

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 127**

51 Int. Cl.:

**C09D 163/00** (2006.01)

**B05D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2013 PCT/US2013/054698**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2013 E 13845846 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 2906647**

54 Título: **Adhesivo estructural epoxi resistente a los rayos UV**

30 Prioridad:

**10.10.2012 US 201261711777 P**

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

**23.04.2021**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS  
LLC (100.0%)  
10003 Woodloch Forest Drive  
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**TRAN, FRANK;  
KINCAID, DEREK;  
SUBRAHMANIAN, K.P. y  
KAUL, SURENDAR, N.**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 821 127 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Adhesivo estructural epoxi resistente a los rayos UV

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

10 **[0001]** La presente descripción se refiere a adhesivos estructurales de múltiples componentes que son capaces de forma segura y sustratos de enlace suficiente. Más particularmente, la presente descripción se refiere a sistemas adhesivos estructurales de dos partes que exhiben, tras un curado rápido a temperatura ambiente, resistencia a los rayos UV, resistencia al pandeo y alto rendimiento al cizallamiento.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 **[0002]** Resinas adhesivos estructurales son generalmente termoendurecibles que pueden utilizarse para reemplazar o aumentar técnicas de unión convencionales tales como tornillos, pernos, clavos, grapas, remaches, soldadura, soldadura fuerte y soldadura blanda. Estos adhesivos estructurales generalmente se suministran como dos componentes que se mezclan justo antes de la aplicación. Algunos ejemplos de adhesivos estructurales conocidos en la industria incluyen, por ejemplo:

20 Sol. de Publicación de Patente de EE.UU. N° 2012/0029115 que se refiere a una composición de adhesivo estructural epoxi de dos componentes curable a temperatura ambiente que contiene (A) una resina epoxi de bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol A modificado con CTBN y/o un tipo bisfenol A endurecido con polímero de núcleo-carcasa resina epoxi, un agente de acoplamiento de silano, un agente tixotrópico y un agente colorante, y (B) una poliamida, una poliéter amina, una carga y un acelerador de curado;

25 Sol. de Publicación de Patente de EE.UU. N° 2011/0143061 que divulga un adhesivo estructural de dos partes que incluye (A) una resina que contiene al menos un grupo norbornano y al menos un compuesto que contiene metacrilato, y (B) un peróxido y al menos un tiol;

30 Sol. de Publicación de Patente de EE.UU. N° 2011/0126980 que está dirigida a un adhesivo estructural de dos partes que incluye (A) una resina epoxi y (B) un agente de curado de amina y un agente de endurecimiento y un agente de desplazamiento de aceite en cualquiera de los componentes (A) o (B);

35 Sol. de Publicación de Patente de EE.UU. N° 2011/0177242 que describe una composición adhesiva estructural de dos partes que contiene (A) una resina epoxi aromática y (B) un agente de curado de amina y al menos un éster en el componente (A) o (B); y

40 Patente de EE.UU. 5.313.998 que se refiere a un adhesivo de dos partes que incluye (A) un acrílico y un peróxido y (B) un producto de reacción de condensación de un aldehído y amina y una sal de cobre y en el que se añade un fosfato ácido a cualquiera de las soluciones (A) o a ambas soluciones (A) y (B).

45 Patente de EE.UU. 6.417.316 se refiere a composiciones de resina epoxi curables que se pueden obtener calentando una composición que contiene al menos un compuesto epoxi que contiene en promedio al menos un grupo 1,2-epoxi y opcionalmente también uno o varios grupos hidroxilo en la molécula, en presencia de al menos un ácido de Lewis como catalizador, en el que el ácido de Lewis es una sal de ácido trifluorometanosulfónico o de ácido perclórico, cuyo contraión lleva una carga positiva de 2 a 6 veces.

50 **[0003]** Además, la patente de los Estados Unidos. N° 6.869.497 enseña un adhesivo de dos partes que incluye (A) un monómero acrílico, un molibdato metálico y ácido acrílico o metacrílico y (B) un peróxido, mientras que las patentes de EE.UU. números 7.348.385 y 7.479.528 enseñan adhesivos de dos partes que contienen (A) un monómero acrílico, polímero clorosulfonado y un peróxido y (B) un zirconato o titanato de cicloheteroátomo.

55 **[0004]** Adhesivos estructurales conocidos exhiben algunas deficiencias, por ejemplo, exhiben amarilleo cuando se exponen a la radiación UV, que contienen peróxidos peligrosos, exhiben curación lenta a temperatura ambiente, y/o tienen menos que resistencia al pandeo deseado. Por lo tanto, existe la necesidad de un adhesivo estructural que sea resistente a los rayos UV y al pandeo, que pueda adaptarse a una aplicación específica, formularse convenientemente, aplicarse a uno o más sustratos y curarse rápidamente a temperatura ambiente para proporcionar uniones fuertes durante un intervalo de tiempo deseado.

## 60 SUMARIO DE LA INVENCION

65 **[0005]** La presente descripción se refiere a un sistema adhesivo estructural resistente UV multi-componente que es sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas. La invención se refiere a un sistema adhesivo estructural de dos partes que comprende una parte (A) que contiene una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo, y una parte (B) que contiene un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina en el que el sistema adhesivo está sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas.

**[0006]** La invención se refiere además a un método de preparación de un adhesivo estructural de dos partes sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas según la reivindicación 9.

5 **[0007]** El sistema adhesivo estructural multicomponente de la presente divulgación puede usarse para unir una variedad de sustratos. Por lo tanto, en otra realización, la invención se refiere a un método de unión por al menos dos sustratos juntos de acuerdo con la reivindicación 10.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 **[0008]** Si aparece en este documento, el término "que comprende" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, paso o procedimiento adicional, se divulgue o no en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" si aparece aquí, excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad y el término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, paso o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

20 **[0009]** Los artículos "un" y "una" se utilizan en este documento para referirse a uno o a más de uno (es decir a al menos uno) del objeto gramatical del artículo.

25 **[0010]** Las frases "en una realización", "según una realización" y similares generalmente significan que el rasgo, estructura o característica particular que sigue a la frase está incluida en al menos una realización de la presente invención, y puede incluirse en más de una forma de realización de la presente invención. Es importante destacar que tales frases no se refieren necesariamente a la misma realización.

30 **[0011]** Si la especificación establece un componente o característica "puede", "pueden", "podría", o "podrían" ser incluidos o tener una característica, dicho componente o característica particular no se requiere ser incluido o tener la característica.

35 **[0012]** Como se usa en el presente documento, el término significa "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia sustancial de un material en un sistema de adhesivo o la composición curable, que el material de un tal está presente, en todo caso, como impureza incidental o subproducto. En otras palabras, el material no afecta las propiedades del sistema adhesivo o la composición curable.

40 **[0013]** La presente descripción proporciona nuevos sistemas de múltiples componentes estructurales adhesivos y artículos o sustratos adheridos el uno al otro con tales sistemas. Según una realización, el sistema adhesivo estructural multicomponente es un sistema adhesivo estructural de dos partes que está sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas, e incluye una parte (A) que contiene una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo, y una parte (B) que contiene un catalizador de sal metálica y al menos un endurecedor de amina. Sorprendentemente se ha descubierto que los sistemas adhesivos estructurales de dos partes de la presente divulgación, cuando se curan a temperatura ambiente, exhiben una excelente velocidad de curado, son resistentes a los rayos UV y resistentes al pandeo y también demuestran un rendimiento superior al cizallamiento en comparación con el adhesivo que contiene sistemas de resina epoxi aromática. Los sistemas adhesivos estructurales de dos partes de la presente divulgación son especialmente adecuados para su uso en aplicaciones adhesivas tanto en interiores como en exteriores, donde pueden experimentar diversas cantidades de exposición a la radiación UV, incluido el sol y condiciones de iluminación interior simuladas o reales, como bombillas de alta intensidad, iluminación interior y similares, ya que los sistemas de adhesivos estructurales curados de dos partes no amarillean.

55 **[0014]** En una realización, la parte (A) del sistema de adhesivo estructural de dos partes incluye una resina epoxi saturada. La resina epoxi saturada puede ser cualquier compuesto derivado de un fenol polihídrico y que tenga al menos un grupo epoxi vecinal en el que los enlaces carbono-carbono dentro del anillo de seis miembros estén saturados. Dichas resinas epoxi saturadas se pueden obtener mediante al menos dos métodos conocidos: (i) la hidrogenación de poliéteres de glicidilo de fenoles polihídricos; o (ii) mediante la reacción de fenoles polihídricos hidrogenados con epíclorhidrina en presencia de un catalizador de reacción tal como un catalizador de ácido Lewis (es decir, trihaluro de boro y complejos del mismo) y posterior deshidrocloración en un medio alcalino. El método de preparación no forma parte de la presente descripción y la resina epoxi saturada resultante derivada de cualquiera de los métodos es adecuada en los presentes adhesivos estructurales.

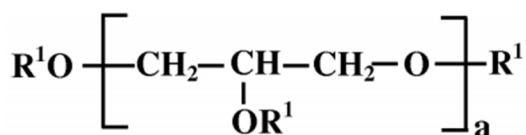
60 **[0015]** Brevemente, el primer método incluye la hidrogenación de poliéteres glicidílicos de fenoles polihídricos con hidrógeno en presencia de un complejo de rodio y/o catalizador de rutenio soportado sobre un soporte inerte, a una temperatura por debajo de aproximadamente 50°C. Este método se divulga y describe a fondo en la patente de EE.UU. N° 3.336.241. Además, las resinas epoxi saturadas preparadas mediante el método descrito en la patente de EE.UU. 3.336.241 son adecuadas para su uso en los presentes adhesivos estructurales.

[0016] El segundo método incluye la condensación de un polifenol hidrogenado con epiclorhidrina en presencia de un catalizador BF<sub>3</sub>, seguido de deshidrocloración en presencia de cáustico. Cuando el fenol es bisfenol A hidrogenado, la resina epoxi saturada resultante se denomina a veces "bisfenol A hidrogenado diepoxidado" o como el éter diglicídico del 2,2-bis(4-ciclohexanol)propano.

[0017] En cualquier caso, el término "resina epoxi saturada" como se usa en el presente documento se referirá a los éteres de glicidilo de fenoles polihídricos en donde la estructura de anillo aromático de los fenoles ha sido o está saturada.

[0018] Por lo tanto, en una realización, la resina epoxi saturada es una resina hidrogenada preparada por el procedimiento descrito en la patente de los Estados Unidos. N° 3.336.241. En otra realización, la resina epoxi saturada es un éter de glicidilo hidrogenado de 2,2-bis(4-hidroxifenilo)propano (es decir, bisfenol A). En otra realización más, la resina epoxi es un éter de glicidilo hidrogenado de 2,2-bis(4-hidroxifenilo)metano (es decir, bisfenol F) o un éter de glicidilo hidrogenado de 2,2-bis(4-hidroxifenilo)sulfona (es decir, bisfenol S).

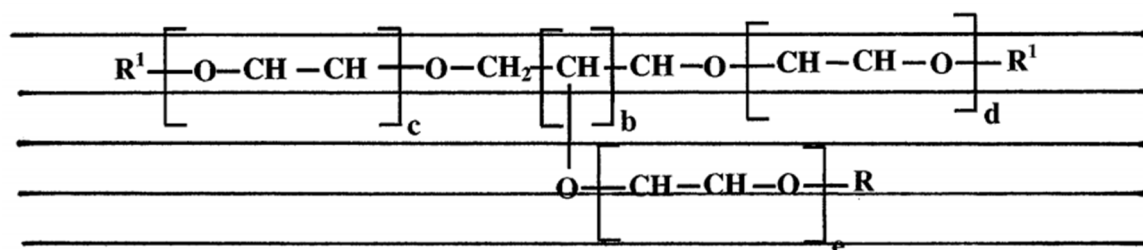
[0019] En realizaciones adicionales, la cantidad de la resina epoxi saturada presente en la parte (A) puede variar de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 90% en peso, y preferiblemente oscila desde aproximadamente 60% a aproximadamente 85% en peso, basado sobre el peso total de la parte (A), la parte (A) contiene además un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo. En una realización, el compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo es un (poli)glicerina poliglicidiléter. El (poli)glicerina poliglicidiléter típicamente tiene la fórmula general (1):



(1)

en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o glicidilo, al menos un R<sup>1</sup> es hidrógeno y al menos dos R<sup>1</sup> son glicidilo y a es un número entero de 1 a 100. Según una realización, a es un número entero de 1 a 40. En otra realización, a es un número entero de 1 a 30. En una realización adicional, a es al menos 2. En otra realización más a es al menos 3, y en otra realización más, a es preferiblemente al menos 4. Además, (poli)glicerina poliglicidiléter de fórmula (1) puede tener una relación de grupos glicidilo (E) a grupos hidroxilo (F) sobre una base molar en el intervalo de 0,01 ≤ E/F ≤ 100, más preferiblemente en el rango de 0,02 ≤ E/F ≤ 50, e incluso más preferiblemente en el rango de 0,1 ≤ E/F ≤ 40. Según otras realizaciones, (poli)glicerina poliglicidiléter tiene un epoxi equivalente de 100 a 500, más preferiblemente 100 a 400 y aún más preferiblemente de 100 a 300.

[0020] En otra realización, el compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo es un éter poliglicídico de sorbitol.



[0021] Según otras realizaciones, el sorbitol poliglicidiléter tiene un equivalente de epoxi de 100 a 500, más preferiblemente de 100 a 400 y aún más preferiblemente de 100 a 300.

[0022] En realizaciones adicionales, la cantidad del compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo en la parte (A) pueden variar desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 50% en peso, y preferiblemente varían desde aproximadamente el 15% hasta aproximadamente el 40% en peso, basado en el peso total de la parte (A).

[0023] Como se ha mencionado anteriormente, la parte (B) del sistema de adhesivo estructural de dos componentes contiene un catalizador de sal metálica. Según una realización, el catalizador de sal metálica es un metal del grupo I, un metal del grupo II o una sal lantanoide en donde el anión se selecciona entre un nitrato, yoduro, tioisocianato, triflato, alcóxido, perclorato y sulfonato. En una realización preferida, el anión se selecciona entre un nitrato, yoduro, tioisocianato y sulfonato.

[0024] De acuerdo con una realización, el metal del grupo I preferido (catión) es litio, el metal preferido del grupo II es calcio o magnesio con el calcio especialmente preferido.

5 [0025] Por consiguiente, en una realización, el catalizador de sal metálica se selecciona entre nitrato de lantano, triflato de lantano, yoduro de litio, nitrato de litio, nitrato de calcio y sus correspondientes hidratos. Pueden obtenerse excelentes resultados cuando el catalizador de sal metálica es nitrato de calcio o un hidrato del mismo.

10 [0026] En general, se emplea una cantidad catalítica de catalizador de sal metálica. En una realización, la cantidad catalítica de catalizador de sal metálica empleada en la parte (B) puede variar de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 15% en peso, basado en el total peso de la pieza (B).

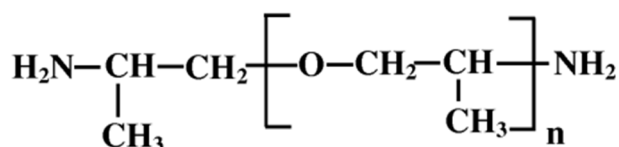
15 [0027] En otra realización, el catalizador de sal metálica se puede disolver en un disolvente. El disolvente es preferiblemente un polialquilenglicol o polialquilen éter glicol que tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1500. En una realización, el disolvente es polietilenglicol o polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 400 y 1000.

20 [0028] La cantidad de disolvente usado variará algo dependiendo de la resina epoxi saturada particular, endurecedor de amina y/o catalizador de sal metálica empleada; sin embargo, la cantidad puede oscilar generalmente en una relación en peso de disolvente a catalizador de sal metálica de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 6:3.

25 [0029] La parte (B) incluye además un endurecedor de amina. Según una realización, el endurecedor de amina es una poliamina de polioxialquileno, una amina alifática o una amina cicloalifática. También pueden incluirse en la parte (B) mezclas de estos endurecedores de amina. Por tanto, en una realización, el endurecedor de amina se selecciona de una poliamina de polioxialquileno, una amina alifática, una amina cicloalifática y una mezcla de las mismas.

30 [0030] En una realización, el endurecedor de amina es una poliamina de polioxialquileno. La poliamina de polioxialquileno incluye diaminas de polioxipropileno, triaminas de polioxipropileno y diaminas de polioxietileno/oxipropileno que contienen tanto óxido de etileno como óxido de propileno.

[0031] Un grupo de diaminas de polioxipropileno que se pueden utilizar son las vendidas bajo las aminas de marca JEFFAMINE® D-series por Huntsman Petrochemical Corporation que tiene la fórmula (3)

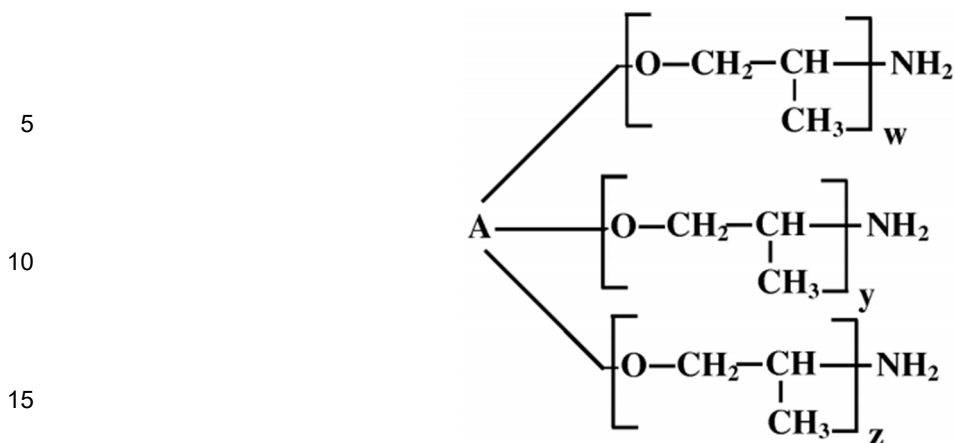


(3)

45 en donde n es un número que tiene un valor medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50.

[0032] Los productos representativos incluyen una polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 230 en donde el valor de n es aproximadamente 2,5 (amina JEFFAMINE® D-230), una polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 400 en donde el valor de n es aproximadamente 5,6 (amina JEFFAMINE® D-400), una polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2000 en donde n tiene un valor de aproximadamente 33 (JEFFAMINE® D-2000).

[0033] Un grupo de triaminas de polioxipropileno que se pueden utilizar son las vendidas bajo aminas de marca JEFFAMINE® T-series por Huntsman Petrochemical Corporation que tiene la fórmula (4):

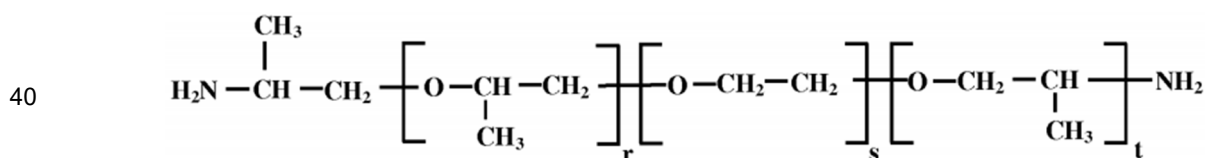


(4)

en donde A representa un grupo hidrocarbonado trivalente que consiste en de 3 a 6 átomos de carbono, lo que resulta del alcohol alifático trivalente susceptible a propoxilación que contiene 3 a 6 átomos de carbono, w, y, y z son números enteros y el valor medio de w + y + z es de aproximadamente 4 a aproximadamente 100.

[0034] Productos representativos incluyen una triamina de polioxipropileno que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 400 en donde A representa un núcleo de trimetilolpropano y el producto contiene un promedio de aproximadamente 5,3 grupos oxipropileno (amina JEFFAMINE® T-403), una polioxipropilentiamina que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 3000 donde A representa un núcleo de trimetilolpropano y el producto contiene aproximadamente 50 grupos oxipropileno (amina JEFFAMINE® T-3000) y una triamina de polioxipropileno que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 5000 en donde A representa un núcleo de glicerol y el producto contiene aproximadamente 86 grupos oxipropileno (amina JEFFAMINE® T-5000).

[0035] Un grupo de diaminas de polioxipropileno que contiene tanto óxido de etileno como óxido de propileno que se puede utilizar son los vendidos bajo aminas de marca JEFFAMINE® ED-series por Huntsman Petrochemical Corporation que tiene la fórmula (5)



(5)

en donde r+t es igual a un número entero que tiene un valor de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 y s es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 90.

[0036] Productos representativos incluyen una diamina de polioxialquileno que contiene tanto óxido de etileno como óxido de propileno que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 600 en donde s es aproximadamente 8,5 y r+t es aproximadamente 2,5 (amina JEFFAMINE® ED-600), una polioxialquilendiamina que contiene tanto óxido de etileno como óxido de propileno que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 900 en donde s es aproximadamente 15,5 y r+t es aproximadamente 2,5 (amina JEFFAMINE® ED-900) y una polioxialquilendiamina que contiene tanto óxido de etileno como óxido de propileno que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 4000 en donde s es aproximadamente 85 y r+t es aproximadamente 2,5 (amina JEFFAMINE® ED-4000).

[0037] En otra realización, el endurecedor de amina es una amina alifática o cicloalifática. La amina alifática o cicloalifática pueden ser aquellas que contienen más de 2 átomos de hidrógeno activo por molécula tales como dietilentriamina, trietilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,6-hexanodiamina, 1-etilo-1,3-propanodiamina, 2,2(4),4-trimetilo-1,6-hexanodiamina, bis(3-aminopropilo)piperazina, naminoetilpiperazina, N,N-bis(3-aminopropilo)etilendiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,5-dietilciclohexano, 1,2-diamino-4-etilciclohexano, 1,4-diamino-2,5-dietilciclohexano, 1,2-diamino-4-ciclohexilciclohexano, isoforona diamina, norbornanodiamina, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 4,4'-diaminodiecilohexiletano, 4,4'-diaminodiecilohexilpropano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetilo-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3-amino-1-(4-aminociclohexilo)propano, 1,3- y 1,4-bis(aminometilo)ciclohexano.

**[0038]** La cantidad de endurecedor de amina presente en la parte (B) variará algo, pero será una cantidad de curado. En una realización, la cantidad de endurecedor de amina en la parte (B) es la cantidad requerida para proporcionar un hidrógeno amino por grupo epoxi (cantidad estequiométrica) en la parte (A) aunque algunas realizaciones pueden usar hasta aproximadamente un 100% en exceso de endurecedor de amina. En otras realizaciones, la cantidad de endurecedor de amina presente en la parte (B) puede variar de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 70% en peso, y preferiblemente varía de aproximadamente 35% a aproximadamente 55% en peso, basado en el peso total de la parte (B).

**[0039]** De acuerdo con algunas realizaciones, la parte (A) y/o la parte (B) contiene además una carga. Los ejemplos de cargas incluyen, pero no se limitan a, fibra de vidrio, asbesto, fibra de alúmina, fibra cerámica que consta de alúmina y sílice, fibra de boro, fibra de zirconia, fibra de carburo de silicio, fibra de metal o una carga fibrosa similar; sílice amorfa, sílice cristalina, sílice precipitada, sílice pirógena, sílice horneada, óxido de zinc, arcilla horneada, negro de humo, perlas de vidrio, alúmina, talco, carbonato de calcio, arcilla, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, dióxido de titanio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carbonato de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de berilio, caolín, mica, zirconia o una carga en polvo similar. Las cargas antes mencionadas se pueden usar en una combinación de dos o más. En una realización, cuando está presente en la parte (A), la cantidad de carga utilizada puede ser de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso, basado en el total peso de la pieza (A). En otra realización, cuando está presente en la parte (B), la cantidad de relleno utilizado puede ser de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 40% en peso, basado en el total peso de la pieza (B).

**[0040]** Otros aditivos conocidos que pueden incluirse en la parte (A) y/o (B) incluyen: plastificantes, diluyentes, estabilizantes, emulsionantes, agentes endurecedores, agentes desplazadores de petróleo, reforzadores, un agente espumante, un antioxidante, inhibidores, y un lubricante.

**[0041]** Como se señaló anteriormente, los sistemas adhesivos estructurales de dos partes de acuerdo con la presente descripción pueden contener una parte (A) y, separada de la misma, una parte (B). La parte (A) comprende la resina epoxi saturada y el compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo y la parte (B) comprende un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina. En una realización, cuando están presentes cargas, se pueden añadir a la parte (B). En cuanto a cualquier aditivo opcional restante que pueda agregarse al sistema, los aditivos que reaccionan con grupos epoxi se agregan preferiblemente a la parte (B) y los aditivos que reaccionan con hidrógenos de amina se agregan preferiblemente a la parte (A) y los aditivos que no reaccionan con los grupos epoxi o hidrógenos de amina pueden añadirse a la parte (A), parte (B) o una combinación de las mismas. Alternativamente, se puede emplear una parte separada (C) para uno o más de estos aditivos.

**[0042]** Por lo tanto, en realizaciones particulares, se proporciona un sistema adhesivo estructural de dos partes que comprende una parte (A) y separada de la misma una parte (B) en donde la parte (A) y la parte (B) pueden tener los siguientes componentes basados en porcentaje en peso:

Componentes	Ejemplo (i)	Ejemplo (ii)
<b>Parte (A)</b>		
Resina epoxi saturada	42,0	46,9
(Poli)glicerina poliglicidiléter	18,0	20,1
<b>Parte (B)</b>		
Catalizador de sal metálica	0,3	5,0
Endurecedor de amina	6,9	21,7
Relleno	8,0	21,0

**[0043]** De acuerdo con una realización, los sistemas adhesivos estructurales de la presente descripción pueden ser preparados por primera combinación de los ingredientes respectivos en parte (A) y parte (B). A continuación, la parte (A) y la parte (B) pueden ponerse en contacto o mezclarse usando cualquier dispositivo convencional justo antes de su uso para formar una composición curable.

**[0044]** En otra realización, la presente descripción proporciona un método de unión por al menos dos sustratos juntos, que incluye:

- (a) proporcionar una parte (A) que contiene una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo;
- (b) proporcionar una parte (B) que contiene un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina;
- (c) poner en contacto las partes (A) y (B) para formar una composición curable;
- (d) aplicar la composición curable a al menos una superficie de uno o más de los sustratos; y

(e) acoplar de forma coincidente las superficies de los sustratos que se van a unir entre sí permitiendo que la composición se cure para formar una unión entre ellos.

5 **[0045]** El curado se realiza preferiblemente a temperatura ambiente. Las cantidades de la parte (A) y la parte (B) dependerán de la relación molar deseada de epoxi a hidrógeno de amina. Por tanto, en una realización, los adhesivos  
 10 estructurales pueden tener una relación molar de restos epoxi a hidrógenos de amina en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1. En otras realizaciones, la relación molar de restos epoxi a hidrógenos de amina es de aproximadamente 2:1. En otras realizaciones, la relación molar de restos epoxi a hidrógenos de amina es aproximadamente 1:1. La cantidad respectiva de la parte (A) y la parte (B) generalmente se mezclan juntas inmediatamente antes de su uso.

15 **[0046]** En una realización, las piezas (A) y (B), después de mezclar, se aplican a una superficie de al menos un sustrato por el cepillado, laminado, pulverización, punteado, o perforación. La superficie puede estar sin tratar, aceitosa, etc. Los sustratos que se van a adherir pueden sujetarse con abrazaderas para obtener firmeza durante el curado en aquellas instalaciones donde se puede esperar un movimiento relativo de los sustratos. Por ejemplo, para adherir dos superficies de sustrato, se aplica una cantidad adherente de la composición curable a al menos una superficie, preferiblemente a ambas superficies, y las superficies se ponen en contacto con la composición curable entre ellas. La suavidad de las superficies y su holgura determinarán el espesor de película requerido para una unión óptima. Las superficies y la composición curable interpuesta se mantienen entonces acopladas hasta que la composición curable se haya curado lo suficiente para unir las superficies. Ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar la composición curable para incluir, entre otros, acero, acero galvanizado, aluminio, cobre, latón, madera, vidrio, papel, compuestos, granito, mármol, hormigón, piedra, ladrillo, cerámica, corian, plásticos y materiales poliméricos como poliéster, poliamida, poliuretano, cloruro de polivinilo, policarbonatos, plásticos ABS y plexiglás. Los sustratos adheridos se pueden utilizar en aplicaciones interiores o exteriores.

20 **[0047]** Los sistemas adhesivos estructurales de dos partes de la presente divulgación son ambos curables a temperatura ambiente y/o curables por calor. En algunas realizaciones, los sistemas adhesivos estructurales de dos partes se pueden curar a temperatura ambiente durante al menos dos horas. Esto incluye realizaciones en las que los adhesivos estructurales de dos partes se curan a temperatura ambiente durante al menos 24 horas. En otras realizaciones, los sistemas adhesivos estructurales de dos componentes se pueden curar a temperatura ambiente seguido por un curado posterior a aproximadamente 70°C.

30 **[0048]** Los sistemas adhesivos estructurales de dos partes, durante el curado, proporcionan muy fuertes fuerzas de unión que pueden variar desde aproximadamente 2500-4000 psi en cizallamiento. Además, cuando se curan a temperatura ambiente, los sistemas adhesivos estructurales de dos partes pueden exhibir un tiempo de trabajo de aproximadamente 2-6 horas, preferiblemente de aproximadamente 2-4 horas. Finalmente, los sistemas adhesivos estructurales de dos partes de la presente divulgación, después del curado, permanecen no amarillos cuando se exponen a la radiación UV. El grado de amarilleo puede evaluarse utilizando el método estándar de acuerdo con ASTM E313-00 "Standard Practice For Calculating Yellowness And Whiteness Indices From Instrumentally Measured Color Coordinates". Los procedimientos y pautas de ASTM se pueden obtener de la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales.

45 Ejemplos

**[0049]** En esta memoria descriptiva se usan las siguientes unidades no SI, que se pueden convertir a las respectivas unidades SI o métricas de la siguiente manera: psi se convierte en Pa mediante la aplicación de un factor de conversión de  $6,89 \times 10^3$ ; °F se convierte a °C de la siguiente manera:  $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) / 1.8$ .

50 **[0050]** Ejemplos 1-2. Los siguientes componentes se combinaron para formar las partes (A) y (B) de un sistema adhesivo estructural de dos partes:

	<b>Componente</b>	<b>Ej. 1. (gramos)</b>	<b>Ej. 2 (gramos)</b>
55	<u>Parte (A)</u> Epalloy 5001 (mezcla de bisfenol A hidrogenado epoxidado y éter poliglicídlico de sorbitol)	100	100
60	<u>Parte (B)</u>		
	<u>Parte (B)</u> Amina JEFFCAT® TD 33A (trietilendiamina)	2,0	2,0
	Amina ARADUR® 42 (isoforona diamina)	49,0	44,0
	Amina JEFFAMINE® D-230	49,0	44,0
65	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> disuelta en polietilenglicol	10,0	



**[0051]** Las partes (A) y (B) se mezclaron a continuación a una proporción de 4:1 en peso para formar una composición curable que exhibió las siguientes propiedades después del curado:

	<b>Propiedad física</b>	<b>Ej. 1</b>	<b>Ej. 2</b>
5	Tiempo de trabajo (10 g de masa total)	6-8 horas	2-3 horas
	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77 °F sobre sustrato de Al 1 día curado a temperatura ambiente	Ave. = 1154 psi Rango = 1118-1226 psi	Ave = 2055 psi Rango = 1993-2152 psi
10	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77 °F sobre sustrato de acero 1 día curado a temperatura ambiente	Ave = 1725 psi Rango = 1707-1774 psi	No probado
15	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77 °F sobre sustrato de corian 1 día curado a temperatura ambiente	Todos los sustratos fallidos	No probado

**[0052]** A partir de los resultados, se muestra que la adición de un catalizador de sal metálica mejora significativamente el tiempo de trabajo y resistencia a la cizalladura del adhesivo estructural.

**[0053]** Ejemplos 3-4. Los siguientes componentes se combinaron para formar las partes (A) y (B) de un sistema adhesivo estructural de dos partes de acuerdo con la presente divulgación:

	<b>Componente</b>	<b>Ej. 3 (gramos)</b>	<b>Ej. 4 (gramos)</b>
	<u>Parte (A)</u>		
	Epalloy 5001	94,0	94,0
	Cabosil TS 720 (sílice pirógenada)	6,0	6,0
	<u>Parte (B)</u>		
	Amina JEFFCAT® 33 <sup>a</sup>	2,0	2,0
	Amina ARADUR® 42	25,0	25,0
	Amina JEFFAMINE® D230	25,0	25,0
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> disuelto en polietilenglicol	10,0	10,0
	Dióxido de titanio	1,0	1,0
	Cabosil TS 720	6,0	10,0
	Calwhite (carbonato de calcio)	31,0	27,0

**[0054]** Las Partes (A) y (B) se mezclaron a continuación a una proporción de 2:1 en volumen para formar una composición curable que exhibió las siguientes propiedades:

	<b>Propiedad Fis.</b>	<b>Ej. 3</b>	<b>Ej. 4</b>
45	Tiempo de trabajo (minutos)	3-4 horas	2-3 horas
	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77°F, sobre sustrato Al, 1 día curado a temperatura ambiente	Ave = 2628 psi Rango =	Ave = 3344 psi Rango =

**[0055]** Ejemplo 5. Los siguientes componentes se combinaron para formar las partes (A) y (B) de un sistema adhesivo estructural de dos partes de acuerdo con la presente descripción:

ES 2 821 127 T3

	<b>Componente</b>	<b>Ej. 5 (gramos)</b>
	<u>Parte (A)</u>	
5	Epalloy 5001	94,0
	Cabosil TS 720	6,0
	<u>Parte (B)</u>	
	<u>Parte (B)</u>	
10	Amina JEFFCAT® 33A	2,0
	Amina ARADUR® 42	25,0
	Amina JEFFAMINE® D230	25,0
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> disuelto en polietilenglicol	10,0
	Titanio dióxido	1,0
15	Cabosil TS 720	10,0
	Calwhite (carbonato de calcio)	27,0

**[0056]** La densidad de las partes (A) y (B) se midió y se determinó que era 1,16 g/cc y 1,30 g/cc respectivamente. En adición, se observó que la parte (A) fue una pasta clara mientras que la parte (B) fue una pasta blanca.

20 **[0057]** Las Partes (A) y (B) se mezclaron luego en una proporción de 2:1 en volumen para formar una composición curable de pasta blanca que exhibió las siguientes propiedades al curar a temperatura ambiente:

	<b>Propiedad física</b>	<b>Ej. 5</b>
25	Tiempo de trabajo Dureza Shore D DMA	2-3 horas
		85
	Módulos de almacenamiento	36°C
	Módulo de pérdida	47°C
	Tan Delta	58°C
30	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77°F sobre sustrato de Al 1 día curado a temperatura ambiente	Ave. = 3344 psi
	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77°F sobre sustrato de Al 3 días de curado a temperatura ambiente	Ave. = 3450 psi
35	Resistencia al cizallamiento traslapado a 77°F sobre sustrato de corian 1 día de curado a temperatura ambiente	Fallo del sustrato
	Resistencia al cizallamiento por tracción (junta a tope) a 77°F en sustrato de corian 1 día curado a temperatura ambiente	Ave. = 2652 psi
	Resistencia a la manipulación a 77°F sobre sustrato de Al	7 horas
	Resistencia a la manipulación a 122°F sobre sustrato de Al	30 minutos
40	Resistencia a la manipulación a 158°F sobre sustrato de Al	5 minutos
	Resistencia al pandeo	Sí
	Resistencia UV sobre sustrato de corian, 7 días en cámara QUV (8 h UV + 4 horas de condensación a 50°C de ciclo) según ASTM E313	Delta E <sub>94</sub> = 2,03

45

50

55

60

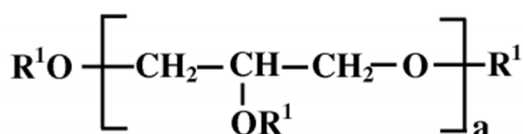
65

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema adhesivo estructural de dos partes que comprende una parte (A) que contiene una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo, y una parte (B) que contiene un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina en donde el sistema adhesivo está sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas.

2. El sistema adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde la resina epoxi saturada es un glicidiléter hidrogenado de 2,2-bis(4-hidroxifenilo)propano.

3. El sistema adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde el compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo es un (poli)glicerina poliglicidiléter que tiene la fórmula (1):



(1)

en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o glicidilo, siendo al menos un R<sup>1</sup> hidrógeno y siendo al menos dos R<sup>1</sup> glicidilo y a es un número entero de 1 a 100.

4. El sistema adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde el compuesto tiene al menos dos grupos epoxi y el grupo hidroxilo es un éter poliglicidílico de sorbitol.

5. El adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 4, en donde el éter poliglicidílico de sorbitol tiene un equivalente epoxi de 100 a 500.

6. El adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde el catalizador de sal metálica es nitrato de calcio o un hidrato del mismo.

7. El sistema adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde el endurecedor de amina se selecciona de una poliamina de polioxialquileo, una amina alifática, una amina cicloalifática y una mezcla de las mismas.

8. El sistema adhesivo estructural de dos partes de la reivindicación 1, en donde la parte (A) y/o la parte (B) comprenden además un relleno.

9. Un método para preparar un adhesivo estructural de dos partes sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas que comprende:

- (a) proporcionar una parte (A) que comprende una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo; y
- (b) proporcionar una parte (B) que comprende un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina.

10. Un método para unir al menos dos sustratos que comprende:

- (a) proporcionar una parte (A) que contiene una resina epoxi saturada y un compuesto que tiene al menos dos grupos epoxi y un grupo hidroxilo;
- (b) proporcionar una parte (B) que contiene un catalizador de sal metálica y un endurecedor de amina;
- (c) poner en contacto las partes (A) y (B) para formar una composición curable que está sustancialmente libre de resinas epoxi aromáticas;
- (d) aplicar la composición curable a al menos una superficie de uno o más de los sustratos; y
- (e) acoplar de manera coincidente las superficies de los sustratos para permitir que la composición se cure para formar una unión entre ellos.

11. El método de la reivindicación 10, en donde las partes (A) y (B) se mezclan en una relación molar de restos epoxi a hidrógenos de amina en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1.

12. El método de la reivindicación 10, en donde al menos uno de los sustratos es acero, acero galvanizado, aluminio, cobre, latón, madera, vidrio, papel, compuestos, granito, mármol, cerámica, hormigón, piedra, ladrillo, corian, plástico, poliéster, poliamida, poliuretano, cloruro de polivinilo, policarbonatos, plástico ABS o plexiglas.