation.

35 Pueden usar polioles basados en politetrahidrofurano vendidos bajo el nombre comercial Terathane®, lo que incluye Terathane® 650, disponible de Invista. Además, también pueden usarse polioles basados en dímeros-dioles vendidos con los nombres comerciales Pripol® y Empol®, disponibles de Cognis Corporation, o polioles de base biológica, tales como el poliol tetrafuncional Agrol 4.0, disponible de BioBased Technologies.

40 Los compuestos anhídridos útiles para funcionalizar el poliol con grupos ácidos incluyen anhídrido hexahidroftálico y sus derivados (por ejemplo, anhídrido metilhexahidroftálico); anhídrido ftálico y sus derivados (por ejemplo, anhídrido metilftálico); anhídrido maleico; anhídrido succínico; anhídrido trimelítico; dianhídrido piromelítico (PMDA); dianhídrido 3,3',4,4'-oxidiftálico (ODPA); dianhídrido 3,3',4,4'-benzoferona tetracarboxílico (BTDA); y anhídrido 4,4'-difftálico (hexafluoroisopropilideno) (6FDA). Los compuestos diácidos útiles para funcionalizar el poliol con grupos ácidos incluyen 45 ácido ftálico y sus derivados (por ejemplo, ácido metilftálico), ácido hexahidroftálico y sus derivados (por ejemplo, ácido metilhexahidroftálico), ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, etcétera. Puede usarse cualquier diácido y anhídrido; sin embargo, se prefieren los anhídridos.

50 En una modalidad, el poliol comprende un diol, el anhídrido comprende un monoanhídrido y el primer compuesto epoxi comprende un compuesto diepóxido, en donde la relación molar de compuestos diol, monoanhídrido y diepóxidos en el aducto epoxi puede variar de 0,5:0,8:1,0 a 0,5:1,0:6.

55 En otra modalidad, el poliol comprende un diol, el anhídrido comprende un monoanhídrido, y el primer compuesto epoxi comprende un compuesto diepóxido, en donde la relación molar de diol, monoanhídrido y compuestos diepóxidos en el aducto epoxi puede variar de 0,5:0,8:0,6 a 0,5:1,0:6,0.

60 En otra modalidad, el segundo compuesto epoxi del primer componente es un compuesto diepóxido que tiene un peso de equivalente epoxi de entre aproximadamente 150 y aproximadamente 1000. Los diepóxidos adecuados que tienen un peso de equivalente de epoxi de entre aproximadamente 150 y aproximadamente 1000 incluyen poliglicidil éteres de bisfenol A, tales como resinas epoxi EPON® 828 y 1001, y diepóxidos de bisfenol F, tales como EPON® 862, que están disponibles comercialmente de Hexion Specialty Chemicals, Inc.

65 En otra modalidad, el segundo compuesto epoxi del primer componente es un compuesto diepóxido o un epoxi de funcionalidad superior (colectivamente, un "poliepóxido"), lo que incluye poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos, poliglicidil ésteres de ácidos policarboxílicos, poliepóxidos que se derivan de la epoxidación de un compuesto alicíclico

insaturado olefínicamente, poliepóxidos que contienen grupos oxialquilenos en la molécula epoxi y resinas epoxi-novolacas.

Aún otros segundos compuestos epoxi no limitantes incluyen novolacas epoxidizadas de bisfenol A, novolacas fenólicas epoxidizadas, novolaca cresólica epoxidizada y triglicidil p-aminofenol bismaleimida.

En otra modalidad, el segundo compuesto epoxi del primer componente comprende un aducto de ácido dímero-epoxi. El aducto de ácido dímero-epoxi puede formarse como el producto de reacción de reactantes que comprenden un compuesto diepóxido (tal como un compuesto epoxi de bisfenol A) y un ácido dímero (tal como un ácido dímero C₁₀-C₁₂).

En otra modalidad, el segundo compuesto epoxi del primer componente comprende un compuesto epoxi modificado con copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo.

Los compuestos de amina útiles que pueden usarse incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y sus combinaciones. Los compuestos de amina útiles que pueden usarse incluyen diaminas, triaminas, tetraminas y poliaminas de funcionalidades superiores.

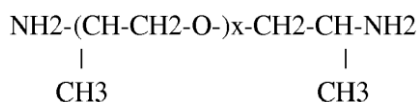
Las aminas primarias adecuadas incluyen alquildiaminas tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, neopentildiamina, 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano y similares; 1,5-diamino-3-oxapentano, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y similares; diaminas cicloalifáticas tales como 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(aminometil)norbornano y similares; alquilaminas aromáticas tales como 1,3-bis(aminometil)benceno (m-xilendiamina) y 1,4-bis(aminometil)benceno (p-xilendiamina) y sus productos de reacción con epíclorohidrina tales como Gaskamine 328 y similares; polietilenglicol terminado con amina tal como la serie Jeffamine ED de Huntsman Corporation y polipropilenglicol terminado con amina tal como la serie Jeffamine D de Huntsman Corporation; y politetrahidrofurano terminado en amina tal como la serie EDR Huntsman Jeffamine. Las aminas primarias que tienen una funcionalidad superior a 2 incluyen, por ejemplo, la serie Jeffamine T, disponible de Huntsman Corporation, que son trimetilolpropano o glicerol propoxilado con terminación de amina y pentaeritritoles propoxilados con amina.

Aún otras aminas que pueden usarse incluyen isoforona diamina, metanodiamina, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano y N-aminoetilpiperazina.

Los compuestos de amina preferidos incluyen trietilentetramina (TETA), isoforona diamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y polieteraminas basadas en óxido de polipropileno.

Las polieteraminas basadas en óxido de polipropileno preferidas incluyen los productos de la serie Jeffamine disponibles de Huntsman Chemical de Houston, Texas. Los productos de la serie Jeffamine son polieteraminas caracterizadas por unidades repetitivas de oxipropileno en sus respectivas estructuras.

Una clase ilustrativa de productos Jeffamine, los llamados productos de la serie "Jeffamine D", son PPG (propilenglicoles) terminados en amina con la siguiente estructura representativa (Fórmula (I)):



(I)

en donde x es 2 a 70.

Jeffamine D-230 es un producto de la serie D que se usa preferentemente. Jeffamine D-230 tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 230 (en donde x es 2,5) y un peso de equivalente de hidrógeno de amina (AHEW) de aproximadamente 60. Otros productos ilustrativos de la serie Jeffamine D que pueden usarse de acuerdo con la Fórmula (I) incluyen aquellos en donde x es de 2,5 a 68.

Además de todas estas aminas adicionales potenciales, de acuerdo con la invención, las polieteraminas basadas en óxido de polipropileno están siempre presentes como segundo componente y son aminas primarias tetrafuncionales con un peso molecular promedio numérico de 200 a 2000, y con mayor preferencia, de 600 a 700, y que tienen un AHEW superior a 60, y con mayor preferencia, de 70 a 90. Jeffamine XTJ-616 es una polieteramina basada en óxido de polipropileno preferida que puede usarse en la presente invención. Jeffamine XTJ-616 tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 660 y un AHEW de 83.

Los compuestos de amina con AHEW superiores, tales como Jeffamine XTJ-616 y Jeffamine D-230, pueden ser particularmente útiles en la composición adhesiva 2K en donde se desea una vida útil más prolongada. Las tetraminas convencionales, tales como la trietilentetramina, con AHEW inferiores tienen en comparación una vida útil sustancialmente

más corta. Esta presente invención proporciona por lo tanto una forma de manipular la vida útil con aminos tetrafuncionales tales como Jeffamine XTJ-616.

En aún otra modalidad, pueden añadirse rellenos de refuerzo a la composición adhesiva como parte del primer componente o como parte del segundo componente, o de ambos.

Los rellenos de refuerzo útiles que pueden introducirse en la composición adhesiva para proporcionar propiedades mecánicas mejoradas incluyen materiales fibrosos tales como fibra de vidrio, dióxido de titanio fibroso, carbonato de calcio de tipo whisker (aragonita) y fibra de carbono (nanotubos de carbono de pared múltiple). Además, la fibra de vidrio triturada hasta 5 micras o más ancha y hasta 50 micras o más larga también puede proporcionar resistencia a la tracción adicional. Con mayor preferencia, se usa fibra de vidrio triturada hasta 5 micras o más ancha y hasta 100-300 micras de longitud. Preferentemente, dichos rellenos de refuerzo, si se usan, comprenden del 2 al 20 por ciento en peso de la composición adhesiva.

En aún otra modalidad, pueden añadirse rellenos, tixotropos, colorantes, tintes y otros materiales al primer o segundo componente de la composición adhesiva.

Los tixotropos útiles que pueden usarse incluyen sílice ahumada no tratada y sílice ahumada tratada, cera de ricino, arcilla y arcilla orgánica. Además, también pueden usarse fibras tales como fibras sintéticas como la fibra Aramid® y la fibra Kevlar®, fibras acrílicas y fibra de celulosa modificada.

Los colorantes o tintes útiles pueden incluir pigmento de hierro rojo, dióxido de titanio, carbonato de calcio y azul de ftalocianina.

Los rellenos útiles que pueden usarse junto con los tixotropos pueden incluir rellenos inorgánicos tales como arcilla inorgánica o sílice.

En aún otra modalidad, si es necesario, puede introducirse un catalizador en la composición adhesiva, preferentemente, como parte del segundo componente, para promover la reacción de los grupos epoxi del primer componente y los grupos amina del segundo componente.

Los catalizadores útiles que pueden introducirse en la composición adhesiva incluyen productos Ancamide® disponibles de Air Products y productos comercializados como "Aceleradores" disponibles de Huntsman Corporation. Un catalizador ilustrativo es el Acelerator 399 basado en piperazina (AHEW: 145) disponible de Huntsman Corporation. Cuando se usan, dichos catalizadores comprenden entre 0 y aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición adhesiva total.

Además, puede esperarse un efecto catalítico del producto de reacción de la epíclorhidrina del primer componente y el compuesto de amina del segundo componente en una relación de equivalente de 1:1. Un ejemplo de dicho producto es Tetrad® y Tetrad®C disponibles de Mitsubishi Gas Chemical Corporation.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, los que no deben considerarse como limitantes de la invención hasta sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como también a lo largo de la descripción, son en peso, a menos que se especifique de cualquier otra manera.

EJEMPLOS

Síntesis de resina epoxi modificada con poliéter-poliéster

A un matraz de cuatro bocas equipado con condensador, termómetro, agitador y entrada de nitrógeno, añada 304,6 gramos de anhídrido hexahidroftálico y 248,1 gramos de Terathane® 250. Calentar la mezcla hasta 100 °C con agitación en atmósfera de nitrógeno y mantener la mezcla de reacción a 100 °C durante 155 minutos. Enfriar la mezcla de reacción hasta 60 °C y después añadir 1431,6 gramos de EPON 828 y 15,0 gramos de trifenílfosfina. Calentar la mezcla de reacción hasta 110 °C y mantener a esta temperatura durante 150 minutos. Después, enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente. El compuesto resultante tiene 99,89 % de sólidos, un índice de acidez de 0,2 y un peso de equivalente de epoxi de 380,7. El compuesto resultante es el aducto epoxi del primer componente del material adhesivo 2K enumerado en la Parte 1 de la Tabla 1 más abajo.

Evaluación de adhesivos con y sin aducto epoxi; Evaluación de sistemas adhesivos con pesos de equivalentes de hidroxilo de amina variables

Los siguientes ejemplos comparan composiciones adhesivas 2K sin un aducto epoxi (Ejemplo 1) con aquellas con un aducto epoxi (Ejemplos 2-4). Las formulaciones para el primer componente (Parte 1) y el segundo componente (Parte 2) de las composiciones adhesivas 2K se muestran en la Tabla 1. Los ejemplos 1 y 3 no están de acuerdo con la invención.

Tabla 1

Fórmula	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Parte 1				
Epon 8281	46	41	40,5	43
Epon 828/Terathane 250/HHPA ²	-	12	12	6
Microglass 9132 ³	6	2	-	4
Hakuenka CCR-S ⁴	-	-	-	1,5
Wacker HDK H17 ⁵	3,5	3,25	3,5	3
Tinte AYD ST 8454 ⁶	0,02	0,02	0,02	0,01
Parte 2				
Jeffamine D-230 ⁷	11,5	12	12	11,6
Jeffamine XTJ-616 ⁸	5	5	-	2,5
Trietilentetramina (TETA) ⁹	-	-	2,3	-
IPDA ¹⁰	-	-	-	1,35
Accelerator 399 ¹¹	2,2	2,2	2,2	0,5
Microglass 9132 ³	1,5	6	8	4
Hakuenka CCR-S ⁴	1	1,5	6	2
Wacker HDK H17 ⁵	2,75	2,5	2	2,5
Tinte AYD PC 9298 ¹²	0,01	0,01	0,01	0,01
Resultados				
Relación amina/epoxi	1,030	1,032	1,033	1,036
Resistencia al cizallamiento de solapamiento (MPa)	24,5	26,7	25,5	31,4
Alargamiento (%)	3,5	3,4	3,7	3,5
Resistencia a la tracción (MPa)	65	61	68	55
Módulo (MPa)	3185	3127	3473	2931
(intervalo de datos)	(3025-3300)	(2974-3274)	(3233-3671)	(2733-3218)
Prueba de fatiga (esfuerzo de 8 MPa)				
ciclos hasta fallar	173532	>432 000	337062	329371
ciclos hasta fallar	219062	>432 000	>432 000	>432 000
Promedio	196297	>432 000	337062	329371
1. RESINA DE BISFENOL A-EPICLORHIDRINA disponible de HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS 2. Ejemplo de síntesis 3. Fibra de vidrio picada tratada con silano de FIBERTEC 4. CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO disponible de SHIRAISHI KOGYO KAISHA 5. SILICONA AHUMADA HIDRÓFOBA disponible de WACKER CHEMIE AG 6. BASE DE TINTE AMARILLO ORG disponible de ELEMENTIS SPECIALTIES 7. POLIOXIALQUILENAMINA disponible de HUNTSMAN 8. POLIOXIALQUILENAMINA disponible de HUNTSMAN 9. TRIETILENTETRAMINA disponible de DOW CHEMICAL CO 10. ISOFORONA DIAMINA disponible de EVONIK AG 11. MEZCLA DE DERIVADO DE PIPERAZINA/ALCANOLAMINA disponible de HUNTSMAN 12. DISPERSIÓN DE PIGMENTO AZUL FTALO disponible de ELEMENTIS SPECIALTIES				

En cada uno de los Ejemplos, las materias primas enumeradas en la Tabla 1 se mezclaron mediante el uso de un Speedmixer DAC 600 FVZ (disponible comercialmente de FlackTek, Inc.). Los ingredientes 1 y 2 se mezclaron durante 2 minutos a 2350 revoluciones por minuto ("RPM") en la Parte 1. Después, se añadieron los artículos 3 a 6 y se mezclaron durante un minuto a 2350 RPM. Los artículos 7 a 11 se mezclaron durante 1 minuto en la Parte 2 y después se añadieron el resto de los ingredientes y se mezclaron durante un minuto en la Parte 2. Durante el proceso de mezcla, la mezcla se examinó con una espátula y se le dio tiempo de mezcla adicional, si era necesario, para garantizar la uniformidad. La etapa final del proceso de mezcla implicó mezclar la mezcla con un motor impulsado por aire en un aparato sellado al vacío durante 5 minutos a una presión de vacío de 28 a 30 pulgadas. Después de la etapa final de mezcla con el motor impulsado por aire, las composiciones adhesivas estaban listas para la prueba.

La Parte 1 y la Parte 2 se destinan a una relación de mezcla de volumen 2:1. En algunos casos, se determinaron las relaciones de peso apropiadas para evaluar las propiedades. La relación amina con respecto a epoxi se mantiene ligeramente por encima de uno para todos los ejemplos para asegurar una reacción completa de epoxi como se muestra en la sección de resultados de la Tabla 1. La relación en peso apropiada de la Parte 1 y la Parte 2 se pesaron y se mezclaron en el mezclador DAC durante un minuto a 2350 RPM y se mezclaron inmediatamente al vacío como se describió en el párrafo anterior. La muestra mezclada se sometió a continuación a las siguientes pruebas:

Prueba de resistencia al cizallamiento de solapamiento: Se cortaron cupones de 25 mm x 100 mm de laminados de vidrio/epoxi unidireccionales de 6 capas suministrados por MFG, Inc. con la capa despegable eliminada. Los cupones se marcaron en un extremo a 12,5 mm. El adhesivo se aplicó de manera uniforme en uno de los cupones dentro del área marcada para cada ensamble de unión. La uniformidad del grosor de la unión se asegura mediante la adición de perlas espaciadoras de vidrio de $1,0 \pm 0,5$ mm. Las perlas espaciadoras deben esparcirse uniformemente sobre el material, donde se cubre no más del 5 % del área de unión total. El otro cupón de prueba se coloca en el área de unión y se sujetan clips con resorte, tales como sujetapapeles de Office Max o mini pinzas de resorte de Home Depot, uno a cada lado de la unión, para mantener el ensamble unido durante el horneado. Se presta atención a alinear los bordes paralelos. El exceso de adhesivo que se exprime se elimina con una espátula antes de hornear. A los ensambles de unión se les dio un periodo de descanso de 15 a 30 minutos y se hornearon a 70 grados Celsius durante seis horas, y después de enfriar, se lijó el exceso restante. Las uniones se acondicionaron a temperatura ambiente durante al menos 24 horas. Las uniones se insertaron en agarres de cuña y se halaron a una velocidad de 10 mm por minuto mediante el uso de un modelo Instron 5567 en modo de tracción. La resistencia al cizallamiento de solapamiento se calculó mediante el paquete de programa informático Blue Hill de Instron.

Propiedades mecánicas de película libre: Se usó la misma mezcla adhesiva para preparar una película libre en forma de hueso de perro libre de vacíos al cortar en capas finas el material con cuidado para evitar bolsas de aire. La Figura 1 es un ejemplo de una plantilla de teflón para fabricar cinco cavidades de hueso de perro. La plantilla se pegó a una pieza sólida de teflón con cinta adhesiva de doble cara antes de cortar en capas finas el adhesivo en la cavidad. A este ensamble se le dio un tiempo de descanso al aire de 15 a 30 minutos y después se horneó a 70 °C durante 6 horas. Se acondicionó al menos 24 horas y después la película libre en forma de hueso de perro se sacó de la plantilla. El grosor y el ancho reales se registraron en el programa informático Instron 5567. Después, el hueso de perro se insertó en el agarre de cuña y se haló a una velocidad de 50 mm por minuto. La elongación porcentual, la resistencia a la tracción y el módulo se determinaron con el paquete de programa informático Blue Hill de Instron.

La prueba de fatiga por cizallamiento de solapamiento controlada por carga se realizó mediante el uso del mismo laminado y construcción de cupón como se describió en el párrafo anterior. Un sistema automatizado que usa el equipo de prueba de lazo cerrado de Instron servocontrolado, accionado hidráulicamente, y una computadora personal con programa informático diseñado por Westmoreland Mechanical Testing and Research, Inc. proporcionaron los medios para el control de la máquina. Cada espécimen se insertó en agarres de cuña junto con cuñas retenidas por fricción con un grosor igual al de los sustratos de fibra de vidrio y la línea de unión para garantizar una carga axial. La prueba se realizó a temperatura ambiente con una relación R de 0,1 a una forma de onda sinusoidal de 5 Hz y una aplicación de carga de 8 MPa. Las pruebas continuaron hasta 432 000 ciclos o falla.

Evaluación de la vida útil con adhesivos que tienen diferentes pesos de equivalentes de hidroxilo de amina:

La Tabla 2 muestra la comparación de la vida útil entre la polietertetramina basada en óxido de propileno, Jeffamine XTJ-616 y la trietilentetramina basada en óxido de etileno en fórmulas similares, en donde la relación amina/epoxi se mantuvo entre 1,03 y 1,05. Las formulaciones y resultados se muestran en la Tabla 2 (donde el ejemplo 6 no está de acuerdo con la invención):

Tabla 2

Comparación de la vida útil		
Fórmula	Ej. 5	Ej. 6
Parte 1		
Epon 828	44	43,5

Epon 828/Terathane 250/HHPA	6	6
Microglass 9132	2	1
Wacker HDK	3,5	3
Tinte AYD ST 8454	0,01	0,01
	Parte 2	
Jeffamine D-230	12	12
Jeffamine XTJ-616	5	
Trietilentetramina (TETA)	-	2,3
Accelerator 399	0,5	0,5
Microglass 9132	5	7
Hakuenka CCR-S	3	6,64
Wacker HDK	2,25	2,36
Tinte AYD PC 9298	0,01	0,01
Relación amina/epoxi (mezcla de volumen 2:1)	1,033	1,0464
Vida útil, minutos	174	63
Temperatura máxima (°C)	73	150
Minutos para alcanzar la temperatura máxima	239	83

En este experimento, ambas fórmulas (Ejemplos 5 y 6) usaron la misma cantidad de Accelerator 399 que también tiene una influencia significativa en la vida útil. Si el Accelerator 399 estaba ausente, se encontró que la vida útil era significativamente mayor.

La vida útil se define como el intervalo desde el momento en que la Parte 1 (el componente epoxi) y la Parte 2 (el componente de amina) se mezclaron hasta el momento en que la temperatura interna del adhesivo alcanza los 50 °C en 415 ml de masa. La Parte 1 y la Parte 2 se mezclaron en una relación de volumen de 2 a 1 mediante el uso de un mezclador estático; el aplicador doble neumático P C COX dispensa adhesivo mezclado en una copa de papel marcada con línea de nivel de 415 ml y se anotó el tiempo inicial. La copa se colocó inmediatamente en un baño de agua a 25 °C con un termopar insertado en la ubicación central de la masa adhesiva mezclada. Se empleó un registrador de datos basado en PC para registrar la temperatura cada minuto para determinar la vida útil, el tiempo necesario hasta alcanzar 50 °C, la temperatura máxima y el tiempo para alcanzar la temperatura máxima.

Evaluación de adhesivos con y sin relleno de refuerzo

En este experimento, el efecto de la adición de fibra de vidrio como un relleno de refuerzo se comparó en una formulación de muestra como se describe en la Tabla 3:

Los ejemplos 7 y 8 en la Tabla 3 son un estudio comparativo sin y con Microglass 9132 (hebras de fibra de vidrio con un promedio de 220 micras de longitud). Los resultados indican un aumento significativo en el módulo cuando el Microglass 9132 está presente.

Tabla 3

Efectos de la fibra de vidrio en las propiedades de módulo		
Fórmula	Ej. 7	Ej. 8
	Parte 1	
Epon 828¹	41	41
Epon 828/Terathane 250/HHPA²	12	12
Microglass 9132³	-	6

Wacker HDK H17 ⁵	3,25	2
Tinte AYD ST 8454 ⁶	0,02	0,02
	Parte 2	
Jeffamine D-230 ⁷	12	12
Jeffamine XTJ-616 ⁸	5	5
Accelerator 399 ¹¹	2,2	2,2
Microglass 9132 ³	-	6
Hakuenka CCR-S ⁴	1,5	1,5
Wacker HDK H17 ⁵	2,5	2,5
Tinte AYD PC 9298 ¹²	0,01	0,01
<u>Relación amina/epoxi</u>	1,032	1,032
<u>Resistencia al cizallamiento de solapamiento (MPa)</u>	27,7	24,4
Alargamiento (%)	4,8	3,5
Resistencia a la tracción (MPa)	66	61
Módulo (MPa)	2444	3211
(intervalo de datos)	(2246-2673)	(3160-3269)

Mientras que modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva estructural de dos componentes que comprende:
 - (a) un primer componente que comprende:
 - (1) un aducto epoxi que es el producto de reacción de reactantes que comprenden un primer compuesto epoxi, un poliol y un anhídrido y/o un diácido; y
 - (2) un segundo compuesto epoxi; y
 - (b) un segundo componente que reacciona químicamente con dicho primer componente que comprende un compuesto de amina que comprende una polieteteramina polifuncional a base de óxido de polipropileno, en donde dicha polieteteramina polifuncional a base de óxido de polipropileno comprende una amina primaria tetrafuncional que tiene un peso molecular promedio de 200 a 2000 y un peso de equivalente de hidrógeno de amina superior a 60.
2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho anhídrido comprende al menos uno de anhídrido hexahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metilftálico, anhídrido maleico y anhídrido succínico; preferentemente, dicho anhídrido comprende anhídrido hexahidroftálico.
3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho diácido comprende ácido hexahidroftálico, ácido ftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido metiloftálico, ácido maleico, ácido succínico y/o ácido adípico.
4. La composición de conformidad con la reivindicación 2, en donde dicho compuesto de amina comprende además trietilentetramina, isoforona diamina o 1,3-bis(aminometil)ciclohexano.
5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha polieteteramina polifuncional a base de óxido de polipropileno comprende:
 - a) un compuesto de polipropileno terminado en amina de acuerdo con la Fórmula I:
$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2\text{-(CH-CH}_2\text{-O-)}_x\text{-CH}_2\text{-CH-NH}_2 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3
 \end{array}$$

(I)
- en donde x es entre 2 y 70; o
- b) una amina primaria tetrafuncional que tiene un peso molecular promedio de 600 a 700 y un peso de equivalente de hidrógeno de amina de 70 a 90.
6. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho primer componente comprende además un relleno de refuerzo, en donde dicho relleno de refuerzo comprende fibra de vidrio, dióxido de titanio fibroso, carbonato de calcio tipo whisker y/o fibra de carbono.
7. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho segundo compuesto epoxi comprende:
 - a) un diepóxido que tiene un peso de equivalente de epoxi de 150 a 1000; o
 - b) un aducto de ácido dímero-epoxi; o
 - c) un compuesto epoxi modificado con copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo.
8. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho poliol comprende:
 - a) un diol que tiene un peso de equivalente de hidroxilo de 30 a 1000; o
 - b) un poliol basado en politetrahidrofurano; o
 - c) un poliol polifuncional de base biológica.
9. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho aducto epoxi comprende del 3 al 50 por ciento en peso de dicho primer componente.
10. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde la relación de equivalente de amina con respecto a epoxi en la composición adhesiva es de 1,0:1 a 1,25:1.
11. Un método para formar un aspa de turbina eólica que comprende:
 - (a) aplicar la composición de conformidad con la reivindicación 1 a una primera porción de un aspa de turbina eólica;
 - (b) acoplar dicha primera porción del aspa de turbina eólica a una segunda porción del aspa de turbina eólica al poner en contacto dicha segunda porción con la composición adhesiva; y
 - (c) curar dicha composición adhesiva.
12. Un aspa de turbina eólica que comprende la composición curada de conformidad con la reivindicación 1.

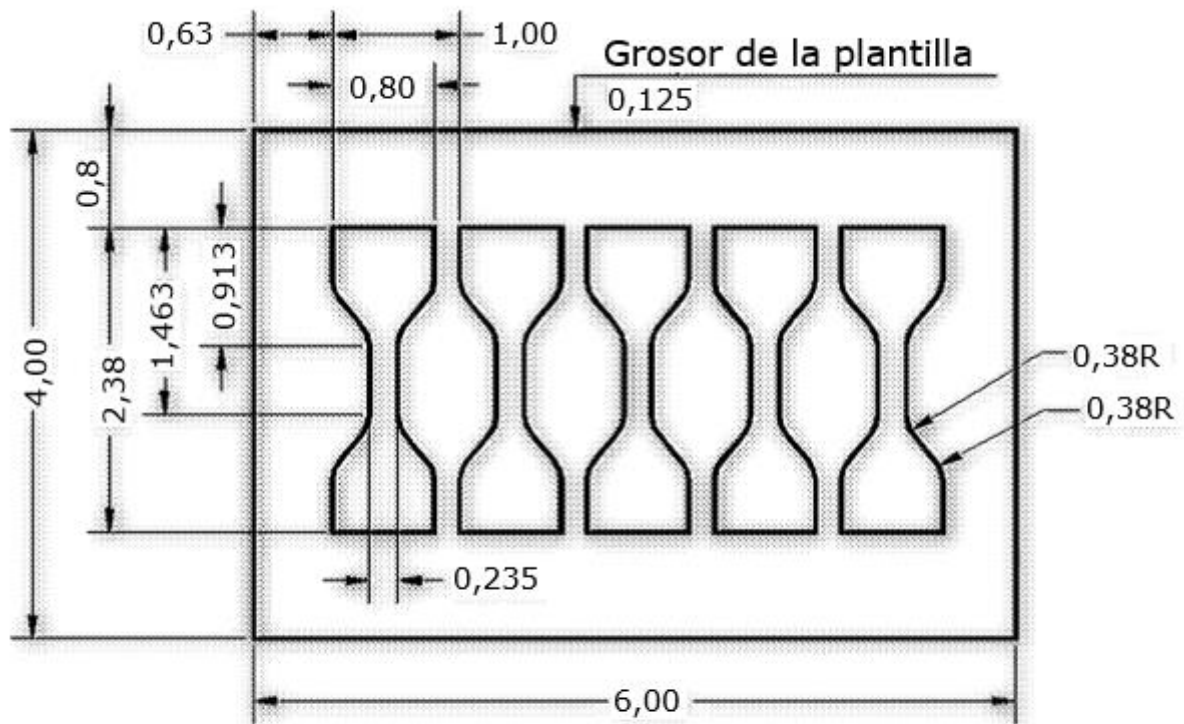


Figura 1