

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 601**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08G 59/04** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)  
**C09D 163/04** (2006.01)  
**C08L 63/04** (2006.01)  
**C08L 63/00** (2006.01)  
**C08G 59/38** (2006.01)  
**C09J 163/00** (2006.01)  
**C09J 163/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011 E 11718344 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2566922**

54 Título: **Composición de resina epoxídica 1C con toxicidad reducida**

30 Prioridad:

**05.05.2010 DE 102010028586**

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

**02.07.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**WALTER, PABLO;**  
**BENOMAR, MUSTAPHA;**  
**KREILING, STEFAN;**  
**TROLL, ANGELIKA y**  
**SCHÖNFELD, RAINER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 539 601 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxídica 1C con toxicidad reducida

5 La presente invención se refiere a un adhesivo de un solo componente a base de un sistema de resina epoxídica especial. El sistema de resina epoxídica de acuerdo con la invención permite, sin el uso de componentes que están clasificados como tóxicos, irritantes o sensibilizantes, y que, en virtud de la legislación europea harían necesaria una denominación correspondiente, proporcionar adhesivos que iguales que los sistemas de adhesivo convencionales en cuanto a la mayoría de las propiedades de aplicación.

10 Los sistemas de resina a base de epóxido se usan desde hace mucho tiempo satisfactoriamente como adhesivos o masas de reparación para consumidores, aficionados al bricolaje y artesanos así como en la industria aeronáutica, automovilística o electrónica como adhesivos, sellantes o para el recubrimiento de superficies o se usa como sistemas de resina con una serie de materiales diferentes para la producción de materiales compuestos. Las formulaciones endurecibles, que contienen mezclas de epóxidos/endurecedor, son adecuadas en particular como adhesivos estructurales.

15 Además los sistemas de resina a base de epóxido son adecuados como las denominadas espumas estructurales para rellenar y reforzar componentes huecos, en particular en la construcción de automóviles. Los componentes ligeros para una fabricación en serie con exactitud de dimensiones constante con alta rigidez y resistencia estructural, se necesitan para muchos campos de aplicación. En particular en la construcción de vehículos, debido al ahorro de peso deseado, existe una alta necesidad de componentes ligeros de estructuras de pared delgada, que a pesar de ello tienen una rigidez y resistencia estructural suficientes. Un modo para alcanzar una alta rigidez y rigidez estructural, con el peso más bajo posible del componente, utiliza piezas huecas, que están fabricadas a partir de chapa relativamente delgada o placas de plástico. Las chapas de pared delgada tienden sin embargo a la fácil deformación. Por lo tanto, desde hace ya algún tiempo se conoce espumar, en el caso de estructuras de cuerpos huecos, esta cavidad con una espuma estructural, mediante lo cual se impide o minimiza por un lado la deformación o distorsión y, por otro lado se aumentan la resistencia y la rigidez de estas piezas.

20 Habitualmente, los agentes de refuerzo o de reforzamiento son o bien espumas metálicas o bien contienen una resina termoendurecible o aglutinante, tal como por ejemplo resinas epoxídicas. Estas composiciones contienen por regla general un agente expansivo, materiales de relleno y materiales de relleno de refuerzo, tal como por ejemplo microesferas huecas de vidrio. Preferentemente, tales espumas en estado espumado y endurecido tienen una densidad de 0,3 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>. Estas espumas superarán después del endurecimiento temperaturas de más de 130 °C, preferentemente más de 150 °C al menos por poco tiempo. Las composiciones espumables, termoendurecibles, contienen por regla general constituyentes adicionales tal como agentes de endurecimiento, agentes auxiliares de proceso, estabilizadores, colorantes o pigmentos, opcionalmente absorbedores UV así como constituyentes de refuerzo de la adherencia.

30 Una propiedad importante del sistema de resina no endurecido es su viscosidad, que es significativa para la manipulación y la procesabilidad. Propiedades de materiales importantes de las formulaciones endurecidas son en este sentido, entre otras, fuerza adhesiva (determinada con frecuencia como resistencia a la cizalladura por tracción) y módulo E.

35 Los sistemas de resina epoxídica reactivos del estado de la técnica contienen con frecuencia constituyentes, que se clasifican como peligrosos para el agua, tóxicos, irritantes y/o sensibilizantes y por ejemplo, en el caso del tratamiento, puede llevar a dermatitis de contacto. En virtud de la legislación europea, tales preparaciones deben dotarse de los indicadores de peligro correspondientes (por ejemplo: C, Xn, Xi, N). Por motivos de la protección del medio ambiente, la seguridad y la higiene en el trabajo son deseables preparaciones que contienen resinas epoxídicas reactivas, que en virtud de la legislación europea no han de ser etiquetadas y que presentan un potencial de sensibilización reducido, sin embargo, que satisfacen los requisitos técnicos con respecto a la procesabilidad y las propiedades adhesivas.

40 Se conoce que las resinas epoxídicas reactivas con un peso molecular de por encima de 700 g/mol no son sensibilizantes y no han de ser etiquetadas. Ejemplos de ello son sólidos de alto peso molecular a base de "DGEBA" (= diglicidil éter de bisfenol A) y poliéteres epoxi-terminados líquidos con alto peso equivalente de epóxido. Éstos sin embargo no muestran en parte las propiedades de viscosidad necesarias para el tratamiento antes del endurecimiento y/o las propiedades de resistencia necesarias después del endurecimiento. Las epoxi-novolacas sólidas, de alto peso molecular, tienen la alta funcionalidad epóxido necesaria para una alta resistencia (y, de manera correspondiente, un bajo peso equivalente de epóxido), en cambio, debido a su alta viscosidad, no pueden procesarse a temperatura ambiente.

45 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención desarrollar una mezcla de resina epoxídica de un solo componente endurecible, que sea ventajosa desde el punto de vista toxicológico y dermatológico y, no obstante, no presente ninguna de las desventajas en las propiedades de aplicación, en particular la viscosidad durante el tratamiento y/o la resistencia después del endurecimiento.

Se descubrió ahora sorprendentemente que mezclas adecuadas de diferentes resinas epoxídicas reactivas llevan a la combinación deseada de propiedades de libertad de etiquetado, procesabilidad y propiedades adhesivas.

5 Un primero objeto de la presente invención es por lo tanto una composición endurecible mediante aplicación de calor, que contiene una mezcla de resinas epoxídicas reactivas, que, con respecto a la masa de todas las resinas epoxídicas contiene

- 10 a) al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq, así como  
b) al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq,

y al menos un endurecedor latente.

15 De acuerdo con la invención, por una "resina epoxídica reactiva" se entiende un prepolímero que presenta una funcionalidad epóxido media superior a 1. Debido a los grupos epóxido reactivos, el prepolímero puede hacerse reaccionar con moléculas reactivas adicionales frente a grupos epóxidos (denominados "endurecedores") y de este modo "se curan" o "endurecen".

20 Como primer componente a) esencial para la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq.

25 En una forma de realización preferida la composición de acuerdo con la invención contiene del 10 al 60 % en peso del componente a). Es muy preferente un intervalo de cantidades del 25 al 45 % en peso. Los datos de cantidades se refieren a este respecto en cada caso a la mezcla de todas las resinas epoxídicas reactivas sin los constituyentes de formulación adicionales.

30 En el contexto de los trabajos en los que se basa esta invención pudo mostrarse que los productos de reacción que contienen grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol con un peso equivalente de epóxido de al menos 300 g/eq presentan propiedades especialmente ventajosas.

35 Componentes a) especialmente preferidos son de acuerdo con la invención las resinas epoxídicas comercializadas con los nombres comerciales DER 732 (EEW 310-330 g/eq), DER 732P (EEW 310-330 g/eq), de la empresa Dow.

40 De acuerdo con la invención, es especialmente ventajoso, cuando están contenidos productos de reacción que contienen grupos epóxidos correspondientes de epiclorhidrina con polipropilenglicol con un peso equivalente de epóxido inferior a 300 g/eq como máximo hasta un porcentaje del 3 % en peso, en particular de como máximo el 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

45 Como segundo componente b) esencial para la invención la composición de acuerdo con la invención contiene al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq.

50 En una forma de realización preferida la composición de acuerdo con la invención contiene del 10 al 85 % en peso del componente b). Es muy preferente un intervalo de cantidades del 30 al 75 % en peso. Los datos de cantidades se refieren a este respecto en cada caso a la mezcla de todas las resinas epoxídicas sin los constituyentes de formulación adicionales.

55 En el contexto de los trabajos en los que se basa esta invención pudo mostrarse que productos de reacción que contienen grupos epóxido de epiclorhidrina con una novolaca con un peso equivalente de epóxido de al menos 180 g/eq, y en particular de al menos 190 g/eq, presentan propiedades especialmente ventajosas.

Novolacas preferidas de acuerdo con la invención son los productos de policondensación de formaldehído con fenol y/o cresol.

Además ha resultado ser ventajoso cuando los productos de reacción de epiclorhidrina y novolaca tienen una funcionalidad epóxido de al menos 3, en particular de al menos 3,5.

60 Productos de reacción de epiclorhidrina y novolaca, que presentan un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq y al mismo tiempo una funcionalidad epóxido de al menos 3, podían convencer especialmente con respecto a los objetivos planteados de acuerdo con la invención. Se prefieren especialmente productos de reacción de epiclorhidrina y novolaca con un peso equivalente de epóxido de al menos 180 g/eq y una funcionalidad epóxido de al menos 3, en particular productos de reacción de epiclorhidrina y novolaca con un peso equivalente de epóxido de al menos 190 g/eq y una funcionalidad epóxido de al menos 3,5.

Con ello se consigue del mejor modo la combinación de propiedades deseada de procesabilidad antes del curado y la adherencia después del curado.

5 Componentes b) especialmente preferidos son de acuerdo con la invención las resinas epoxídicas reactivas comercializadas con los nombres comerciales DEN 439 (EEW 191-210 g/eq; funcionalidad 3,8; Dow), Araldite ECN 1299 (cresol-formaldehído-novolaca; EEW 235 g/eq; funcionalidad 2,5-5,5; Huntsman), Epikote 154 (EEW 176-181 g/eq; Hexion). DEN 439 se prefiere muy especialmente de acuerdo con la invención.

10 De acuerdo con la invención es especialmente ventajoso cuando están contenidos productos de reacción correspondientes de epíclorhidrina y novolaca con un peso equivalente de epóxido inferior a 175 g/eq como máximo con respecto a un porcentaje del 3 % en peso, en particular como máximo con respecto a un porcentaje del 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

15 Para garantizar una procesabilidad óptima de las composiciones de acuerdo con la invención, ha resultado ser especialmente ventajoso de acuerdo con la invención, cuando la mezcla de las resinas epoxídicas reactivas presentan viscosidades por debajo de 3000 Pas. Preparaciones con una viscosidad por debajo de 500Pas se prefieren muy especialmente. Las mediciones de viscosidad tienen lugar de acuerdo con la invención a 25 °C por medio de un reómetro y lo siguientes ajustes dependientes de la viscosidad:

- 20 - a una viscosidad <0,25 Pa\*s se midió por medio de cono/placa (0,04°/25 mm) a una velocidad de corte de 0-100 /s,  
 - viscosidades >0,25 Pa\*s y <10.000 Pa\*s se midieron por medio de placa/placa (25 mm/25 mm) a una velocidad de corte de 0-100/s, y  
 25 - viscosidades >10.000 Pa\*s se midieron por medio de placa/placa (25 mm/25 mm) y una frecuencia angular de 100 rad/s.

30 Por una medición con una velocidad de corte de 0-100 /s se entiende de acuerdo con la invención una medición en la que la velocidad de corte se aumenta en el plazo de 100 s desde 0/s hasta 100/s. A continuación se mantiene constante la velocidad de corte durante 30 s y entonces se determina el resultado.

Una propiedad esencial de los agentes de acuerdo con la invención es la denominada resistencia a la cizalladura por tracción en el estado curado. Esta se determina por medio de la siguiente estructura de ensayo:

35 dos muestras de acero, laminadas en frío, tratadas con chorro de arena, se humedecen con el adhesivo que va a someterse a ensayo sobre una superficie de solapamiento de 2,5 cm<sup>2</sup> y se pegan; a este respecto el grosor de capa del adhesivo aplicado asciende a 0,2 mm. Después del curado correspondiente se somete a ensayo la resistencia a la cizalladura por tracción del adhesivo de acuerdo con la norma DIN EN 1465 con una velocidad de 15 mm/min.

40 De acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso cuando los adhesivos después de su curado presentan una resistencia a la cizalladura por tracción por encima de 8 MPa, en particular por encima de 10 MPa. A este respecto la velocidad del proceso de curado no desempeña ningún papel esencial.

45 En una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de resina epoxídica contiene además al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con bisfenol A, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq.

En esta forma de realización se prefieren especialmente por consiguiente composiciones, que con respecto a la masa de todas las resinas epoxídicas, contienen los siguientes componentes:

- 50 - a) el 10 - 60 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq,  
 - b) el 15 - 85 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq, así como –  
 55 - c) el 0 - 70 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con al menos un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq.

En esta forma de realización se prefieren muy especialmente por consiguiente composiciones, que con respecto a la masa de todas las resinas epoxídicas, contienen los siguientes componentes:

- 60 - a) el 10 - 60 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq,  
 - b) el 15 - 85 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq así como una funcionalidad epóxido de al menos 3, así como  
 65 - c) el 0 - 70 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con al menos un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq.

Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención composiciones, que con respecto a la masa de todas las resinas epoxídicas, contienen los siguientes componentes:

- a) el 30 - 45 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq,
- b) el 30- 45 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq, así como
- c) el 10 - 40 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con al menos un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq.

De acuerdo con la invención ha resultado ser especialmente ventajoso cuando la composición de acuerdo con la invención contiene del 0 al 70 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con bisfenol A, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq. Es muy preferente un intervalo de cantidades del 10 al 40 % en peso. Los datos de cantidades se refieren a este respecto en cada caso a la mezcla de todas las resinas epoxídicas sin los constituyentes de formulación adicionales.

En el contexto de los trabajos en los que se basa esta invención pudo mostrarse que productos de reacción que contienen grupos epóxido de epiclorhidrina con bisfenol A, que presentan un peso equivalente de epóxido de al menos 560 g/eq, presentan propiedades especialmente ventajosas.

Productos de reacción que contienen grupos epóxido, especialmente preferidos de acuerdo con la invención, de epiclorhidrina con bisfenol A, que presentan un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq, son resinas epoxídicas comercializadas con los nombres comerciales

- Epikote<sup>®</sup> 1002 (EEW 575-700 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Hexion)
- DER<sup>®</sup> 662E (EEW 590-630 g/eq; funcionalidad epóxido 2)
- Epon<sup>®</sup> 1002F (EEW 600-700 g/eq; funcionalidad epóxido 2)
- DER<sup>®</sup> 662UH (EEW 675-750 g/eq; funcionalidad epóxido 2)
- DER<sup>®</sup> 663U (EEW 730-820 g/eq; funcionalidad epóxido 2)
- DER<sup>®</sup> 664U (EEW 875-955 g/eq; funcionalidad epóxido 2)
- Epon<sup>®</sup> 1009F (EEW 2300 - 3800 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Hexion)
- Epon<sup>®</sup> 1007F (EEW 1700-2300 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Hexion)
- Epon<sup>®</sup> 1004F (EEW 800-950 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Hexion)
- DER<sup>®</sup> 692H (EEW 660-720 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Dow)
- DER<sup>®</sup> 692 (EEW 660-720 g/eq; funcionalidad epóxido 2; Dow).

Los productos comercializados con los nombres comerciales Epikote<sup>®</sup> 1002, DER<sup>®</sup> 662E y Epon<sup>®</sup> 1002F se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención. Epon<sup>®</sup> 1002F se prefiere muy especialmente de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención es especialmente ventajoso cuando productos de reacción, que contienen grupos epóxido correspondientes, de epiclorhidrina con bisfenol A, que presentan un peso equivalente de epóxido por debajo de 500 g/eq, están contenidos como máximo con respecto a un porcentaje del 3 % en peso, en particular como máximo con respecto a un porcentaje del 1 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

En particular desde el punto de vista toxicológico ha resultado ser ventajoso cuando las composiciones de acuerdo con la invención, además de los productos de reacción a), b) y c) que contienen grupos epóxido esenciales para la invención mencionados contienen menos del 3 % en peso, en particular menos del 1 % en peso de otros productos de reacción que contienen grupos epóxido, en cada caso con respecto a la preparación total.

En una forma de realización especialmente preferida de este objeto, la mezcla de las resinas epoxídicas se compone de

- a) el 10 - 60 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq
- b) el 15 - 85 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq, así como
- c) el 0 - 70 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con al menos un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq,

completándose las cantidades de los constituyentes a), b) y c) hasta el 100 % en peso.

En una forma de realización muy especialmente preferida de este objeto, la mezcla de las resinas epoxídicas se compone de

- a) el 10 - 60 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq,
- b) el 15 - 85 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq así como una funcionalidad epóxido de al menos 3, así como
- c) el 0 - 70 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq,

completándose las cantidades de los constituyentes a), b) y c) hasta el 100 % en peso.

En una forma de realización muy especialmente preferida de este objeto, la mezcla de las resinas epoxídicas se compone de

- a) el 30 - 45 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq,
- b) el 30- 45 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq, así como
- c) el 10 - 40 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epíclorhidrina con al menos un bisfenol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 500 g/eq,

completándose las cantidades de los constituyentes a), b) y c) hasta el 100 % en peso.

Como constituyente esencial para la invención adicional, preparaciones contienen al menos un endurecedor latente.

Se denomina "latente" un endurecedor que sólo reacciona cuando se añade una cantidad correspondiente de energía de activación. De acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso cuando la energía de activación se añade en forma de calor, es decir, que el endurecedor latente sólo se activa preferentemente a partir de una temperatura claramente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo a partir de 80 °C o a partir de 100 °C y sólo entonces reacciona con los grupos epóxido. En una forma de realización preferida se trata por lo tanto de un adhesivo de un solo componente, que endurece a una temperatura en el intervalo de 80 a 230 °C, en particular de 100 a 200 °C. Esta temperatura se mantendrá preferentemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 5 a 150 minutos.

Los endurecedores latentes de este tipo para resinas epoxídicas son conocidos por el experto. Estos pueden seleccionarse por ejemplo de los siguientes compuestos: guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o mezclas de los mismos. Un endurecedor latente especialmente preferido de acuerdo con la invención es dicianamida.

A este respecto, los endurecedores pueden incluirse en la reacción de endurecimiento tanto de manera estequiométrica, sin embargo pueden ser también catalíticamente activos.

Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y muy especialmente cianoguanidina (diciandiamida). Como representantes de derivados de guanamina adecuados se mencionan resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina o metoximetil-etoximetilbenzoguanamina.

Además, como endurecedor latente pueden utilizarse ureas sustituidas catalíticamente activas. Éstas son en particular la p-clorofenil-N,N-dimetilurea (Monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (Fenuron) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (Diuron). En principio pueden utilizarse también acril- o alquil-aminas terciarias catalíticamente activas, tal como por ejemplo la bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Además pueden utilizarse derivados de imidazol diversos, preferentemente sólidos, como aceleradores catalíticamente activos. De manera representativa pueden mencionarse 2-etil-2-metilimidazol, n-butimidazol, bencimidazol así como N-alquilimidazoles C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> o N-arilimidazoles. Además son adecuados aductos de aminocompuestos en resinas epoxídicas como aditivos aceleradores con respecto a los endurecedores mencionados anteriormente. Aminocompuestos adecuados son aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Compuestos epoxídicos adecuados son por ejemplo poliepóxidos a base de glicidil éteres del bisfenol A o F o del resorcinol. Ejemplos concretos de tales aductos son aductos de aminas terciarias tal como 2-dimetilaminoetanol, piperazinas N-sustituidas, homopiperazinas N-sustituidas, aminofenoles N-sustituidos en di- o poliglicidil éteres del bisfenol A o F o del resorcinol.

Se prefiere especialmente cuando como endurecedor latente se utiliza una combinación de guanidina sustituida y urea sustituida catalíticamente activa; se prefiere especialmente una combinación de diciandiamida con urea sustituida.

Una forma de realización preferida de un adhesivo de un solo componente se caracteriza por que, con respecto a la masa del adhesivo total, contiene el 50 - 99 % en peso de una mezcla endurecible de resinas epoxídicas tal como se describió anteriormente y del 1 al 20 % en peso, en particular del 3 al 12 % en peso de uno o varios endurecedores latentes para resinas epoxídicas, pudiendo componerse un resto hasta el 100 % en peso por catalizadores de endurecimiento (tal como por ejemplo urea sustituida), materiales de relleno, estabilizadores, pigmentos de color, mejoradores de la resistencia al impacto y/o agentes auxiliares o principios activos adicionales.

Si se agrega a la composición termoendurecible descrita anteriormente además un agente expansivo (también denominado "agente espumante", del inglés: "*foaming agent*"), se obtiene una preparación expansible y endurecible, que puede servir como espuma estructural para el refuerzo de componentes, en particular de componentes huecos. Puede usarse para el refuerzo de componentes en la construcción de vehículos, en particular en la construcción de automóviles. Por lo tanto, una forma de realización adicional de la presente invención consiste en que la preparación contiene adicionalmente un agente expansivo físico o químico.

Como agente expansivo son adecuados en principio todos los agentes expansivos conocidos tal como por ejemplo los "agentes expansivos químicos" que liberan gases por descomposición, o "agentes expansivos físicos", es decir, esferas huecas de expansión.

De acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso cuando las composiciones contienen del 0,1 al 12 % en peso de un agente expansivo.

Ejemplos de los agentes expansivos mencionados en primer lugar son azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, dinitrosopentametiltetramina, 4,4'-oxibis(hidrazida de ácido bencenosulfónico), difenilsulfon-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida.

Se prefieren especialmente las microesferas huecas de plástico expansibles a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato. Éstos pueden obtenerse en el mercado por ejemplo con los nombres "Dualite<sup>®</sup>" o "Expancel<sup>®</sup>" de las empresas Pierce & Stevens o Casco Nobel.

La cantidad de agente expansivo se selecciona preferentemente de modo que el volumen de la masa con el calentamiento hasta la temperatura de activación (o temperatura de expansión) se aumenta en al menos un 10 %, preferentemente al menos un 20 % y en particular al menos un 50 % de forma irreversible. Por ello ha de entenderse que la masa, además de la dilatación térmica reversible, normal, de acuerdo con sus coeficientes de dilatación térmica aumenta su volumen de forma irreversible en comparación con el volumen de partida a temperatura ambiente (22 °C) con el calentamiento hasta la temperatura de activación, de modo que después de volver a enfriarse hasta temperatura ambiente en la medida mencionada es mayor que anteriormente. Es decir, el grado de expansión indicado se refiere al volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después del calentamiento temporal hasta la temperatura de activación. El límite superior del grado de expansión puede ajustarse mediante la elección de la cantidad del agente expansivo de modo que asciende hasta el 300 % y en particular se encuentra por debajo del 200 %.

En esta forma de realización, la composición endurecible y espumable térmicamente contiene preferentemente, con respecto a la composición total:

del 76 al 98,9 % en peso, en particular del 89 al 96 % en peso de la mezcla endurecible de acuerdo con la invención de resinas epoxídicas, del 1 al 12 % en peso, en particular del 3 al 7 % en peso de endurecedor latente y del 0,1 al 12 % en peso, en particular del 1 al 4 % en peso de agente expansivo,

pudiendo componerse un resto al 100 % en peso por catalizadores de endurecimiento, materiales de relleno, estabilizadores, pigmentos de color, mejoradores de la resistencia al impacto y/o agentes auxiliares o principios activos adicionales.

La temperatura de activación se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 a 220 °C, en particular en de 120 a 200 °C. Esta temperatura se mantendrá preferentemente durante un intervalo de tiempo en el intervalo de 5 a 150 minutos.

Esta composición espumable y endurecible térmicamente puede usarse como espuma estructural, en la que se basa una forma de realización adicional de la presente invención. Ésta puede usarse para reforzar y/o sellar cavidades, en particular cavidades en estructuras metálicas. Para este fin, puede usarse por ejemplo en la construcción de embarcaciones, construcción de aeronaves y en particular en la construcción de vehículos.

Para la mejora del comportamiento en fractura, en particular a temperaturas por debajo de 0 °C, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios de los denominados mejoradores de la resistencia al impacto diferentes (en inglés: "*toughener*"). Los mejoradores de la resistencia al impacto de este tipo son conocidos por el experto en el campo de los adhesivos de epóxido. Por ejemplo, pueden seleccionarse de: Isocianatos o

poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquellas con estructura de núcleo-envuelta, y copolímeros de bloque, en particular aquellos que contienen un primer bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea inferior a 15 °C y un segundo bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea por encima de 25 °C. Los copolímeros de bloque de este tipo se seleccionan preferentemente de aquellos en los que un primer bloque de polímero se selecciona de un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un segundo bloque de polímero se selecciona de un bloque de poliestireno o un bloque de poli(metacrilato de metilo). Ejemplos especiales de ello son copolímeros de bloque con la siguiente estructura de bloque: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido de ácido maleico, metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Además, de acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso cuando las composiciones de acuerdo con la invención, además de la mezcla de resinas epoxídicas y el endurecedor latente contienen al menos un material de relleno inorgánico y/u orgánico.

Materiales de relleno preferidos de acuerdo con la invención son por ejemplo las diversas cretas molidas o precipitadas, negro de humo, carbonatos de calcio-magnesio, talco, espato pesado así como en particular materiales de relleno de silicato del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita, clorita.

Para la reducción de peso, la preparación puede además de los materiales de relleno "normales" mencionados anteriormente los denominados materiales de relleno ligeros. Estos pueden seleccionarse del grupo de las esferas huecas de metal, tal como por ejemplo esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (Fillite), esferas huecas de plástico a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliésteres, microesferas expandidas con material de pared de copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno(met)acrilato así como en particular de poli(cloruro de vinilideno) así como copolímeros del cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico, esferas huecas cerámicas o materiales de relleno ligeros orgánicos de origen natural tal como cáscaras de nueves molidas, por ejemplo las cáscaras de anacardos, cocos o cáscaras de cacahuetes así como harina de corcho o polvo de corcho. Se prefieren especialmente a este respecto aquellos materiales de relleno ligeros a base de microesferas huecas, que garantizan en la preparación curada una alta resistencia a la presión.

Además, las preparaciones endurecibles de acuerdo con la invención pueden contener agentes auxiliares y aditivos adicionales habituales, tal como por ejemplo plastificantes, agentes auxiliares de reología, humectantes, promotores de la adhesión, agentes anti-envejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos de color.

Los adhesivos de un solo componente de acuerdo con la invención pueden usarse para unir y reparar piezas en la construcción de embarcaciones, construcción de aeronaves y en la construcción de vehículos. Se caracterizan por una buena procesabilidad y una alta resistencia por un lado, así como, por un riesgo para la salud especialmente bajo, por otro lado. Otros campos de aplicación para los sistemas de acuerdo con la invención son el campo de *do-it-yourself* así como el campo del mantenimiento, la reparación y revisión de vehículos, máquinas y construcción de aeronaves, pero también campos de aplicación en otros campos de la industria general están abarcados de acuerdo con la invención.

Un segundo objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de las composiciones termoendurecibles como adhesivo estructural en la construcción de vehículos, construcción de aeronaves o construcción de vehículos sobre carriles. A este respecto se caracterizan en particular por que son altamente resistentes y resistentes a los choques.

Un tercer objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención, que contienen adicionalmente un gas propelente, como espuma estructural para la formación de refuerzos internos de cavidades, preferentemente en la construcción de vehículos, así como para la producción de recubrimientos reforzados para chapas o elementos constructivos de plástico de pared delgada.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la producción de materiales compuestos, como masas de relleno en la industria eléctrica o industria electrónica así como como adhesivo Die-Attach en la producción de placas de circuitos impresos en la industria electrónica.

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para pegar materiales metálicos y/o materiales compuestos, en el que

- (a) en una primera etapa las superficies de las piezas que van a pegarse opcionalmente se limpian y/o tratan previamente,
- (b) en una segunda etapa se aplica una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en al menos una de las superficies de sustrato que van a unirse,
- (c) a continuación se unen los componentes,
- (d) opcionalmente la composición se gelifica previamente hasta estabilidad de forma, y
- (e) por último se endurece el pegado mediante calentamiento de los componentes hasta temperaturas entre 80 °C y 210 °C, preferentemente entre 120 °C y 180 °C.

Puede preferirse especialmente de acuerdo con la invención un procedimiento para pegar materiales metálicos y/o materiales compuestos, en el que

- 5 (a) en una primera etapa las superficies de las piezas que van a pegarse opcionalmente se limpian y/o tratan previamente,
- (b) en una segunda etapa se aplica una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en al menos una de las superficies de sustrato que van a unirse,
- (c) a continuación se unen los componentes y
- 10 (d) por último se endurece el pegado mediante calentamiento de los componentes hasta temperaturas entre 80 °C y 210 °C, preferentemente entre 120 °C y 180 °C.

15 Por una "pregelificación hasta la estabilidad de forma" se entiende un calentamiento controlado de la composición, que es suficiente para pasar la composición opcionalmente líquida a un estado en el que ésta pueda almacenarse durante más tiempo sin cambio de la geometría exterior, sin permitir, sin embargo, un endurecimiento completo de la mezcla de resina epoxidica. Para alcanzar este estado, se controla y limita con exactitud el calentamiento con respecto a las temperaturas y tiempos de aplicación utilizados.

20 Las composiciones 1C de acuerdo con la invención se comercializan de acuerdo con la invención preferentemente en cartuchos, barriles o grandes contenedores.

Ejemplos de realización

1 Producción de los adhesivos

25 1.1 Preparación de las mezclas de resina

Se prepararon las siguientes mezclas de resina mediante mezcla de los componentes individuales y agitación intensa a 70-100 °C durante 1 horas.

30 1.1.1 Medición de las viscosidades

35 Las viscosidades se midieron en un aparato ARES de la empresa TA Instruments, New Castle, DE 19720, EE.UU. a una temperatura de 25 °C y se evaluaron por medio del software TA-Orchestrator. A una viscosidad <0,25 Pa\*s se midió por medio de cono/placa (0,04"/25 mm) a una velocidad de corte 0-100 /s. Viscosidades >0,25 Pa\*s y <10.000 Pa\*s se midieron por medio de placa/placa (25 mm/25 mm) a una velocidad de corte 0-100 /s. Viscosidades >10.000 Pa\*s se midieron por medio de placa/placa (25 mm/25 mm) y una frecuencia angular de 100 rad/s.

1.1.2 Composiciones de las mezclas de resina

	Mezcla de resina A	Mezcla de resina B
DER <sup>®</sup> 732 [g]	33,3	40
DEN <sup>®</sup> 439 [g]	66,7	40
Epikote <sup>®</sup> 1002 [g]	0	20
Parámetros		
Viscosidad [Pa*s]	60	80
EEW* [g/eq]	229	281

40 El valor EEW\* indicado en la última fila se calculó a partir de los valores de EEW ponderados de los componentes individuales.

45 1.2 Composición de los adhesivos

Se prepararon las siguientes composiciones de adhesivo:

Pos.	Materia prima	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
1	Resina A	67,06 g	--	67,12 g	--
2	Resina B	--	67,65 g	--	67,59 g
3	Mesamoli <sup>®</sup>	--	1,61 g	1,59 g	--
4	Cardolite Lite <sup>®</sup> 2513HP	1,59 g	--	--	1,61 g
5	Dyhard <sup>®</sup> 100SH	5,95 g	5,06 g	5,87 g	5,14 g

## ES 2 539 601 T3

Pos.	Materia prima	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
6	Dyhard® URAcc 13	0,30 g	0,30 g	0,30 g	0,31 g
7	Aspolit® F70	22,07 g	22,3 g	22,1 g	22,29 g
8	Cabosil® TS-720	3,03 g	3,08 g	3,02 g	3,06 g
	Equivalente de epóxido	0,3	0,2	0,3	0,2
	Equivalente de amina	0,3	0,2	0,3	0,2

En una primera etapa se cargaron los componentes 1 a 4 en una mezcladora Speedmixer y se mezclaron durante 20 segundos a 3500 rpm. A continuación se agregaron los componentes 5 y 6 y se llevó a cabo un proceso de mezclado durante 20 segundos a 3500 rpm. Por último se agregaron también los componentes 7 y 8. Después de mezclar de nuevo en las condiciones descritas, se desgasificó la mezcla resultante a vacío. A este respecto en la mezcladora Speedmixer se produjo un calentamiento debido al tipo de construcción hasta como máximo 50 °C.

### 1.3 Lista de las materias primas utilizadas

10	Aspolit® F70	material de relleno de 2 componentes, compuesto por muscovita y cuarzo (aproximadamente 69 % en peso de SiO <sub>2</sub> , 14 % en peso de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,5 % en peso de K <sub>2</sub> O; 2 % en peso de CaO, 2 % en peso de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (Aspanger)
15	Cabosil® TS-720	dióxido de silicio, ácido silícico amorfo pirógeno, fabricante Cabot
	Cardolite Lite® 2513HP	aceite de cáscara de anacardo epoxidado; aproximadamente 99 % de pureza; EEW 400 g/eq (Cardolite Europe)
20	DEN® 439	producto de reacción de epiclorhidrina con una fenol/formaldehído-novolaca; EEW 200 g/eq; funcionalidad epóxido 63,8; fabricante Dow
	DER® 732	producto de reacción de epiclorhidrina con polipropilenglicol; EEW 320 g/eq; fabricante Dow
25	Dyhard® 100SH	1-cianguanidina; aproximadamente 94,8 % de pureza (Evonik Degussa); AHEW 21 g/eq
30	Dyhard® URAcc 13	preparación de acelerador a base de una urea sustituida, contiene ácido silícico amorfo, altamente dispersado (AlzChem)
	Epikote® 1002	producto de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A; EEW 638 g/eq; fabricante Hexion;
35	Mesamoll®	éster fenílico de ácido alquilsulfónico C <sub>10-21</sub> (Lanxess)

### 2 Determinación de las resistencias a la cizalladura por tracción

Para la determinación de las resistencias a la cizalladura por tracción se aplicaron los adhesivos sobre dos muestras de acero laminadas en frío, tratadas con chorro de arena con una superficie de solapamiento de 2,5 cm<sup>2</sup> y un grosor de capa de 0,2 mm, y se pegaron las dos muestras entre sí. A continuación se curaron las muestras durante 30 minutos a 180 °C y después se almacenaron durante 1 día a temperatura ambiente. Después de este tiempo se sometió a prueba la resistencia a la cizalladura por tracción del adhesivo de acuerdo con la norma DIN EN 1465 con una velocidad de 15 mm/min.

A este respecto resultaron los siguientes valores:

	LSS [N/mm <sup>2</sup> ]	Denominación de sustancias peligrosas de acuerdo con la directiva CE 67/548/CEE
Formulación 1	30	ninguna
Formulación 2	35	ninguna
Formulación 3	30	ninguna
Formulación 4	34	ninguna

Los adhesivos no susceptibles de etiquetado de acuerdo con la invención presentan resistencias a la cizalladura por tracción que se encuentran incluso por encima de los valores que pueden conseguirse con productos comerciales habituales en este campo.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición termoendurecible, que contiene una mezcla de resinas epoxídicas reactivas, que, con respecto a la masa de todas las resinas epoxídicas contiene
- 10 a) al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 250 g/eq, así como  
b) al menos un 10 % en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina novolaca, que presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 175 g/eq,
- 15 y al menos un endurecedor latente.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el componente a) presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 300 g/eq, y/o  
15 por que el componente b) presenta un peso equivalente de epóxido de al menos 190 g/eq.
3. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el componente b) contiene o representa una resina novolaca una funcionalidad epóxido de al menos 3.
- 20 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que contiene además al menos un material de relleno inorgánico y/u orgánico.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que como endurecedor latente se utiliza diciandiamida, preferentemente en combinación con ureas sustituidas.
- 25 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que contiene además del 0,1 al 12 % en peso de un agente expansivo.
- 30 7. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como adhesivo estructural en la construcción de vehículos, construcción de aeronaves o construcción de vehículos sobre carriles.
8. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 6 como espuma estructural para la formación de refuerzos internos de cavidades, preferentemente en la construcción de vehículos, así como para la producción de recubrimientos reforzados para chapas o elementos constructivos de plástico de pared delgada.
- 35 9. Uso de las composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de materiales compuestos, como masas de relleno en la industria eléctrica o electrónica así como como adhesivo Die-Attach en la producción de placas de circuitos impresos en la industria electrónica.
- 40 10. Procedimiento para pegar materiales metálicos y/o materiales compuestos, caracterizado por que
- (a) en una primera etapa las superficies de las piezas que van a pegarse opcionalmente se limpian y/o tratan previamente,
- 45 (b) en una segunda etapa se aplica una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en al menos una de las superficies de sustrato que van a unirse,
- (c) a continuación se unen los componentes,
- (d) opcionalmente la composición se gelifica previamente hasta estabilidad de forma, y
- (e) por último se endurece el pegado mediante calentamiento de los componentes hasta temperaturas entre 80 °C y 210 °C, preferentemente entre 120 °C y 180 °C.