



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 894**

51 Int. Cl.:
C08G 59/50 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06721115 .1**
96 Fecha de presentación : **28.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1885764**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Composición adhesiva de tipo epoxi de dos componentes.**

30 Prioridad: **28.02.2005 EP 05004304**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2009

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Frick, Karsten;**
Lutz, Andreas y
Wipf, Isabell

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 de tipo epoxi de dos componentes.

5 La presente invención se refiere a una composición de adhesivo epoxi de dos componentes, a una composición de adhesivo epoxi resistente al lavado que se obtiene al mezclar los dos componentes, a un proceso para unir al menos dos superficies y las piezas unidas por la composición de adhesivo epoxi. La invención además se refiere al uso de una composición de adhesivo epoxi de dos componentes para unir superficies de metal impregnadas con aceite y para unir piezas de un vehículo en un ensamblaje estable a los golpes. También se refiere al uso de un compuesto de amina
10 como un agente reactivo en una composición de adhesivo epoxi.

Las composiciones de adhesivo epoxi son composiciones de adhesivo de reacción que comprenden una resina epoxi, un agente de curado y generalmente un agente acelerante latente. Bajo calefacción, los grupos epoxi de la resina epoxi reaccionan con el agente de curado reticulando los compuestos de la resina epoxi mediante una reacción
15 de poliadición para obtener un producto curado.

Se sabe que dicho producto curado tiene buenas propiedades mecánicas y una resistencia a la corrosión superior a la del producto curado de otros adhesivos de reacción. Estas características hacen que las composiciones de adhesivo en base a epoxi sean particularmente aptas para aplicaciones exigentes en donde se deben satisfacer rigurosos requisitos mecánicos, por ejemplo, en la industria del automóvil. Los adhesivos para unir piezas de la carrocería de un vehículo, por ejemplo, un coche, un camión, un autobús o un tren, se llaman adhesivos estructurales.

Generalmente, los adhesivos epoxi de curado por calor se utilizan como adhesivos estructurales.

25 En el proceso de fabricación de un vehículo, el adhesivo estructural de curado por calor que se ha aplicado a la carrocería en blanco se somete a un lavado por pulverización o a otros métodos de limpieza seguido de la etapa de fosfatado y de la etapa de e-revestimiento antes de la etapa de curado en caliente final del adhesivo estructural en el horno de e-revestimiento. Con el fin de evitar que se lave el adhesivo estructural de curado por calor, éste se pre-cura de forma convencional por métodos térmicos tales como el pre-curado inductivo o usando un horno de carrocería en blanco. Sin embargo, dicha etapa de pre-curado adicional hace que el proceso de fabricación sea laborioso. Además,
30 los hornos de carrocería en blanco son costosos.

Como una alternativa a los adhesivos epoxi de curado por calor, se ha considerado el uso de adhesivos epoxi de dos componentes como adhesivos estructurales. Los adhesivos epoxi de dos componentes comprenden dos componentes separados, el primero comprende la resina epoxi y el segundo comprende el compuesto reactivo epoxi. Tales adhesivos epoxi de dos componentes generalmente curan inmediatamente después de mezclar los dos componentes y no requieren del equipo usado para el pre-curado y el curado de los adhesivos epoxi de curado por calor.

40 En el pasado se han descrito un número de adhesivos epoxi de dos componentes.

El documento de patente de los EE.UU. de número US-B-4.728.737 describe un adhesivo estructural de dos componentes que comprende un componente de resina epoxi y un componente endurecedor (incorporado a la presente invención por referencia).

45 El documento de patente de los EE.UU. de número US-B-4.916.187 se refiere a una composición de adhesivo de resina epoxi de dos componentes que consiste en un primer componente poliepóxido y un segundo componente de curado que comprende una sal sólida finamente dispersada de una poliamina y un polifenol en un aducto líquido (incorporado a la presente invención por referencia).

50 El documento de patente de los EE.UU. de número US-B-5.629.380 describe un adhesivo epoxi de dos componentes que comprende un primer componente que incluye un catalizador epoxi y un agente de curado de amina y un segundo componente que incluye una resina epoxi con una funcionalidad de más de 1 (incorporado a la presente invención por referencia).

55 El documento de patente de los EE.UU. de número US 2002/0164485 y documento de patente de los EE.UU. de número US-B-6.577.971 se refieren a una composición de adhesivo epoxi de dos componentes que comprende un primer componente que incluye una resina epoxi y un agente de unión de silano y un segundo componente que incluye una amina alifática y una poliamina (incorporados a la presente invención por referencia).

60 El documento de patente de los EE.UU. de número US-B-6.248.204 describe una composición de resina epoxi de curado a temperatura ambiente que comprende un primer componente que incluye una resina epoxi y un segundo componente que incluye un endurecedor en base a amina (incorporado a la presente invención por referencia).

Sin embargo, las composiciones arriba mencionadas tienen varias desventajas que limitan su uso como adhesivos estructurales. Su vida útil, es decir, el tiempo disponible para usar la composición de adhesivo epoxi después de que se mezclan los componentes, es corta ya que el curado empieza a temperatura ambiente inmediatamente después de la mezcla. Así, el ensamblaje de las piezas que se van a unir tiene que realizarse poco después de la aplicación del adhesivo epoxi. Además, dichas composiciones de adhesivo epoxi de dos componentes conducen a productos curados

ES 2 323 894 T3

que no se ajustan a los requisitos generalmente exigidos para los adhesivos estructurales. En particular, la estabilidad a los golpes del producto curado de dichos adhesivos epoxi de dos componentes no cumple con los rigurosos requisitos para esta aplicación. Generalmente, la temperatura de transición vítrea de un adhesivo epoxi de dos componentes curado es baja. Su tolerancia al aceite es pobre lo que es particularmente desventajoso en la fabricación de los vehículos en donde se unen aceros impregnados con aceite.

El objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo estructural de dos componentes que sea resistente al lavado sin pre-curado térmico, que tenga un tiempo de ensamblaje de varias horas, que se pueda almacenar en el estado sin curar hasta varias semanas y que dé lugar a un producto curado con una alta estabilidad a los golpes, un alto punto de transición vítrea y una buena tolerancia al aceite.

Este objeto se ha alcanzado mediante una composición de adhesivo epoxi de dos componentes que comprende:

a) un primer componente que comprende una primera resina epoxi y una segunda resina epoxi, estando la segunda resina epoxi flexibilizada por un elastómero, y

b) un segundo componente que comprende al menos un compuesto de amina con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios, teniendo dicho compuesto de amina un peso molecular de menos de aproximadamente 450 g/mol,

en donde la relación del número total de grupos amino del compuesto de amina al número total de grupos epoxi de las resinas epoxi es aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,5:1 y la mezcla de los dos componentes a) y b) da como resultado una composición resistente al lavado, resultando de dicha composición resistente al lavado por curado en caliente un adhesivo estructural estable a los golpes.

El compuesto de amina en el componente b) actúa como un agente reactivo que da como resultado la resistencia al lavado. Después de mezclar los dos componentes, la viscosidad de la composición del adhesivo epoxi aumenta desde un valor de menos de aproximadamente 1.000 Pa·s a una zona horizontal de un valor substancialmente constante de al menos aproximadamente 2.000 Pa·s (a 23°C y a una velocidad de cizalladura de 0,01) debido a la reacción de las resinas epoxi con el compuesto de amina. Dicha composición pre-reaccionada, es decir, la composición no curada completamente con una viscosidad más alta que la de los componentes individuales, es resistente al lavado. Por lo tanto, la composición de adhesivo epoxi aplicada a la estructura de carrocería en blanco no se lava cuando se la somete a un lavado por pulverización o a otros métodos de limpieza.

La duración entre la mezcla de los dos componentes y la ganancia de la resistencia al lavado varía en el intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente de 24 horas, dependiendo de la cantidad del compuesto de amina en la composición. Así, eligiendo una cantidad apropiada del compuesto de amina en la composición se tiene como resultado una ganancia última de la resistencia al lavado, las dos superficies se pueden unir mucho después de la aplicación del adhesivo epoxi sobre las mismas, lo que permite la aplicación del adhesivo y el ensamblaje real en sitios de fabricación distantes.

La Figura 1 es un diagrama de la viscosidad de la Formulación A5/B5 en el tiempo.

La Figura 2 es un diagrama de la viscosidad de la Formulación A3/B2 en el tiempo.

La Figura 3 es un diagrama de la viscosidad de la Formulación A4/B4 en el tiempo.

La Figura 4 es un diagrama de las viscosidades y del límite elástico frente al tiempo para la Formulación A3/B2.

La Figura 5 es un diagrama de la viscosidad y del límite elástico frente al tiempo para la Formulación A4/B4.

La Figura 6 es un diagrama de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas y de la resistencia al arranque bajo impacto en el tiempo para la Formulación A3/B2.

La Figura 7 es un diagrama de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas y de la resistencia al arranque bajo impacto frente al tiempo para la Formulación A2/B1.

Después de que el adhesivo epoxi aplicado haya establecido la resistencia al lavado, éste permanece en un estado de pre-reaccionado. La composición de adhesivo epoxi pre-reaccionada de la presente invención muestra una sensibilidad muy baja a la humedad. Tiene un tiempo abierto muy largo de hasta aproximadamente 4 semanas a 23°C y 50 por ciento de humedad relativa.

Opcionalmente, se pueden aplicar métodos de pre-curado tales como pre-curado inductivo para acelerar o aumentar la pre-reacción.

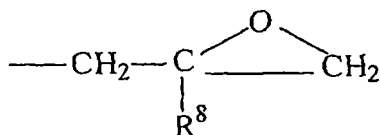
Con el fin obtener un producto curado con las propiedades deseadas, la composición de adhesivo epoxi se somete a una etapa de curado final calentándola a una temperatura de al menos aproximadamente de 120°C, preferentemente por encima de aproximadamente 140°C durante al menos aproximadamente 10 minutos y preferentemente al menos

ES 2 323 894 T3

aproximadamente 20 minutos. Después del curado final, la composición de adhesivo epoxi de la presente invención muestra todas las propiedades de un excelente adhesivo estructural. En particular, su resistencia a la cizalladura de juntas pegadas y su resistencia al arranque bajo impacto son más altas en comparación con las resultantes de los adhesivos estructurales de dos componentes convencionales. Por consiguiente, se mejora ampliamente la estabilidad a los golpes del adhesivo epoxi curado de la presente invención.

Preferentemente, el adhesivo bajo curado muestra una resistencia al arranque bajo impacto en el acero de aproximadamente al menos 20 N/mm o mayor, más preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 N/mm, cuando se ensaya según la ISO 11343 sobre acero laminado en frío de 1 mm (CRS, del inglés Cold Rolled Steel), por ejemplo, tipo 1403.

Su temperatura de transición vítrea es más alta de aproximadamente 80°C. Además, la composición de adhesivo epoxi de la presente invención tiene una mejor tolerancia al aceite en comparación con la de los adhesivos epoxi de dos componentes convencionales. Esto es de particular importancia en la fabricación de vehículos en donde se unen superficies de metal impregnadas con aceite. Al calentar la composición de adhesivo epoxi en la etapa de curado final, éste se ablanda y acepta eficazmente el aceite residual de la superficie que se va a unir. Preferentemente, la primera resina epoxi es una resina epoxi rígida. Las resinas epoxi que se pueden emplear en las composiciones de la invención son aquellas que contienen los grupos ilustrados en la fórmula siguiente



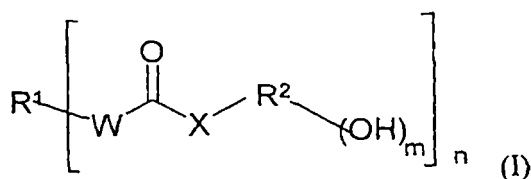
en donde R^8 es hidrógeno o alquilo de C_{1-4} , preferentemente hidrógeno o metilo y lo más preferentemente hidrógeno. Como se usa en la presente invención, resinas epoxi rígidas se refiere a resinas epoxi que tienen restos de bisfenol en la estructura de la resina epoxi. Ejemplos representativos de resinas de bisfenol preferentes aptas en esta invención son aquellas descritas en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 5.308.895 en columna 8, línea 6 y representadas por la Formula 6. Partes relevantes de tal documento de patente se incorporan a la presente invención por referencia. Preferentemente, la resina epoxi rígida es una resina epoxi líquida o una mezcla de una resina epoxi sólida dispersada en una resina epoxi líquida. Las resinas epoxi rígidas más preferentes son las resinas en base a bisfenol A y bisfenol-F. La primera resina epoxi puede ser preferentemente una resina epoxi líquida, tales como las resinas epoxi en base a Bisfenol A de D.E.R.TM 330 y D.E.R.TM 331 (disponibles de The Dow Chemical Company), o una resina epoxi sólida, tal como la resina epoxi en base a Bisfenol A de D.E.R.TM 671 (disponible de The Dow Chemical Company), o sus mezclas.

La segunda resina epoxi generalmente está flexibilizada por técnicas de flexibilización conocidas como las que por ejemplo se describen en el documento de patente de número EP-A-1.359.202 y en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 2005/159511 (incorporados a la presente invención por referencia). Por ejemplo puede ser una resina epoxi flexibilizada por un copolímero de acrilonitrilo-butadieno, tal como STRUKTOLTM 3604 (disponible de Schill + Seilacher).

El compuesto de amina con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios se puede elegir de di- o poliaminas alifáticas o cicloalifáticas que incluyen di- y poliaminas de poliéter así como poliiminas. En una realización preferente, el compuesto de amina se selecciona del grupo que consiste en 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, aminoetilpiperazina así como polieterdiaminas y polietertriaminas, por ejemplo, del tipo polieterpoliamina JEFFAMINETM (disponible de Huntsman Corporation).

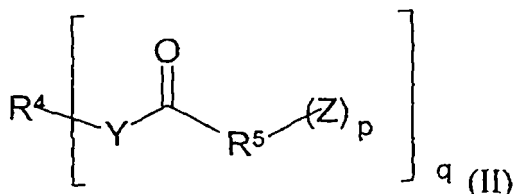
En un realización preferente adicional, el primer y segundo componente tienen una viscosidad de menos de aproximadamente 1.000 Pa·s a 23°C y a velocidad de cizalladura de 0,01, lo que permite que los dos componentes se mezclen fácilmente y que la composición de adhesivo epoxi se aplique al sustrato por métodos convencionales, tales como la aplicación por gotas mediante aplicación manual o por robot con cartuchos.

Preferentemente, al menos uno de los dos componentes a) y b) además comprende un endurecedor. Más preferentemente, el endurecedor se selecciona del grupo que consiste en compuestos de Fórmula I

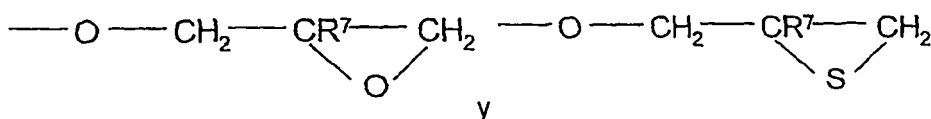


ES 2 323 894 T3

en donde m es 1 ó 2, n es 2 a 6, R¹ es un radical de valencia n de un prepolímero elastomérico después de la eliminación del grupo isocianato, amino o hidroxilo terminal, siendo el prepolímero elastomérico soluble o dispersable en la resina epoxi, W y X son independientemente -O- o -NR³-, siendo al menos uno de W y X, -NR³-, R² es un radical de valencia m+1 de un polifenol o de un aminofenol después de la eliminación del grupo hidroxilo fenólico y opcionalmente del grupo amino, y R³ es hidrógeno, un alquilo de C₁-C₆ o fenilo, y compuestos de Fórmula II



en donde p es 1 ó 2, q es 2 a 6, Y es -O-, -S- o -NR⁶-, Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en -OH, -NHR⁶-, -OCN.



R⁴ es un residuo de un prepolímero de poliéter terminado en hidroxilo, mercapto, o amino o de una poliamida, politioéster o poliéster segmentado, prepolimérico y terminado en hidroxilo, mercapto o amino, R⁵ es un radical de valencia p+1 aralifático o aromático carbocíclico con los grupos Z unidos directamente al anillo aromático, R⁶ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₆ o fenilo, y R⁷ es metilo o hidrógeno. La composición puede comprender una mezcla de un endurecedor de Fórmula I y un endurecedor de Fórmula II.

En el documento de patente de número EP-A-0.308.664 (página 5, línea 14, a página 13, línea 24) y en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 5.278.257 (columna 2, líneas 14 a 32 y columna 4, líneas 19 a 31, y columna 4, línea 57, columna 16, línea 18 y Ejemplos 1 a 6, columna 20, líneas 40 a 68) y en las memorias descriptivas de las mismas (incorporadas a la presente invención por referencia) se da una descripción detallada del endurecedor de la Fórmula I. En el documento de patente de número EP-A-0.353.190 (página 3, línea 51, a página 6, línea 62) y en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 5.073.601 (columna 1, línea 59 a columna 2, línea 16, columna 3, línea 60 a columna 9, línea 21) y en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 2005/0760634 (párrafos 0014 a 0053), y en las memorias descriptivas de las mismas (incorporadas a la presente invención por referencia) se da una descripción detallada del endurecedor de la Fórmula II. Ejemplos del endurecedor son FLEXIBILIZER™ DY 965 (preparado según lo descrito en el Ejemplo 13 del documento de número EP 308.664, incorporado a la presente invención por referencia) y DY 3333 (endurecedor B descrito documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 2005/0760634, párrafos 0074 y 0075, incorporado a la presente invención por referencia). Otros ejemplos de endurecedor son el "endurecedor A" y el "endurecedor C" descritos en la solicitud de documento de patente internacional de número WO 2005/007766 (documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 2005/0760634, párrafos 0072-0073 y 0076-0077, incorporado a la presente invención por referencia).

Según una realización preferente, el elastómero que flexibiliza la segunda resina epoxi es un caucho acrilonitrilo-butadieno.

En una realización preferente adicional, al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende un endurecedor latente en una cantidad total de menos de un 10 por ciento en peso en base al peso total de la composición. Un endurecedor latente es un compuesto que es inactivo a temperatura ambiente pero que actúa como un agente de curado a temperaturas elevadas. El endurecedor latente preferente se describe en el documento de patente de número EP 197.892 (documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 4.659.779 en columna 4, líneas 17 a 34 y en el documento de patente de los EE.UU. de número 2005/070.634, párrafo 62, incorporados a la presente invención por referencia). Lo más preferentemente, el endurecedor latente es dicianidamida.

Se prefiere de forma adicional que el segundo componente b) comprenda un diluyente hidrófobo. El diluyente hidrófobo tiene preferentemente un punto de ebullición de al menos 200°C, más preferentemente al menos 220°C, y lo más preferentemente al menos 250°C. Esto permite, según se desee, ajustar de forma adicional la viscosidad del componente b).

Preferentemente, el diluyente hidrófobo es un material en base a hidrocarburos. Preferentemente, es líquido a temperatura ambiente (23°C). Más preferentemente, un compuesto aromático alquil-sustituido por ejemplo, naftaleno alquil-sustituido. Entre los diluyentes más preferentes están el diisopropil-naftaleno y el triisopropil-naftaleno.

ES 2 323 894 T3

Preferentemente, al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo de agentes acelerantes latentes, promotores de la adherencia, silano epoxi, humo de sílice, agentes humectantes y cargas inorgánicas, tales como óxido de calcio, carbonato de calcio, wollastonita o talco.

5 En una realización preferente adicional, al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende al menos una mono- o poliamina terciaria o una mezcla de las mismas como agente acelerante. El término “poliamina” incluye diamina. Debido al agente acelerante, se alcanza una resistencia inicial en fresco, es decir, una resistencia por encima de aproximadamente 0,2 MPa, dentro de horas después de mezclar los dos componentes. Los agentes acelerantes preferentes de amina se describen en el documento de patente de número WO 2005/07.766, página 15, líneas 29 a 32
10 y en el documento de patente de los EE.UU. de número U.S. 2005/070.634 en el párrafo 65 (incorporados a la presente invención por referencia). Un ejemplo de tal agente acelerante es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

Si la mono- o poliamina está comprendida en el componente a), ésta se embebe en una matriz de material de polímero tal como se describe en el documento de patente de número EP 197.892 (documento de patente de los EE.UU. de número 4.659.779, columna 2, líneas 39 a 57 y columna 4, línea 34 a columna 6, línea 51, incorporado a la presente invención por referencia). Un ejemplo de tal poliamina embebida es EP 796 que se describe en el documento de Patente Europea de número EP-B-0.197.892 (documento de patente de los EE.UU. de número 4.659.779, incorporado a la presente invención por referencia).

20 Según una realización preferente, la relación en peso del primer componente a) al segundo componente b) es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente a 10:1 y la relación del número total de grupos amino del compuesto de amina al número total de grupos epoxi de las resinas epoxi es de aproximadamente 0,06:1 a aproximadamente a 0,2:1.

25 En dicha realización, es preferente que:

a) el primer componente comprenda aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la primera resina epoxi, aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la segunda resina epoxi y aproximadamente 20 por ciento en peso o menos del endurecedor,

30 b) el segundo componente comprenda aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en peso del compuesto de amina, aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso del endurecedor y aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso del diluyente hidrófobo,

35 y al menos uno de los dos componentes a) y b) comprenda una carga inorgánica, silano epoxi, un agente humectante, humo de sílice, un endurecedor latente, un agente acelerante latente o una mezcla de los mismos.

40 El adhesivo epoxi de dos componentes de la presente invención es particularmente muy apto para unir superficies de metal impregnadas con aceite debido a su alta tolerancia al aceite.

Se usa preferentemente para unir piezas de un vehículo, tal como un coche, una furgoneta, un camión, un autobús y un tren, es decir, como adhesivo estructural. También se puede usar para ensamblar piezas de barcos y de aviones.

45 La presente invención además se refiere a una composición de adhesivo epoxi resistente al lavado que se obtiene mezclando el primer componente a) y el segundo componente b) de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes arriba descrita. La composición mezclada llega a estar lo suficientemente pre-curada para ser resistente al lavado después de aproximadamente una hora a varios días, preferentemente aproximadamente de 1 hora a aproximadamente 24 horas. El adhesivo premezclado se pone preferentemente en contacto con los sustratos inmediatamente
50 después de mezclarse y preferentemente en no más de 20 minutos, más preferentemente en no más de 10 minutos después de mezclarse.

La presente invención además se refiere a una composición de adhesivo epoxi resistente al lavado que se obtiene mezclando el primer componente a) y el segundo componente b) de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes arriba descrita y pre-curando la mezcla resultante mediante métodos térmicos.

55 En un proceso para unir superficies separadas, se mezclan el componente a) y el componente b) de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes arriba descrita, se aplica la mezcla resultante al menos a una superficie, se juntan las superficies y se cura la composición de adhesivo epoxi entre las superficies a una temperatura por encima de aproximadamente 120°C, preferentemente por encima de aproximadamente 140°C durante al menos aproximadamente 10 minutos y preferentemente al menos aproximadamente 20 minutos. Preferentemente, el curado se realiza a aproximadamente 200°C o menos.

65 En tal proceso, la composición de adhesivo epoxi se puede curar hasta aproximadamente 4 semanas después de juntar las superficies.

La presente invención además se refiere al uso de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes para unir piezas de un vehículo en un ensamblaje estable a los golpes. Por consiguiente, la presente invención además se refiere

a las piezas unidas mediante la composición de adhesivo epoxi de dos componentes en un ensamblaje estable a los golpes.

Ejemplos

A continuación se dan ejemplos para la preparación de los componentes a) y b) de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes de la presente invención.

Componente a)

Como un ejemplo del componente a), se ha preparado el componente A1 como sigue:

Se mezclan durante 30 minutos y bajo vacío 14,1 por ciento en peso de una resina epoxi nitrilo-caucho modificada (resina epoxi modificada STRUKTOL™ 3604 disponible de Schill+Seilacher), 48,6 por ciento en peso de una resina epoxi líquida (resina epoxi D.E.R.™ 330 disponible de The Dow Chemical Company), 10,1 por ciento en peso de resina epoxi sólida (resina epoxi D.E.R.™ 671 disponible de The Dow Chemical Company) 1,5 por ciento en peso de glicidil éster del ácido neo-decanoico, 1 por ciento en peso de un silano epoxi polimérico (SILQUEST™ A187 disponible de GE Silicons) y 12,1 por ciento en peso de un endurecedor (endurecedor RAM™ 965 disponible de Huntsman Corporation). Después de enfriarse a 25°C, se añade 6,8 por ciento en peso de SiO₂ de superficie modificada (humo de sílice AEROSIL™ disponible de Degussa Corporation) y se mezcla cuidadosamente la mezcla de reacción bajo vacío. Finalmente, se añaden 1 por ciento en peso de una amina alifática bloqueada (amina bloqueada ANCAMINE™ 2441 disponible de Air-Products) y 4,7 por ciento en peso de dicianidamida y se mezcla completamente la mezcla de reacción durante aproximadamente 15 minutos bajo vacío. El componente A2 se ha preparado según el procedimiento descrito para A1, pero usando 14,0 por ciento en peso de resina epoxi modifica STRUKTOL™ 3604, 58,2 por ciento en peso de resina epoxi D.E.R.™ 330, 1,5 por ciento en peso de glicidil éster del ácido neo-decanoico, 1,0 por ciento en peso de SILQUEST™ A187, 12,0 por ciento en peso de endurecedor RAM™ 965, 6,8 por ciento en peso de humo de sílice AEROSIL™, 1,0 por ciento en peso de amina bloqueada ANCAMINE™ 2441 y 5,5 por ciento en peso de dicianidamida. El componente A3 se ha preparado según el procedimiento descrito para A1, pero usando 13,2 por ciento en peso de la resina epoxi modifica STRUKTOL™ 3604, 54,7 por ciento en peso de resina epoxi D.E.R.™ 330, 1,4 por ciento en peso de glicidil éster del ácido neo-decanoico, 0,9 por ciento en peso de SILQUEST™ A187, 11,3 por ciento en peso de endurecedor RAM™ 965, 6,4 por ciento en peso de humo de sílice AEROSIL™, 0,9 por ciento en peso de amina bloqueada ANCAMINE™ 2441 y 5,2 por ciento en peso de dicianidamida. Adicionalmente se ha añadido 6,0 por ciento en peso de CaO. El componente A4 se ha preparado según el procedimiento descrito para A1, pero usando 17,0 por ciento en peso de la resina epoxi modifica STRUKTOL™ 3604, 70,5 por ciento en peso de resina epoxi D.E.R.™ 330, 1,8 por ciento en peso de glicidil éster del ácido neo-decanoico, 1,2 por ciento en peso, 8,3 por ciento en peso de humo de sílice AEROSIL™ y 1,2 por ciento en peso de amina bloqueada ANCAMINE™ 2441. El componente A5 se ha preparado según el procedimiento descrito para A1, pero usando 17,2 por ciento en peso de la resina epoxi modifica STRUKTOL™ 3604, 69,2 por ciento en peso de resina epoxi D.E.R.™ 330, 1,7 por ciento en peso de glicidil éster del ácido neo-decanoico, 1,0 por ciento en peso, 5,2 por ciento en peso de óxido de sílice AEROSIL™ y 5,2 por ciento en peso de dicianidamida.

Componente b)

Como un ejemplo del componente b), se ha preparado el componente B1 del adhesivo epoxi de dos componentes como sigue:

Se mezclan a 40°C bajo vacío y durante 30 minutos 57 por ciento en peso de endurecedor RAM™ 965, 20 por ciento en peso de 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y 21 por ciento en peso de diisopropilnaftaleno. La mezcla se enfría a 25°C antes de añadir 2 por ciento en peso de SiO₂ de superficie modificada y de humo de sílice AEROSIL™. Finalmente se mezcla la formulación durante otros 15 minutos bajo vacío. El componente B2 se ha preparado según el procedimiento descrito para B1, pero usando 21 por ciento en peso de una mezcla de tri- y tetraisopropilnaftaleno en vez de diisopropilnaftaleno. El componente B3 se ha preparado según el procedimiento descrito para B1, pero usando 47,1 por ciento en peso del endurecedor RAM™ 965, 14,9 por ciento en peso de dicianidamina, 1,6 por ciento en peso de óxido de silicio AEROSIL™, 12,0 por ciento en peso de CaO, 5,4 por ciento en peso de trioxatridecandiamina, y 17,9 por ciento en peso de una mezcla de tri- y tetraisopropilnaftaleno. El componente B4 se ha preparado según el procedimiento descrito para B1, pero usando 44,4 por ciento en peso del endurecedor RAM™ 965, 14,8 por ciento en peso de dicianidamina, 1,6 por ciento en peso de humo de sílice AEROSIL™, 11,3 por ciento en peso de CaO, 10,0 por ciento en peso de trioxatridecandiamina, y 19,0 por ciento en peso de una mezcla de tri- y tetraisopropilnaftaleno. El componente B5 se ha preparado según el procedimiento descrito para B1, pero usando 62,1 por ciento en peso del endurecedor RAM™ 965, 0,9 por ciento en peso de un agente acelerante latente EP 796 latent (disponible de Huntsman Corporation) (agente acelerante 2 ó 13 del documento de patente de los EE.UU. de número 4.713.432, incorporado a la presente invención por referencia), 9,6 por ciento en peso de aminoetilpiperazina, 9,6 por ciento en peso de polietilenimina LUPASOL™ (disponible de BASF Corporation), 0,8 por ciento en peso de humo de sílice AEROSIL™ y 17,0 por ciento en peso de diisopropilnaftaleno.

Viscosidad

Después de mezclar el componente a) con el componente b), se mide de forma continua la viscosidad a 23°C por oscilación en un reómetro Bohlin (cono (4°)-placa) a una velocidad de cizalladura de 0,01. En la Figura 1 se muestra el aumento de la viscosidad para la mezcla A5/B5 (en una relación en peso de 2:1) durante un periodo de 7 horas. En las Figuras 2 y 3 se muestra el aumento respectivo de la viscosidad para la mezcla A3/B2 (relación en peso 10:1) durante un periodo de aproximadamente 30 horas y para la mezcla A4/B4 durante un periodo de aproximadamente 30 horas, respectivamente.

Además, se determinan la viscosidad y el límite elástico después de mezclar los dos componentes a) y b) durante un periodo de 14 días en un reómetro de Bohlin (cono (4°)-placa) a temperatura ambiente y a una frecuencia de 0,1 a 20 s⁻¹. Para la evaluación de la viscosidad y del límite elástico, se aplica el modelo Casson. En la Tabla 1 se dan los resultados correspondientes después de 1 hora, 24 horas, 3 días, 8 días y 14 días para la mezcla A3/B2 y en la Tabla 2 para la mezcla A4/B4. En la Figura 4 se da una representación gráfica de estos resultados para A3/B2 y en Figura 5 para A4/B4 en donde la escala en el eje de abscisas se refiere al tiempo en días, la escala en las ordenadas de la izquierda se refiere a la viscosidad en Pa·s y la escala en las ordenadas de la derecha se refiere al límite elástico en Pa.

TABLA 1

Mezcla A3/B2	Viscosidad [Pa·s]	Límite Elástico [Pa]
1 hora	188	118
24 horas	381	69
3 días	427	22
8 días	479	105
14 días	701	115

TABLA 2

Mezcla A4/B4	Viscosidad [Pa·s]	Límite Elástico [Pa]
1 hora	190	138
24 horas	846	164
3 días	960	229
8 días	1754	289
14 días	5649	487

Propiedades mecánicas de la composición de adhesivo epoxi curada

Relación en peso de componente a) a componente b): 10:1

Se han mezclado los ejemplos A1, A2 y A3 del componente a) con los respectivos ejemplos B1 y B2 del componente b) en una relación en peso de 10:1. Así, se han preparado las composiciones de adhesivo epoxi de curado por calor A1/B1, A2/B1 y A3/B2. Después de una duración que se especifica en la Tabla 1 (llamada "tiempo abierto"), se ha calentado la composición a 180°C durante 30 minutos y de ese modo se la somete al curado final. La resistencia a la cizalladura de juntas pegadas y la resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero impregnado con aceite y sobre acero desengrasado) se han determinado según DIN EN 1465 e ISO 11343, respectivamente.

Para medir el resistencia a la cizalladura de juntas pegadas, se usa como sustrato CRS 1403 (acero laminado en frío) de 1,5 milímetros.

Para medir la resistencia al arranque bajo impacto, se usa como sustrato CRS 1403 (acero laminado en frío) de 1,0 milímetros.

ES 2 323 894 T3

El aceite usado en los ensayos es aceite Anticorit 5012S.

Además, para la composición A3/B2 se ha determinado la temperatura de transición vítrea por calorimetría de barrido diferencial (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) en el intervalo de 25°C a 180°C.

En la Tabla 3 se dan los resultados. En la Figura 6 se da una representación gráfica de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (mostrada como cuadrados) y de la resistencia al arranque bajo impacto (mostrada como triángulos) para la combinación A3/B2 medidas sobre aceros impregnados con aceite. En la Figura 7 se da una representación gráfica de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (mostrada como cuadrados) y de la resistencia al arranque bajo impacto (mostrada como rombos) medidas sobre aceros impregnados con aceite para la combinación A2/B1.

TABLA 3

Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (sobre acero impregnado con aceite)	Tiempo abierto antes del curado	A1/B1 [MPa]	A2/B1 [MPa]	A3/B2 [MPa]
	1 d	21	30	27
	7 d	18	27	27
	14 d	19	24	28
	21 d	19	23	27
Resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero impregnado con aceite)	Tiempo abierto antes del curado	A1/B1 [N/mm]	A2/B1 [N/mm]	A3/B2 [N/mm]
	1 d	40	30	30
	7 d	36	33	27
	14 d	33	28	27
	21 d	28	27	26
Resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero desengrasado)	Tiempo abierto antes del curado	A1/B1 [N/mm]	A2/B1 [N/mm]	A3/B2 [N/mm]
	1 d	42	33	30
	7 d	36	33	27
	14 d	38	28	27
	21 d	30	29	26
Temp. Trans. Vítrea				90°C

ES 2 323 894 T3

Relación en peso de componente a) a componente b): 2:1

El ejemplo A4 del componente a) se ha mezclado con los respectivos ejemplos B3 y B4 del componente b) en un relación en peso de 2:1. Así, se preparan las composiciones de adhesivo epoxi de curado por calor A4/B3 y A4/B4. Después de una duración que se especifica en la Tabla 2 (llamada “tiempo abierto”), se ha sometido a la composición a un curado final calentándola a 180°C durante 30 minutos. La resistencia a la cizalladura de juntas pegadas y la resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero impregnado con aceite y sobre acero desengrasado, respectivamente) se han determinado según DIN EN 1465 e ISO 11343, respectivamente.

Para medir el resistencia a la cizalladura de juntas pegadas, se usa como sustrato CRS 1403 (acero laminado en frío) de 1,5 milímetros.

Para medir la resistencia al arranque bajo impacto, se usa como sustrato CRS 1403 (acero laminado en frío) de 1,0 milímetros.

El aceite usado en los ensayos es aceite Anticorit 5012S.

Además, para la composición A4/B4 se ha determinado la temperatura de transición vítrea por calorimetría de barrido diferencial (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) en el intervalo de 25°C a 180°C. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (sobre acero impregnado con aceite)	Tiempo abierto antes del curado	A4/B3 [MPa]	A4/B4 [MPa]
	1 d	26	28
	7 d	26	28
	14 d	26	26
	21 d	20	26
Resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero impregnado con aceite)	Tiempo abierto antes del curado	A4/B3 [N/mm]	A4/B4 [N/mm]
	1 d	26	24
	7 d	27	21
	14 d	25	21
	21 d	21	21
Resistencia al arranque bajo impacto (sobre acero desengrasado)	Tiempo abierto antes del curado	A4/B3 [N/mm]	A4/B4 [N/mm]
	1 d	31	23

ES 2 323 894 T3

	7 d	29	19
	14 d	30	24
	21 d	27	25
Temp. Trans. Vítrea			81°C

Como se puede ver de las Tablas 3 y 4 y de las Figuras 6 y 7, las composiciones de adhesivo epoxi curadas de la presente invención tienen una resistencia a la cizalladura de juntas pegadas de al menos 18 MPa y una resistencia al arranque bajo impacto mayor de 20 N/mm. Los resultados de la resistencia al arranque bajo impacto medidos sobre aceros impregnados con aceite son comparables a los resultados medidos sobre aceros desengrasados.

Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas de la composición de adhesivo epoxi no curada a temperatura ambiente

En un ensayo adicional, se determina el resistencia a la cizalladura de juntas pegadas de la composición A4/B4 de mezcla 2:1 sin curado por calor después de 14 días, 21 días y 28 días a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la tabla 5.

TABLA 5

Almacenaje a 23°C	Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (MPa)
7d	-
14d	<0,1
21d	0,2
28d	1,9

Para la mezcla anteriormente indicada, se detecta una resistencia de manipulación de después de 21 días.

Si se requiere una resistencia temprana al lavado, se puede acelerar el desarrollo de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas por medio del uso de una amina terciaria, tal como 2,4,6-tris(dimetilamino-metil)fenol, como agente acelerante. Esto se ilustra mediante la Tabla 6 que muestra la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas de la composición A5/B5 de mezcla 2:1 sin curado por calor después de 7 días y 14 días de almacenaje a 23°C.

TABLA 6

Almacenaje a 23°C	Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (MPa)
7d	7,1
14d	14,6

Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas de la composición de adhesivo epoxi no curada después del pre-curado por inducción

En un ensayo adicional, se pre-cura por inducción la mezcla anteriormente indicada. Después de aplicar la mezcla al sustrato y de ensamblar los sustratos, se eleva la temperatura durante 10 segundos desde temperatura ambiente a 130°C y 140°C, respectivamente, y se mantienen a estas temperaturas durante 30 segundos.

ES 2 323 894 T3

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la medida de la resistencia a la cizalladura de juntas pegadas. Como sustrato se usa CRS 1403 (acero laminado en frío) de 1,5 milímetros. El aceite usado en los ensayos es aceite Anticorit 5012S.

TABLA 7

Temperatura de pre-curado	Resistencia a la cizalladura de juntas pegadas (MPa)
130°C	0,3
140°C	1,4

REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo epoxi de dos componentes que comprende

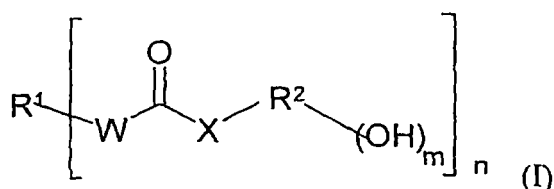
a) un primer componente que comprende una primera resina epoxi y una segunda resina epoxi, estando la segunda resina epoxi flexibilizada por un elastómero, y

b) un segundo componente que comprende al menos un compuesto de amina con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios, teniendo dicho compuesto de amina un peso molecular de menos de aproximadamente 450 g/mol,

en donde la relación del número total de grupos amino del compuesto de amina al número total de grupos epoxi de las resinas epoxi es 0,01:1 a 0,5:1 y la reacción de los dos componentes a) y b) después de la mezcla da como resultado una composición resistente al lavado, resultando de dicha composición resistente al lavado por curado en caliente un adhesivo estructural estable a los golpes.

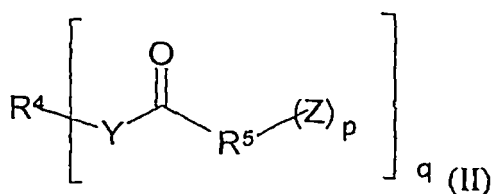
2. Una composición según la Reivindicación 1, en donde el compuesto de amina se selecciona del grupo que consiste en 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, aminoetilpiperazina, polieterdiaminas y polietertriaminas.

3. Una composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende un endurecedor seleccionado del grupo que consiste en compuestos de Fórmula I

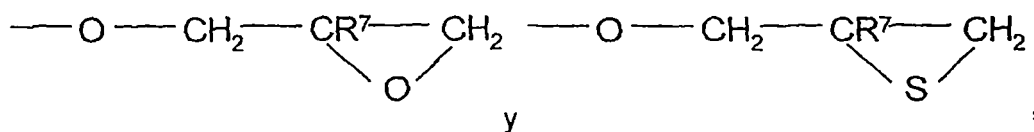


en donde m es 1 ó 2, n es 2 a 6, R^1 es un radical de valencia n de un prepolímero elastomérico después de la eliminación del grupo isocianato, amino o hidroxilo terminal, siendo el prepolímero elastomérico soluble o dispersable en la resina epoxi, W y X son independientemente -O- o -NR³-, siendo al menos uno de W y X, -NR³-, R^2 es un radical de valencia m+1 de un polifenol o de un aminofenol después de la eliminación del grupo hidroxilo fenólico y opcionalmente del grupo amino, y R^3 es hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₆ o fenilo,

y compuestos de Fórmula II



en donde p es 1 ó 2, q es 2 a 6, Y es -O-, -S- o -NR⁶-, Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en -OH, -NHR⁶, -OCN.



R^4 es un residuo de un prepolímero de poliéter terminado en hidroxilo, mercapto, o amino o de una poliamida, politioéster o poliéster segmentado, prepolimérico y terminado en hidroxilo, mercapto o amino, R^5 es un radical de valencia p+1 aralifático o aromático carbocíclico con los grupos Z unidos directamente al anillo aromático, R^6 es hidrógeno, alquilo de C₁ a C₆ o fenilo, y R^7 es metilo o hidrógeno,

o una mezcla de los mismos.

ES 2 323 894 T3

4. Una composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende un endurecedor latente en una cantidad total de menos del 10 por ciento en peso en base al peso total de la composición, siendo el endurecedor latente diciandiamida.

5 5. Una composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo componente b) comprende un diluyente hidrófobo.

10 6. Una composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los dos componentes a) y b) comprende al menos una mono- o poliamina terciaria o una mezcla de las mismas como agente acelerante, estando la mono- o poliamina terciaria embebida en una matriz de material de polímero si está comprendida en el componente a).

15 7. Una composición según una de las reivindicaciones preferentes, en donde la relación en peso del primer componente a) al segundo componente b) es de 2:1 a 10:1 y la relación del número total de grupos amino del compuesto de amina al número total de grupos epoxi de las resinas epoxi es de 0,06:1 a 0,2:1.

8. Una composición de adhesivo epoxi resistente al lavado que se obtiene por mezcla del primer componente a) y del segundo componente b) según una de las Reivindicaciones 1 a 7.

20 9. Un proceso para unir superficies separadas en donde se mezclan el componente a) y el componente b) de la composición según una de las Reivindicaciones 1 a 7, se aplica la mezcla resultante sobre al menos una superficie, se ponen juntas las superficies y se cura la composición de adhesivo epoxi entre las superficies a una temperatura por encima de 120°C.

25 10. El uso de la composición de adhesivo epoxi de dos componentes de una de las Reivindicaciones 1 a 7 para unir superficies de metal impregnadas con aceite.

30 11. El uso de un compuesto de amina con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios como un agente reactivo en una composición de adhesivo epoxi que tiene resistencia al lavado, teniendo dicho compuesto de amina un peso molecular de menos de 450 g/mol.

35

40

45

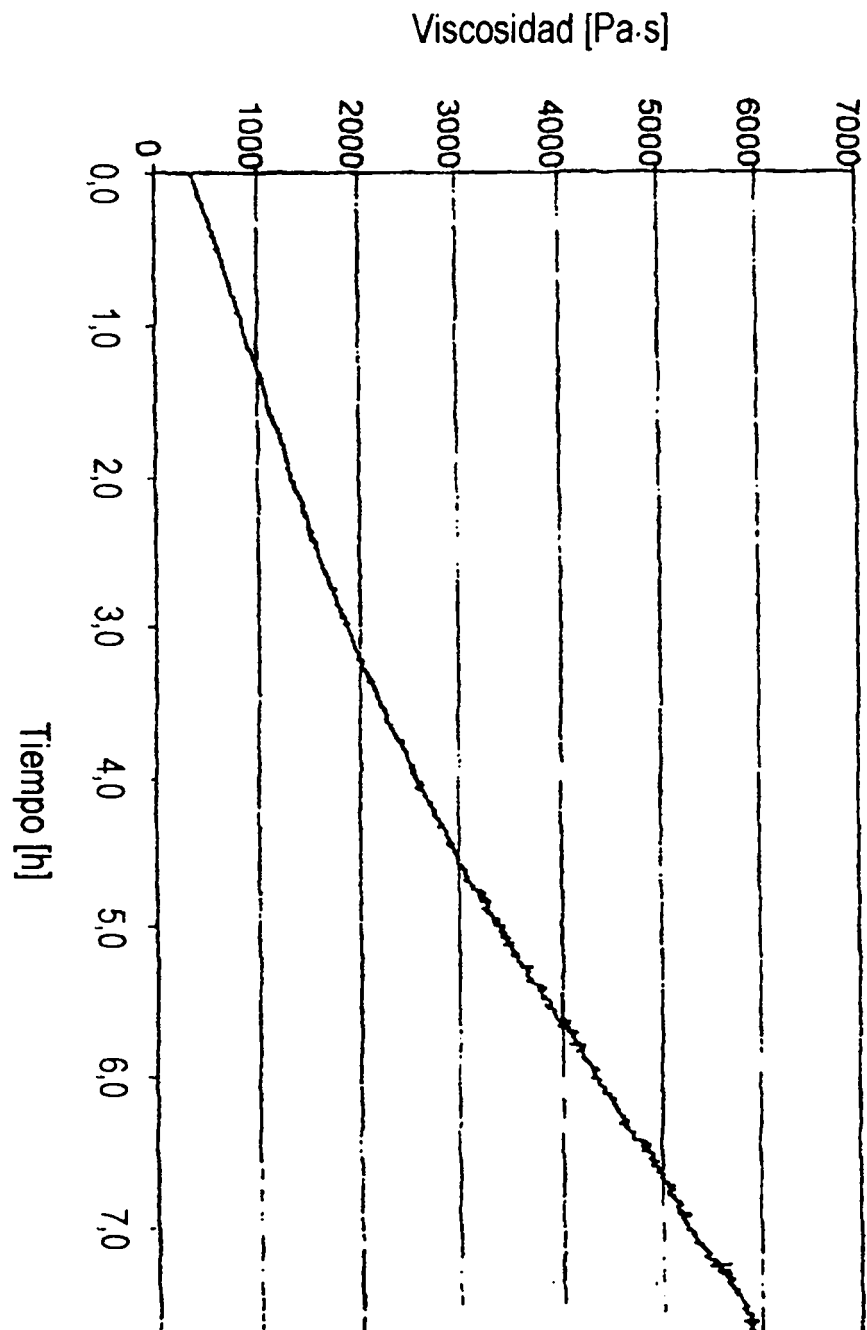
50

55

60

65

Figura 1



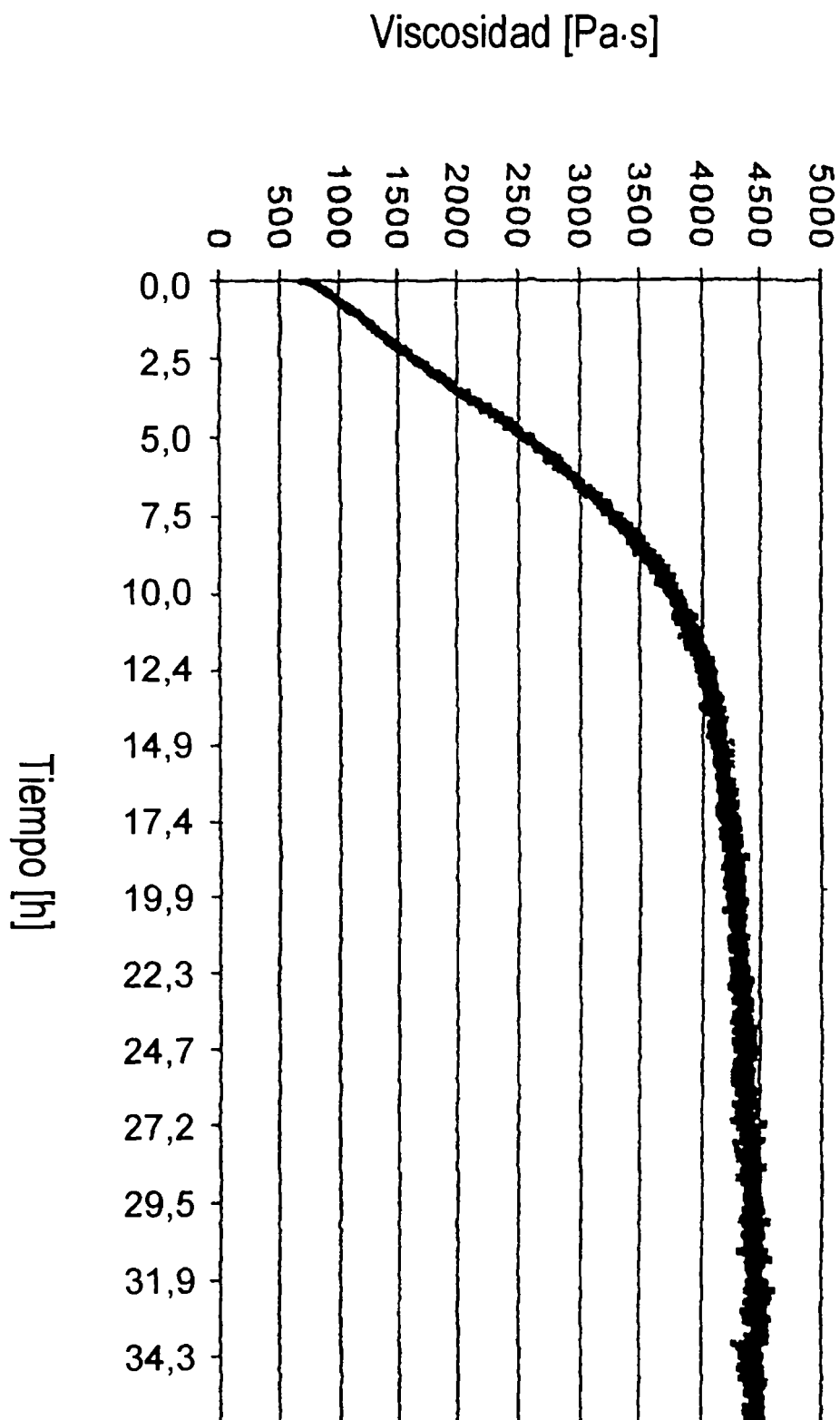


Figura 2

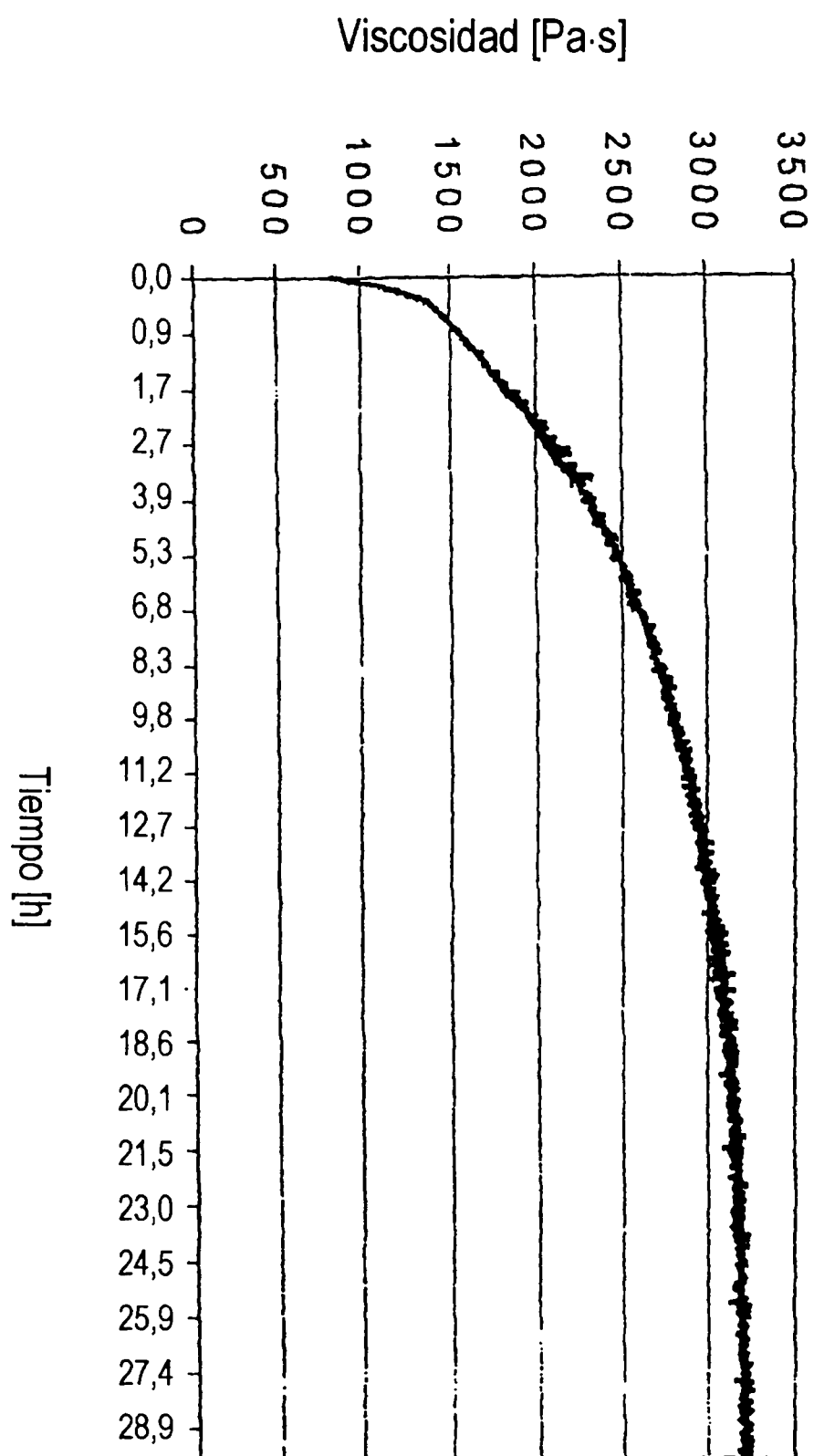


Figura 3

Figura 4

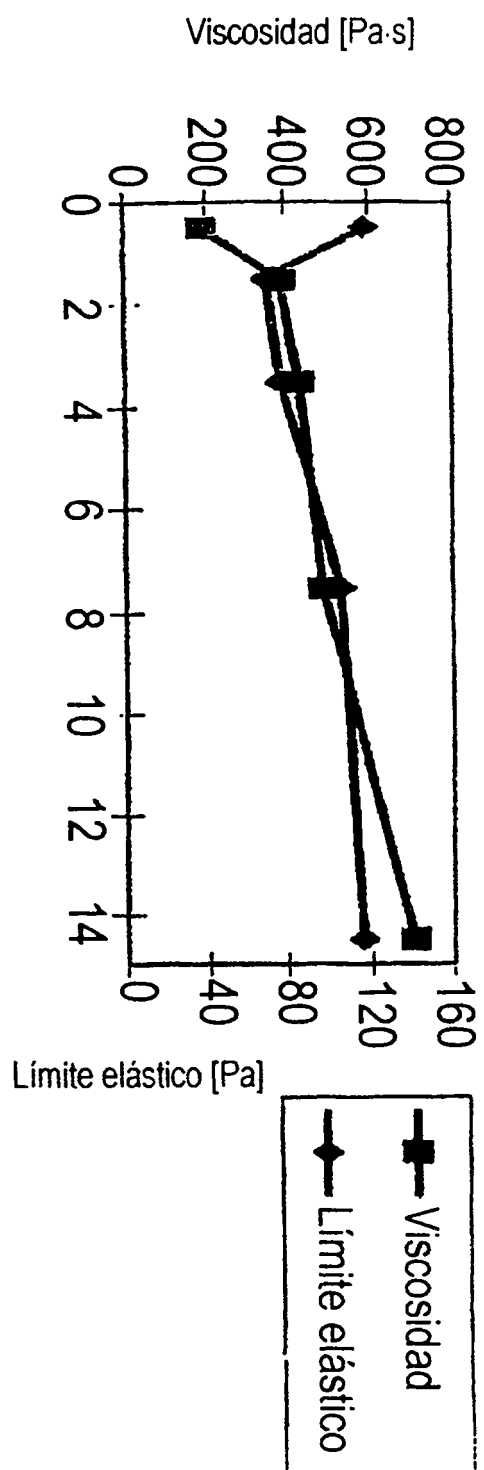


Figura 5

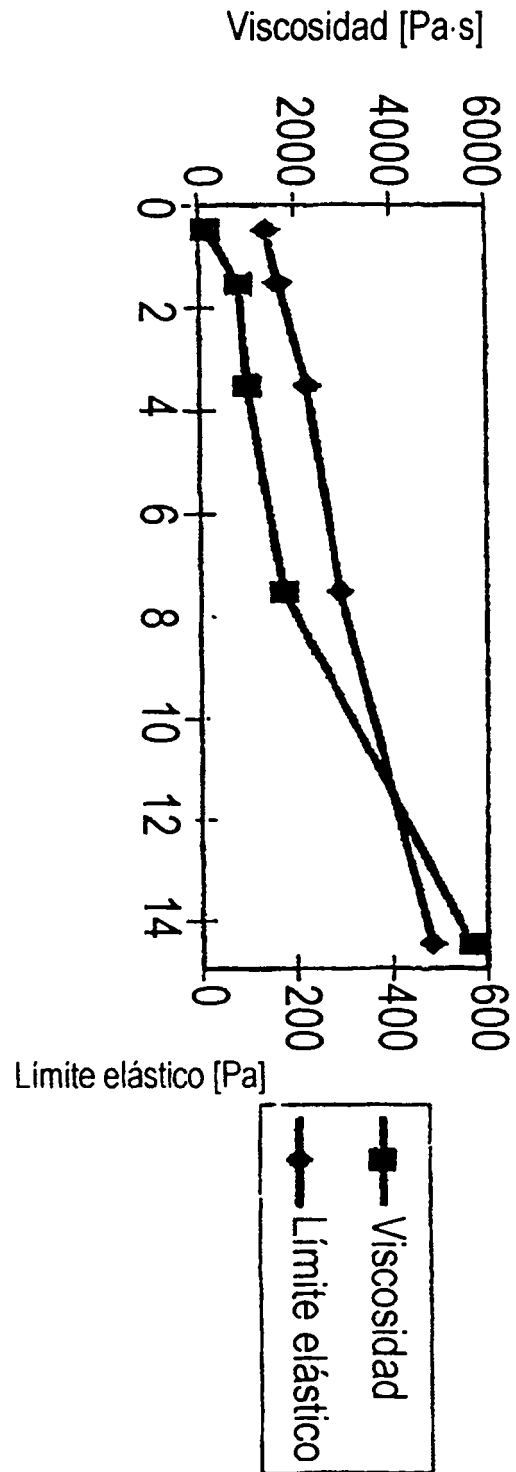
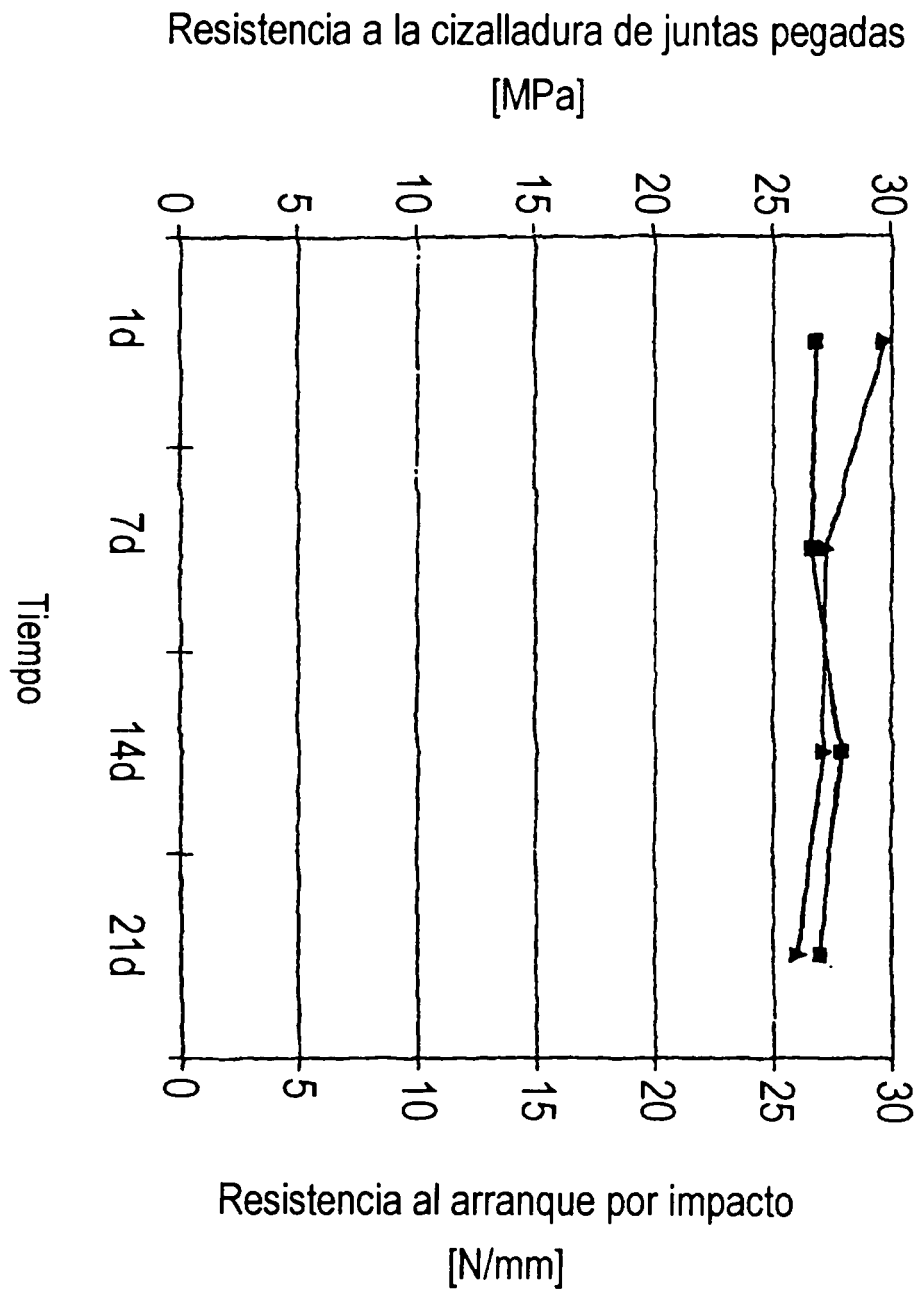


Figura 6



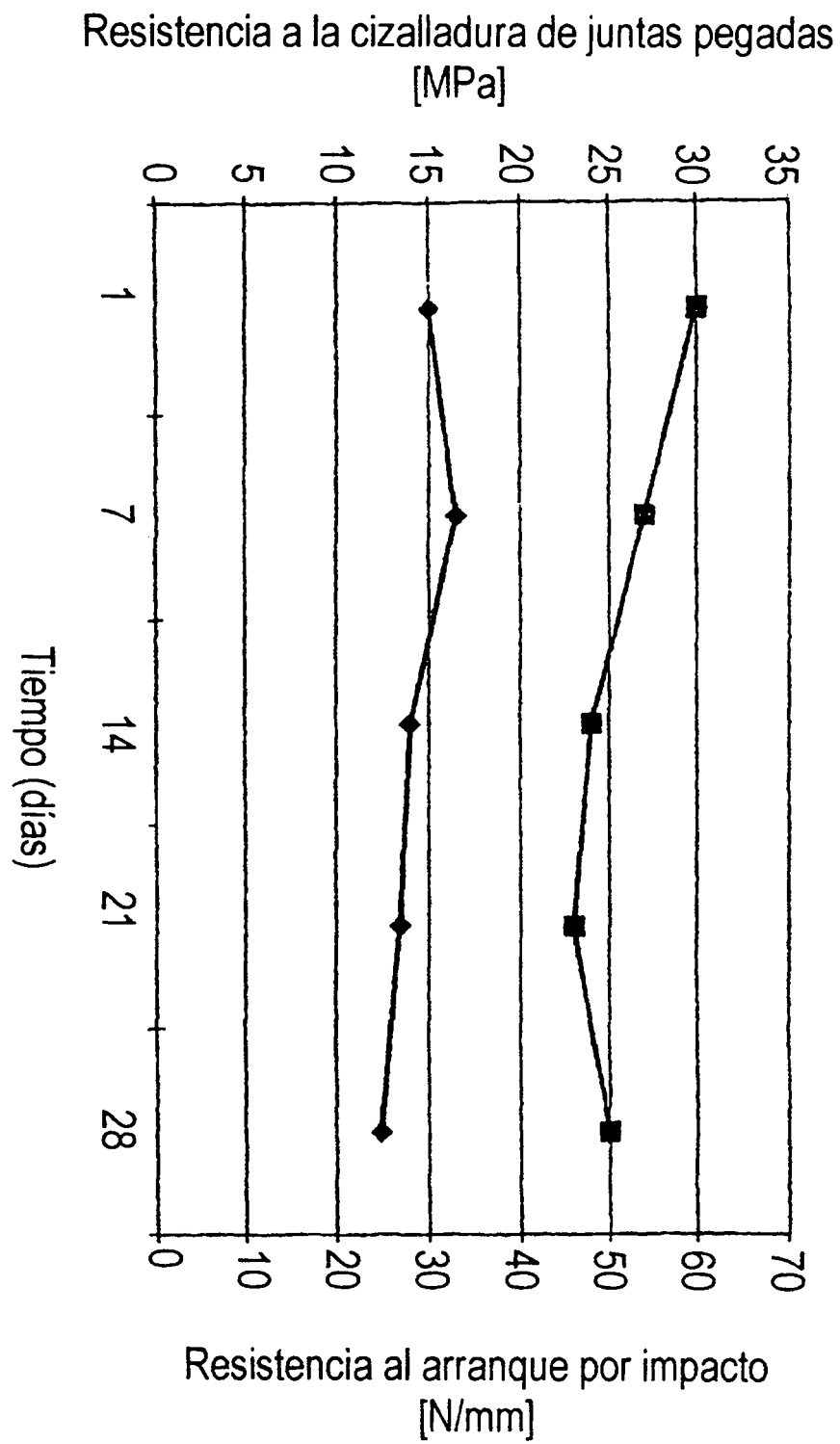


Figura 7