(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 604 118**

(51) Int. CI.:

C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/EP2013/073338**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072449**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13789283 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2917260**

(54) Título: **Composición de amina para un adhesivo epoxi bicomponente a prueba de choques**

(30) Prioridad:

12.11.2012 EP 12192269

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

(73) Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

(72) Inventor/es:

HOFSTETTER, DAVID;
VOCI, TINA y
SCHULENBURG, JAN OLAF

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 amina para un adhesivo epoxi bicomponente a prueba de choques

Campo técnico

La invención se refiere a un componente endurecedor para un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B, a un adhesivo epoxi bicomponente que comprende el componente endurecedor y al uso del componente endurecedor en un adhesivo epoxi bicomponente.

Estado de la técnica

En la fabricación tanto de vehículos y piezas de montaje o también máquinas y aparatos se emplean, en lugar de o en combinación con procesos de ensamblaje habituales tales como atornillado, remachado, troquelado o soldadura cada vez con mayor frecuencia adhesivos muy valiosos. Si se pegan piezas estructurales, entonces es de máxima importancia una elevada resistencia mecánica y resiliencia del adhesivo.

En la fabricación de vehículos y en el sector de la reparación de vehículos se han establecido adhesivos epoxi termoendurecibles que habitualmente son endurecidos a temperaturas superiores a 100ºC y, a veces, de hasta 210ºC. Sin embargo, a menudo su uso no es ventajoso, por ejemplo en el caso de la reparación de vehículos en talleres que no disponen de los dispositivos necesarios para el termoendurecimiento. Junto a ello, la reparación de vehículos - a diferencia de su fabricación - tiene lugar ya en el vehículo totalmente equipado, de modo que posiblemente puedan verse afectados materiales sensibles al calor.

Los adhesivos para la obra en bruto deben curar, bajo las condiciones habituales de secado al horno, de manera ideal durante 30 min a 180ºC. Además de ello, sin embargo, también deben ser estables hasta aproximadamente 220ºC. Otros requisitos para un adhesivo endurecido de este tipo o bien para el pegado son la garantía de la seguridad de funcionamiento, tanto a temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 90ºC como a temperaturas bajas de hasta aproximadamente -40ºC.

Ciertamente, los adhesivos epoxi habituales se distinguen por una elevada resistencia mecánica, en particular una elevada resistencia a la tracción. En el caso de una solicitación brusca del pegado, los adhesivos epoxi clásicos son, sin embargo, la mayoría de las veces demasiado frágiles y, por lo tanto, bajo condiciones de choque en las que se manifiestan tanto grandes solicitaciones de tracción como también de pelado, no satisfacen con mucho los requisitos, en particular de la industria del automóvil. A este respecto, son insuficientes a menudo particularmente las resistencias a temperaturas elevadas, pero particularmente a temperaturas bajas (p. ej. < -10ºC).

En la bibliografía se proponen esencialmente dos métodos de cómo puede reducirse la fragilidad de los adhesivos epoxi y, con ello, aumentarse la resiliencia: por una parte, el objetivo se puede alcanzar mediante la mezcladura de al menos compuestos de alto peso molecular parcialmente reticulados tales como látices de polímeros de núcleo/envuelta o mediante polímeros o copolímeros flexibles que se depositan durante el endurecimiento en muy pequeños dominios en calidad de modificadores de la resiliencia (en inglés, Toughener). Por otra parte, también se puede alcanzar una determinada flexibilidad mediante la introducción de segmentos blandos, p. ej., mediante la correspondiente modificación de los componentes epoxi.

El documento WO 2004/055092 A1 describe composiciones de resinas epoxídicas termoendurecibles con una resiliencia mejorada mediante el uso de un modificador de la resiliencia terminado en grupos epóxido en el adhesivo epoxi, obteniéndose el modificador de la resiliencia mediante reacción de un pre-polímero terminado en isocianato con una resina epoxídica que contiene un compuesto epoxi que contiene un grupo hidroxi primario o secundario.

El documento WO 2005/007720 A1 describe modificadores de la resiliencia terminados en grupos epóxido, los cuales se obtienen mediante reacción de un pre-polímero terminado en isocianato con compuestos epoxi portadores de grupos hidroxi, presentando el modificador de la resiliencia al menos un elemento estructural aromático que está unido en la cadena polimérica a través de grupos uretano.

Es conocido el empleo de dos o más aminas diferentes como endurecedores en el componente endurecedor de adhesivos epoxi bicomponente estructurales. Por norma general, se emplea más de una amina con el fin de alcanzar diferentes propiedades, p. ej., con el fin de aumentar la elasticidad del adhesivo endurecido.

En el documento US 2009/0048730 A1 se describen adhesivos epoxi bicomponente que comprenden una resina epoxídica y un modificador de la resiliencia, en los que el componente endurecedor es una composición de amina, que contiene B1) 15 a 40% de un poliéter terminado en amina primaria o secundaria, B2) 4 a 40% de un caucho terminado en amina primaria o secundaria con una temperatura de transición vítrea de -40ºC o menor y B3) 10 a 30% de una poliamida terminada en amina primaria o secundaria con un punto de fusión por debajo de 50ºC. Los adhesivos endurecidos conforme a los ejemplos muestran una resistencia al pelado por impacto en torno a 20 N/mm y una resistencia al cizallamiento por tracción (ZSF) < 20 MPa.

Con los adhesivos epoxi bicomponente (2K) según el estado de la técnica se alcanza ciertamente una resistencia al choque (tenacidad) ciertamente buena, pero ésta no se encuentra en el nivel de un adhesivo epoxi monocomponente (1K) termoendurecible. Además, la resistencia mecánica del adhesivo 2K es menor.

El documento WO 00/01659 A1 se refiere a fenalcaminas especiales como endurecedores para composiciones de resinas epoxídicas.

En el documento US 2007/287767 A1 se describe un procedimiento para la preparación de una formación terrestre, en el que derivados de los extractos de la nuez de anacardo se inyectan en la formación terrestre en forma de monómeros lipófilos y un agente reticulante que comprende una amina primaria, pudiendo ser la amina una polieteramina o una fenalcamina.

El documento DE 102009045903 A1 describe una masa endurecible bicomponente que contiene al menos un epóxido, al menos un endurecedor para el epóxido, partículas con una estructura de núcleo-envuelta y al menos un polialquilenéter alifático que porta en cada uno de los extremos de la cadena un grupo amino.

El documento EP 0659833 A1 se refiere a composiciones que contienen una resina epoxídica y un inductor de la tenacidad, así como una mezcla de agentes endurecedores consistente en diciandiamida, una poliamina cicloalifática y una polioxialquilenamina.

Descripción de la invención

Misión de la presente invención es proporcionar un adhesivo 2K que tenga las mismas propiedades o al menos similares a las de un adhesivo 1K estructural resistente a los choques termoendurecible. Los adhesivos 2K deben poder emplearse como aplicación de reparación allí donde en una asociación original se emplean adhesivos 1K termoendurecibles. El adhesivo 2K se diferencia, en este caso, entre otros, en 2 puntos. 1º. El adhesivo no requiere de termoendurecimiento alguno, sino que endurece a la temperatura ambiente y puede continuar endureciéndose eventualmente a temperaturas de hasta 100ºC. 2º. El adhesivo no se emplea, por norma general, sobre fondos aceitados. El adhesivo debe ser después del endurecimiento estructuralmente resistente y resistente al choque y debe presentar una buena resistencia mecánica.

El problema pudo resolverse, de manera sorprendente, mediante un componente endurecedor para un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B, comprendiendo el componente endurecedor B1) al menos una polieteramina acíclica alifática con al menos 2 grupos amino y B2) al menos una poliamina elegida de una fenalcamina o una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cícloalifático, así como, eventualmente, B3) al menos un compuesto amina elegido de un caucho terminado en amina, un poli(tetrametilenéterglicol) terminado en amina y un copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina.

Con el componente endurecedor de acuerdo con la invención en un adhesivo epoxi 2K puede obtenerse una masa adhesiva endurecida que es estucturalmente resistente y resistente al choque y presenta una buena resistencia mecánica. En lo que sigue se explica con detalle la invención.

Los pre-polímeros son compuestos oligómeros o ya también compuestos polímeros propiamente dichos que sirven como productos previos o intermedios para la síntesis de sustancias de elevado peso molecular. El prefijo poli en expresiones tales como poliol, poliéter o poliisocianato significa que el compuesto presenta dos o más de los grupos mencionados, por consiguiente, una poliamina es un compuesto con dos o más grupos amino. Una polieteramina es un compuesto con dos o más grupos éter. La expresión “independientemente entre sí” en relación con sustituyentes,

radicales o grupos significa que en la misma molécula pueden aparecer sustituyentes, radicales o grupos de igual denominación al mismo tiempo con un significado diferente.

El componente endurecedor para un adhesivo epoxídico bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B que comprende B1) una o varias polieteraminas acíclicas alifáticas con al menos 2 grupos amino. La polieteramina acíclica alifática presenta, en particular, al menos 2 grupos amino primarios o secundarios, siendo preferidos grupos amino primarios. Se trata preferiblemente de una polieteramina con 2 ó 3 grupos amino, de manera particularmente preferida, de una polieteramina con 2 grupos amino. De manera particularmente preferida, en el caso de la polieteramina acíclica alifática se trata de una diamina primaria. Polieteraminas de este tipo se pueden adquirir en el comercio. La polieteramina acíclica alifática contiene preferiblemente grupos etoxilato y/o propoxilato.

La polieteramina acíclica alifática es preferiblemente un compuesto de poliamina relativamente pequeño. Preferiblemente, p. ej., es una polieteramina acíclica alifática con un peso molecular no mayor que 320, y de manera particularmente preferida no mayor que 240.

Ejemplos preferidos para la polieteramina B1 acíclica alifática son 4,7-dioxaoctan-1,10-diamina (Jeffamine®EDR 176 de Huntsman), 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina (Jeffamine®EDR 148 de Huntsman), 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina (adquirible como Baxxadur®EC280 de Bayer), 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina (adquirible como Ancamine®1922A de Air Products o como Baxxadur®EC130 de Bayer) y oligómeros superiores de estas diaminas.

El componente endurecedor para un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B comprende, además, B2) una o varias poliaminas elegidas de una fenalcamina y una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cicloalifático.

Fenalcaminas son fenolalcanaminas, cuyo uso como endurecedores epoxi es conocido y que se pueden adquirir en el comercio. Por norma general, se trata de productos semisintéticos que se basan en productos de condensación de Cardanol, p. ej., con aminas o bien poliaminas alifáticas, p. ej. etilendiamina o dietiltriamina, y aldehídos tales como formaldehido (bases de Mannich). Cardanol es un alquilfenol y el componente principal de un aceite a base de cáscaras de nuez de anacardos (CNSL). Ejemplos de productos comerciales son, p. ej., fenalcaminas Lapox® de Bodo Möller Chemie, Aradur®3460, Aradur®3440 o Aradur®3442 de Hunstman o los tipos Paladin tales como PPA-7090, PPA-7124, PPA-7125 y PPA-7140. También se pueden adquirir una serie de endurecedores de fenalcamina de Cardolite, p. ej. bajo la denominación NC-540, NC-541LV y LITE 2001.

Alternativamente, como poliamina B2) se puede emplear una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cicloalifático. El al menos un segmento alcoxilato acíclico puede ser uno o varios grupos etoxilato, uno o varios grupos propoxilato o una mezcla a base de grupos etoxilato, butoxilato y propoxilato. Preferiblemente, la polieteramina alifática contiene grupos propoxilato. En el caso del segmento cicloalifático puede tratarse de uno o de varios grupos cicloalifáticos. El segmento cicloalifático está dispuesto preferiblemente en la cadena principal de la polieteramina, pero puede estar también dispuesto en una cadena lateral. Ejemplos para el segmento cicloalifático son ciclopentilo, ciclohexilo y biciclo[4.4.0]decanilo. Se trata preferiblemente de un etoxilato cicloalifático terminado en amina y, de manera particularmente preferida, de un propoxilato cicloalifático terminado en amina. Estos compuestos también se pueden adquirir en el comercio, p. ej. como Jeffamine®RFD-270 de Huntsman.

El componente endurecedor para un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B puede contener, eventualmente, un tercer componente amina B3). En el caso del componente amina B3) opcional se puede tratar de uno o varios compuestos de amina elegidos de un caucho terminado en amina, un poli(tetrametilenéterglicol)terminado en amina y un copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina. También en el caso de estos compuestos se trata de componentes endurecedores habituales que se pueden adquirir en el comercio.

Cauchos terminados en amina son, p. ej., homopolímeros o copolímeros de uno o varios dienos conjugados con grupos extremos amino, preferiblemente son copolímeros de dieno/nitrilo. El dieno es preferiblemente butadieno o isopreno, preferiblemente butadieno. El nitrilo preferido es acrilonitrilo. Preferiblemente, se trata de copolímeros de butadieno/acrilonitrilo.

En el caso de los grupos amina se trata preferiblemente de grupos amina primaria o secundaria. El número de los grupos amino y el peso molecular del caucho pueden variar dentro de amplios límites. El caucho terminado en amina contiene, p. ej., aproximadamente 1, preferiblemente más de 1, preferiblemente más de 1,5 y preferiblemente no más de 2,5 grupos amino primarios o secundarios por molécula por término medio. La media ponderal del peso molecular, determinada según GPC, puede encontrarse, p. ej., en el intervalo de 2000 a 6000. Productos comerciales típicos para estos cauchos terminados en amina son los distintos productos ATBN® de Emerald Performace Materials, p. ej. ATBN® 1300X16 o productos análogos.

Como tercer componente amina opcional puede emplearse, de manera sorprendente, en lugar del caucho terminado en amina, alternativamente también poli(tetrametilenéterglicol) terminado en amina o copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina. También éstos se comercializan. Un poli(tetrametilenéterglicol) terminado en amina adquirible en el comercio es, p. ej., Jeffamine®THF-170. Un copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina adquirible en el comercio es, p. ej., Jeffamine®THF-100.

En el componente endurecedor, la relación ponderal del componente amina B1, es decir, al menos de una polieteramina acíclica alifática con al menos 2 grupos amino, al componente amina B2, es decir, al menos una poliamina elegida de una fenalcamina y una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cicloalifático puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, la relación ponderal del componente amina B1 al componente amina B2 en el componente endurecedor B puede encontrarse en el intervalo de 2:1 a 1:3, preferiblemente de 2:1 a 1:2 y de manera particularmente preferida de 1:1 a 1:2.

Las aminas B1 a B3 mencionadas pueden emplearse también en forma de un aducto con una resina epoxídica. Aductos de este tipo y su empleo en un componente endurecedor son generalmente conocidos por el experto en la materia. Como resinas epoxídicas para la preparación de los aductos se adecuan todas las resinas epoxídicas habituales y descritas en esta memoria. En la medida en que se empleen aductos de resinas epoxídicas de este tipo, no se tiene en cuenta la porción de resina epoxídica para la porciones o bien relaciones de las respectivas aminas recogidas en la presente solicitud.

En el componente endurecedor pueden estar contenidos, junto a los componentes amina B1 y B2 obligatorios, así como del componente endurecedor B3 opcional, eventualmente uno o varios aditivos que son habituales para componentes endurecedores de este tipo. Ejemplos de aditivos habituales de este tipo son otros componentes amina como endurecedores, materiales de carga, aditivos de tixotropía, inductores de adherencia, modificadores de la resiliencia, aceleradores y otros aditivos.

Como aditivos tales como materiales de carga, aditivos de tixotropía, inductores de adherencia, modificadores de la resiliencia y otros aditivos se adecuan, en principio, todos los que pueden añadirse también al componente A que contiene la resina epoxídica. Por lo tanto, en la siguiente descripción y en los siguientes Ejemplos para estos aditivos se remite al componente A que contiene la resina epoxídica que son válidos de igual manera para estos aditivos en el componente endurecedor, en la medida en que no se indique expresamente lo contrario. Como acelerador a emplear en caso necesario puede utilizarse cualquiera que se utilice habitualmente en la técnica. Aceleradores de este tipo se pueden adquirir en el comercio.

Ejemplos de aceleradores que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epoxi son, p. ej., ácidos o compuestos hidrolizables para formar ácidos, p. ej., ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos antes mencionados; aminas terciarias tales como 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, bencildimetilamina, α-metilbencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminopropilamina, sales de aminas terciarias de este tipo, sales de amonio cuaternario tales como, p. ej., cloruro de benciltrimetilamonio, fenoles, en particular bisfenoles, resinas fenólicas y bases de Mannich tales como, p. ej., 2-(dimetilaminometil)fenol y 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol, fosfitos tales como, p. ej., di- y tri-fenilfosfitos, así compuestos que presentan grupos mercapto.

El componente endurecedor de acuerdo con la invención se adecua como componente endurecedor en un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B. El componente A del adhesivo epoxídico bicomponente comprende una o varias resinas epoxídicas. El componente A comprende, además, preferiblemente uno o varios modificadores de la resiliencia. El componente A puede contener, además, eventualmente otros aditivos tal como son habituales para aditivos de resina epoxídica.

Ejemplos de aditivos opcionales son materiales de carga, aditivos de tixotropía e inductores de adherencia, y otros aditivos.

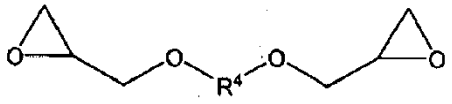
En una forma de realización preferida, el componente endurecedor presenta la siguiente composición:
10 a 20% en peso de polieteramina acíclica alifática B1),
15 a 40% en peso de poliamina B2),
0 a 20% en peso de compuesto amina B3), preferiblemente 5 a 20% en peso,
0 a 50% en peso de materiales de carga y/o aditivos de tixotropía, preferiblemente 5 a 50% en peso,
0 a 5% en peso de inductores de adherencia y/u otros aditivos y
0 a 5% en peso de aceleradores, preferiblemente 2 a 5% en peso.

El componente endurecedor preferido puede emplearse con cualquier componente A con contenido en resina epoxídica como adhesivo epoxi bicomponente. Preferiblemente, el componente endurecedor, en particular el componente endurecedor preferido con la composición precedentemente indicada, se emplea con un componente A que presenta los siguientes componentes
40 a 80% en peso de al menos una resina epoxídica,
5 a 40% en peso de al menos un modificador de la resiliencia,
0 a 50% en peso de materiales de carga y/o aditivos de tixotropía, preferiblemente 5 a 50% en peso y
0 a 5% en peso de inductores de adherencia y/u otros aditivos.

En lo que sigue se describen con mayor detalle los componentes y posibles aditivos. En la medida en que no se indique lo contrario, las explicaciones siguientes sirven tanto para el componente endurecedor como también para el componente A.

La resina epoxídica en el componente de resina epoxídica A presenta preferiblemente, por término medio, más de un grupo epóxido por molécula. La resina epoxídica es preferiblemente una resina líquida epoxídica o una resina sólida epoxídica. La expresión “resina sólida epoxídica” es muy bien conocida por el experto en epóxidos y se utiliza en contraposición a “resinas líquidas epoxídicas”. La temperatura de transición vítrea de resinas sólidas se encuentra por encima de la temperatura ambiente, es decir, se pueden desmenuzar para formar polvos vertibles a temperatura ambiente.

Resinas líquidas epoxídicas o resinas sólidas epoxídicas convenientes son, p. ej., los diglicidiléteres de la fórmula (I)



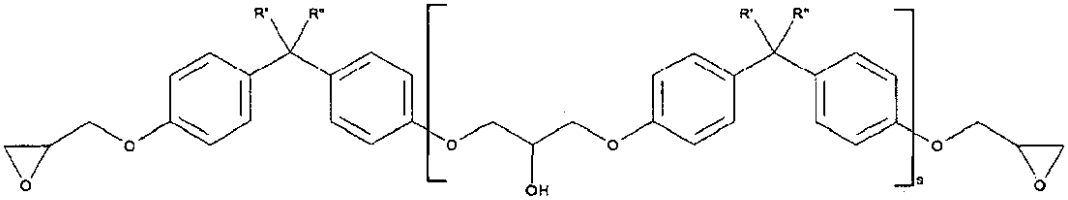
(I)

en donde R^4 representa un radical alifático bivalente o aromático de un solo núcleo o aromático de dos núcleos.

Ejemplos de diglicidiléteres de la fórmula (I) son
- diglicidiléteres de alcoholes C_2-C_{30} difuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta tales como, p. ej., etilenglicol-, butanodiol-, hexanodiol-, octanodiol-glicidiléter, ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter;
- diglicidiléteres de polieterpolioles difuncionales, de bajo a alto peso molecular tales como, p. ej., polietilenglicol-diglicidiléter, polipropilenglicol-diglicidiléter;
- diglicidiléteres de difenoles difuncionales y eventualmente trifenoles, entendiéndose por ello no sólo fenoles puros, sino eventualmente también fenoles sustituidos. El tipo de sustitución puede ser múltiple. En particular, por ello se entiende una sustitución directamente en el núcleo aromático al que está unido el grupo OH fenólico. Por fenoles se entienden, además, no sólo compuestos aromáticos de un solo núcleo, sino también compuestos aromáticos o heteroaromáticos de múltiples núcleos o condensados que presentan el grupo OH fenólico directamente en el compuesto aromático o bien compuesto heteroaromático. Como bisfenoles y eventualmente trifenoles son adecuados, por ejemplo, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bis-fenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (= bisfenol-S), naftorresorcina, dihidroxi-naftaleno, dihidroxiantraquinona, dihidroxi-bifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)-ftalida, 5,5-bis(4-hidrofenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenolftaleína, fluoresceína, 4,4’-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (= bis-fenol-M), 4,4’-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (= bis-fenol-P), 2,2’-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles, preparados mediante reacción de fenoles o cresoles con

diisopropilidenbenceno, fluoroglucina, ésteres del ácido gálico, novolacas de fenol o cresol con funcionalidad -OH de 2,0 a 3,5, así como todos los isómeros de los compuestos antes mencionados.

Resinas sólidas epoxídicas preferidas presentan la fórmula (II)



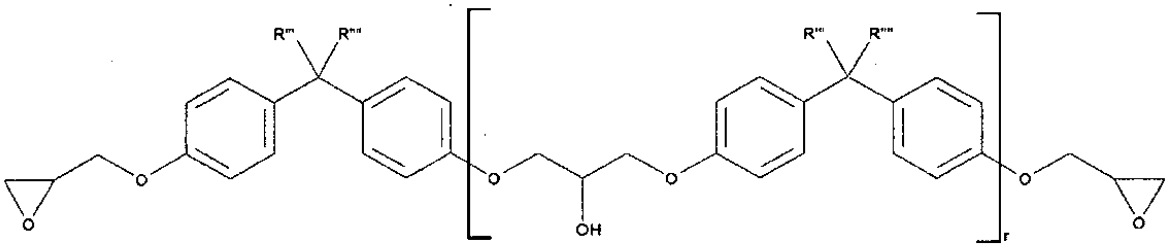
Fórmula (II)

En este caso, los sustituyentes R' y R", independientemente uno de otro, representan H o CH_3. Además, el índice s representa un valor de > 1,5, en particular de 2 a 12.

Resinas sólidas epoxídicas de este tipo se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo de Dow o Huntsman o Hexion.

Compuestos de la fórmula (II) con un índice s entre 1 y 1,5 se designan por el experto en la materia como resinas epoxídicas semisólidas. Para la presente invención, se consideran asimismo como resinas sólidas. Sin embargo, se prefieren resinas sólidas epoxídicas en el sentido estricto, es decir, en donde el índice s presenta un valor de > 1,5.

Resinas líquidas epoxídicas preferidas presentan la fórmula (III)

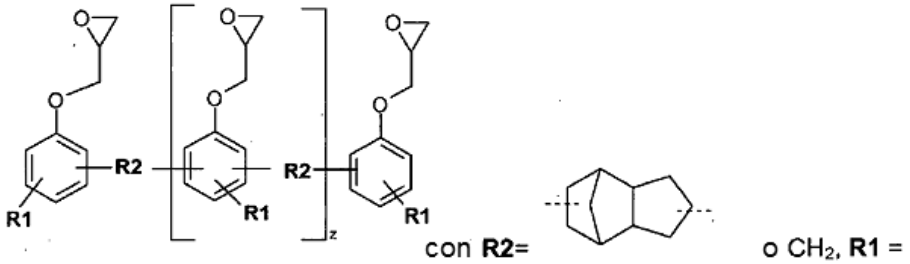


Fórmula (III)

En este caso, los sustituyentes R'" y R"", independientemente uno de otro, representan H o CH_3. Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferiblemente, r representa un valor menor que 0,2.

Se trata preferiblemente de diglicidiléteres de bisfenol-A (DGEBA), bisfenol-F así como de bisfenol-A/F. La denominación A/F se remite en este caso a una mezcla de acetona con formaldehido que se utiliza como precursor en su preparación. Resinas líquidas de este tipo se pueden adquirir, por ejemplo, como Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman) o D.E.R. ® 331 o D.E.R. ® 330 (Dow) o Epikote® 828 (Hexion).

Además adecuadas como resina epoxídica A son las denominadas novolacas. Éstas presentan, en particular, la siguiente fórmula:



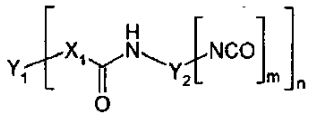
H o metilo y z = 0 a 7.

En particular, en este caso se trata de novolacas de fenol o cresol (R2 = CH_2). Resinas epoxídicas de este tipo se pueden adquirir en el comercio bajo los nombres comerciales EPN o ECN, así como Tactix®556 de Huntsman o bajo la serie de productos D.E.N.® de Dow Chemical.

En el componente A y, eventualmente, en el componente endurecedor B se pueden emplear uno o varios modificadores de la resiliencia. El empleo de este tipo de compuestos, que ya en pequeñas cantidades en una matriz de resina epoxídica pueden conducir a un aumento claro de la tenacidad de la matriz endurecida, es conocido por el experto en la materia. Pueden emplearse todos los modificadores de la resiliencia habituales solos o en mezcla. Ejemplos de modificadores de la resiliencia adecuados se recogen, p. ej., en el documento WO 2004/055092, WO 2005/007720 y WO 2011/107450 a los que se hace referencia con la presente.

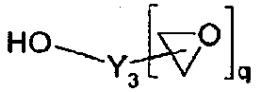
Preferiblemente, al menos un modificador de la resiliencia empleado se elige de
a) un caucho líquido que contiene un modificador de la resiliencia terminado en grupos epóxido, obtenible a partir de la reacción de un pre-polímero terminado en isocianato con una resina epoxídica que comprende un compuesto epóxido con contenido en un grupo hidroxi primario o secundario,
b) un polímero de núcleo-envuelta, preferiblemente a base de un núcleo de un polímero elástico de acrilato o butadieno y una envuelta a base de un polímero termoplástico rígido y/o
c) un caucho de núcleo-envuelta.

El caucho líquido a) empleado como modificador de la resiliencia se puede obtener preferiblemente mediante reacción de un pre-polímero terminado en isocianato de la fórmula (IV)



Fórmula (IV)

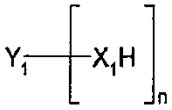
en donde X_1 = O, S o NH;
Y_1 representa un radical n-valente de un polímero reactivo después de separar grupos amino, tiol o hidroxilo en posición terminal;
Y_2 representa un radical divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de separar los grupos isocianato, o representa un radical trivalente de trímeros o biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de separar los grupos diisocianato;
m = 1 ó 2; y
n = 2, 3 ó 4; preferiblemente es 2 ó 3,
con al menos una resina epoxídica que comprende un compuesto epóxido con contenido en un grupo hidroxi primario o secundario de la fórmula (V)



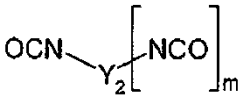
Fórmula (V)

en donde Y_3 representa un radical de un epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático con contenido en un grupo hidroxilo primario o secundario después de separar los grupos epóxido y el grupo hidroxilo primario o secundario; y
q = 1, 2 ó 3;
en presencia de al menos un compuesto elegido de anhídridos, cetonas o aldehídos como captador de glicol, en donde el pre-polímero terminado en isocianato de la fórmula (IV), la resina epoxídica y el captador de glicol se mezclan entre sí, o la resina epoxídica se hace reaccionar con el captador de glicol antes de que sea mezclado con el pre-polímero terminado en isocianato de la fórmula (IV).

El pre-polímero terminado en isocianato es preferiblemente un producto de reacción de uno o varios compuestos de la fórmula (VI) portadores de grupos X_1H y uno o varios poliisocianatos de la fórmula (VII), estando los sustituyentes e índices definidos de la misma manera que en la fórmula (IV).



(VI)



(VII)

Como compuestos de la fórmula (VI) portadores de grupos X_1H entran en consideración todos los empleados en el sector. Ejemplos de compuestos de la fórmula (VI) portadores de grupos X_1H son polieterpolioles, polibutadienpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, poliéteres terminados en NH y mezclas de los mismos. Como compuestos de la fórmula (VI) se prefieren particularmente α,ω-polialquilenglicoles con grupos alquileno C_2-C_6 o con grupos alquileno C_2-C_6 mixtos que terminan con grupos amino, tiol o hidroxilo, preferiblemente grupos hidroxilo. Particularmente preferidos son polieterpolioles tales como polioxietileno terminado en grupos hidroxilo, polioxibutileno y polioxipropileno, así como mezclas de éstos y polibutadieno terminado en grupos hidroxilo y poliéter terminado en amina.

En una forma de realización preferida, como compuesto de la fórmula (VI) se emplea una mezcla de al menos dos, preferiblemente dos o tres compuestos de la fórmula (VI), a saber al menos un polieterpoliol en combinación con al menos un caucho terminado en OH, encontrándose la relación ponderal de polieterpoliol a caucho terminado en OH en una relación ponderal de 7:3 a 2:8. Con ello, se pueden mejorar las propiedades mecánicas. Los polieterpolioles y los cauchos terminados en OH mencionados en lo que sigue se adecuan no sólo para la combinación, sino que también se pueden emplear eventualmente solos.

Polieterpolioles preferidos son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, particularmente preferidos son poli(óxidos de propileno) y politetrahidrofuranos. Polieterpolioles de este tipo se pueden adquirir en el comercio. Politetrahidrofuranos adquiribles en el comercio son, p. ej., los productos PolyTHF® de BASF tales como PolyTHF®2000, PolyTHF®2500 CO o PolyTHF®3000 CO. Poli(óxidos de propileno) adquiribles en el comercio son, p. ej., productos Caradol® de Shell tales como Caradol®2000 o Caradol®ED56, o productos Acclaim® de Bayer tales como Acclaim®-Polyol 2200, Acclaim®-Polyol 12200 o Acclaim®-Polyol 4200, Otros polieterpolioles posibles son Voranol®1010L, Voranol®EP1900 o Voranol®CP4755 de Dow.

El peso molecular medio de los polieterpolioles empleados puede variar. Los polieterpolioles poseen, p. ej., una media ponderal de peso molecular (Mw) en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 1000 a 3000 g/mol, y de manera particularmente preferida en el intervalo de 1.500 a 2.500 g/mol, en particular, aproximadamente 2000 g/mol.

En la medida en que no se indique lo contrario, en la presente solicitud la media ponderal del peso molecular se determina mediante el método GPC. Para ello, en función del polímero a determinar se utilizan diferentes columnas de separación: columnas: SDV 100, 1000, 10^4 Å, (0,8 x 30 cm, 5 µm); eluyente: THF; caudal: 1 mL/min; temperatura: 35ºC; calibración con respecto al patrón poli(1,4-butadieno): 831 - 1.060.000 g/mol; preparación de la muestra: Ca. 100 mg de muestra se disolvieron en 10 mL de THF y se filtraron con un filtro de membrana de PTFE de 0,45 µm.

La funcionalidad OH de los polieterpolioles empleados se encuentra preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2, p. ej., en el intervalo de 1,9 a 2,1. Eventualmente, se puede añadir por mezcladura un compuesto con una funcionalidad OH de 3 tal como, p. ej., trimetilolpropano butoxilado (p. ej., Simulsol® TOMB) al polieterpoliol, con el fin de aumentar la funcionalidad OH.

La funcionalidad OH puede medirse, p. ej., mediante titulación. La sustancia con contenido en grupos hidroxilo se hace reaccionar con un exceso de diisocianato y, después de la reacción, el exceso de isocianato se determina por titulación con ayuda de disolución de HCl 0,1 M y se calcula el índice de hidroxilo.

Pueden emplearse uno o varios cauchos terminados en OH, conduciendo el empleo de dos cauchos terminados en OH, en particular dos polibutadienos terminados en OH, a propiedades particularmente favorables. Por cauchos terminados en OH se entienden en este caso, p. ej. y preferiblemente polibutadienos terminados en hidroxilo y polioles basados en aceite de ricino, siendo particularmente preferidos los polibutadienos terminados en hidroxilo. El aceite de ricino es un triglicérido, cuya funcionalidad OH se basa en el grupo hidroxi del ácido ricinoleico y, por lo tanto, representa un poliol. El aceite de ricino es un producto natural que se puede obtener en diferentes calidades, p. ej., en una calidad estándar, como producto deshidratado o con un índice de acidez muy bajo. También se pueden obtener productos del aceite de ricino derivatizados, p. ej. aceite de ricino polimerizado por oxidación y aceite de ricino parcialmente deshidratado, con lo cual se puede ajustar, p. ej., una funcionalidad OH más baja. Polioles basados en aceite de ricino comprenden aceite de ricino en las distintas calidades y derivados de aceite de ricino.

Polibutadienos terminados en hidroxilo adquiribles en el comercio son, p. ej., los productos Poly bd® y Krasol® de Cray Valley tales como Krasol® LBH-P 2000 o Poly bd® R45V. Polioles basados en aceite de ricino son, p. ej., los productos Albodur® de Alberdingk Boley tales como Albodur® 901, o los productos Polycine® de Baker Castor Oil Company, tal como Polycine®-GR80.

Los cauchos terminados en hidroxilo empleados presentan preferiblemente una media ponderal del peso molecular (Mw) menor que 15.000 g/mol y preferiblemente menor que 4.000 g/mol.

La funcionalidad OH de los cauchos terminados en hidroxilo empleados se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,7 a 2,2 para tipos preparados de forma aniónica o de 2,2 a 2,8 para tipos preparados en los radicales. Se prefiere que el caucho terminado en hidroxilo, en particular un butadieno terminado en hidroxilo, se utilice con una funcionalidad OH menor que o igual a 2.

Si se utiliza una mezcla de polieterpoliol a caucho terminado en hidroxilo, la relación ponderal de polieterpoliol a caucho terminado en hidroxilo está preferiblemente en el intervalo de 7:3 a 2:8, preferiblemente de 7:3 a 4:6 y de manera particularmente preferida de 7:3 a 5:5. De este modo, pueden mejorarse las propiedades mecánicas del adhesivo endurecido, en particular la resistencia al pelado por impacto a -30ºC.

Poliisocianatos de la fórmula (VII) adecuados son diisociantos o triisocianatos. Diisocianatos adecuados son diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, en particular productos usuales en el comercio tales como diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de tolidina (TODI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), 2,5- ó 2,6-bis-(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de diciclohexilmetilo (H_{12}MDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI), etc., así como sus dímeros. Se prefieren HDI, IPDI, MDI o TDI.

La resina epoxídica, que comprende un compuesto epóxido de fórmula (V) que contiene un grupo hidroxi primario o secundario, para la reacción con el pre-polímero terminado en isocianato, puede ser una resina epoxídica o una mezcla a base de dos o más resinas epoxídicas. La resina epoxídica es preferiblemente una resina epoxídica líquida, En el caso de la resina epoxídica o bien de la resina epoxídica líquida se puede tratar de un producto de resina epoxídica adquirible en el comercio. Se pueden utilizar, en particular, las resinas epoxídicas que ya se describieron anteriormente como resinas epoxídicas para su empleo en el componente A, en la medida de que éstas contengan un compuesto epóxido de la fórmula (V). Sin embargo, este es el caso por norma general. Por lo tanto, se remite a los ejemplos arriba mencionados para resinas epoxídicas.

Las resinas epoxídicas se obtienen, a saber, habitualmente, a partir de la reacción de un compuesto epóxido tal como, p. ej., epiclorhidrina, con un alcohol multifuncional, es decir, un diol, triol o poliol. En función de la realización de la reacción, en la reacción de alcoholes polifuncionales con un compuesto epóxido tal como, p. ej., epiclorhidrina, se forman como productos secundarios también los correspondientes compuestos de hidroxi-epóxido en diferentes concentraciones. Por norma general, en el caso de las resinas epoxídicas se trata de la mezcla de productos obtenida en la reacción de glicidilación de polioles a partir de poliol que ha reaccionado total y parcialmente para formar el glicidiléter. Ejemplos de epóxidos con contenido en hidroxilo de este tipo en resinas epoxídicas son trimetilolpropandiglicidiléter como mezcla contenida en trimetilolpropantriglicidiléter, gliceroldiglicidiléter como mezcla contenida en gliceroltriglicidiléter, pentaeritritatriglicidiléter como mezcla contenida en pentaeritritatetraglicidiléter.

Particularmente preferidas son las resinas epoxídicas ya precedentemente descritas a base de diglicidiléter de bisfenol A (BADGE), bisfenol F o bisfenol A/F conforme a las fórmulas (II) o (III).

La reacción del pre-polímero del isocianato de la fórmula (IV) y de la resina epoxídica, que comprende un compuesto epóxido de la fórmula (V) que contiene un grupo hidroxi primario o secundario se lleva a cabo preferiblemente en presencia de al menos un anhídrido, cetona o aldehído como captador de glicol, siendo preferidos los anhídridos. Anhídridos preferidos son anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido ftálico y derivados de los mismos, en particular anhídrido del ácido metilftálico. El anhídrido comprende preferiblemente el anillo de anhídrido de ácido succínico o el anillo del anhídrido de ácido maleico como elemento estructural. Ejemplos de cetonas y aldehídos son formaldehido, acetona, ciclopentanona y benzaldehído.

En una forma de realización, este modificador de la resiliencia (SM) adicional es un caucho líquido (SM1), que es un copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en carboxilo o epóxido o un derivado del mismo. Cauchos líquidos de este tipo se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, bajo los nombres Hypro® (antes Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Emerald Performance Materials LLC. Como derivados son adecuados, en particular, pre-polímeros modificados con elastómeros que presentan grupos epóxido tal como se comercializan bajo la línea de productos Polydis®, preferiblemente de la línea de productos Polydis® 36.., de la razón social Struktol® (Grupo Schill + Seilacher, Alemania) o bajo la línea de productos Albipox® (Evonik Hanse GmbH, Alemania). En otra forma de realización, el modificador de la resiliencia (SM) es un caucho líquido de poliacrilato (SM1) que es totalmente miscible con resinas epoxídicas líquidas y que se disocia en microgotitas durante el endurecimiento de la matriz de resina epoxídica. Cauchos líquidos de poliacrilato de este tipo se pueden adquirir, por ejemplo, bajo la denominación 20208-XPA de Rohm und Haas.

Otro ejemplo de un modificador de la resiliencia empleado preferiblemente son uno o varios polímeros de núcleo-envuelta, en particular partículas de polímero de núcleo-envuelta. Los polímeros de núcleo-envuelta se componen de un polímero del núcleo elástico y de un polímero de la envuelta rígido. Polímeros de núcleo-envuelta particularmente adecuados se componen de un núcleo a base de un polímero de acrilato o butadieno elástico, al cual rodea una envuelta de un polímero termoplástico rígido. Esta estructura de núcleo-envuelta se forma espontáneamente mediante la disociación o bien auto-organización de un copolímero de bloque o viene predeterminada por la realización de la polimerización como látex o polimerización en suspensión con subsiguiente injerto.

Polímeros de núcleo-envuelta son los denominados polímeros MBS que se pueden adquirir en el comercio bajo los nombres comerciales Clearstrength® de Atofina, Paraloid® de Rohm und Haas o F-351® de Zeon. Particularmente preferidas son partículas de polímero de núcleo-envuelta que ya se presentan como látex de polímero secado. Ejemplos de ello son GENIOPERL® M23A de Wacker con núcleo de polisiloxano y envuelta de acrilato, partículas de caucho reticuladas por radiación de la serie NEP, producidas por Eliokern o Nanoprene® de Lanxess o Paraloid® EXL de Rohm und Haas. Otros ejemplos equiparables para polímeros de núcleo-envuelta se ofrecen bajo el nombre Albidur® de Nanoresins AG, Alemania.

Otro ejemplo de un modificador de la resiliencia empleado preferiblemente son uno o más cauchos de núcleo-envuelta, en particular partículas de caucho de núcleo-envuelta. Éstas se describen, p. ej., en el documento EP 1 632 533 A1. Las partículas de caucho de núcleo-envuelta contienen un núcleo de caucho reticulado, en la mayoría de los casos un copolímero reticulado de butadieno, y una envuelta que es preferiblemente un copolímero a base de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y eventualmente acrilonitrilo. El caucho de núcleo-envuelta está dispersado preferiblemente en un polímero o en una resina epoxídica.

Cauchos de núcleo-envuelta preferidos comprenden los productos comercializados por Kaneka Corporation bajo la denominación Kaneka Kane Ace, p. ej., dispersiones de caucho de núcleo-envuelta Kaneka Kane Ace®MX 156 y Kaneka Kane Ace®MX 120. Los productos contienen las partículas de caucho de núcleo-envuelta pre-dispersadas en una resina epoxídica, habitualmente en una concentración de aproximadamente 25%. Cuando se utilizan dispersiones como ésta, la resina epoxídica que está contenida en estos productos constituye la totalidad o una parte del componente de resina epoxídica del adhesivo de la invención.

Eventualmente, pueden emplearse uno o varios materiales de carga. Como materiales de carga para el componente A o el componente endurecedor pueden utilizarse todos los habituales, empleados en este sector. Ejemplos son mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molido), dolomita, cuarzo, ácidos silícicos (pirógenos o precipitados), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, esferas huecas de material cerámico, esferas huecas de vidrio, esferas huecas orgánicas, esferas de vidrio, pigmentos de color. Como material de carga se quieren dar a entender tanto las

formas orgánicamente revestidas como también las adquiridas comercialmente sin revestir y conocidas por el experto en la materia.

Eventualmente, pueden emplearse uno o varios aditivos de tixotropía o bien modificadores de la reología. Como aditivos de tixotropía para el componente A o el componente endurecedor pueden utilizarse todos los empleados habitualmente en este sector. Ejemplos son, p. ej., silicatos estratificados tales como bentonita, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirógenos, éteres de celulosa y polioxietilenos modificados de forma hidrófoba.

Eventualmente, pueden emplearse uno o varios inductores de la adherencia. Como inductores de la adherencia para el componente A o el componente endurecedor pueden utilizarse todos los empleados habitualmente en este sector. Ejemplos son organoalcoxisilanos tales como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)-propil]etilendiamina, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano o los correspondientes organosilanos con grupos etoxi o grupos (poli)éteroxi en lugar de grupos metoxi.

Eventualmente, también pueden estar contenidos otros aditivos como sustancias aditivas en el componente A o en el componente B. Estos se agregan a los aditivos adicionales en relación con las relaciones en peso arriba indicadas. Son ejemplos

- disolventes, coadyuvantes formadores de película o extendedores tales como tolueno, xileno, metiletilcetona, 2-etoxietanol, acetato de 2-etoxietilo, alcohol bencílico, etilenglicol, dietilenglicolbutiléter, dipropilenglicolbutiléter, etilenglicolbutiléter, etilenglicolfeniléter, N-metilpirrolidona, propilenglicolbutiléter, propilenglicolfeniléter, difenilmetano, diisopropilnaftaleno, fracciones del petróleo tales como, por ejemplo, los tipos Solvesso (de Exxon), resinas hidrocarbonadas aromáticas, en particular de los tipos con contenido en grupos fenol, sebacatos, ftalatos, ésteres del ácido fosfórico y sulfónico orgánicos y sulfonamidas; y
- diluyentes reactivos, p. ej., diluyentes reactivos epóxidos, aceite de soja epoxidado o aceite de linaza, compuestos que presentan grupos acetoacetato, en particular polioles acetoacetilados, butirolactona, así como, además, isocianatos y siliconas que presentan grupos reactivos,
- estabilizadores frente a la oxidación, calor, luz y radiación UV,
- sustancias ignífugas,
- sustancias tensioactivas tales como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes de igualación, agentes de ventilación o antiespumantes, y
- biocidas tales como, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias inhibidoras del desarrollo de hongos.

El componente B se utiliza ventajosamente como componente endurecedor en un adhesivo epoxi bicomponente. El adhesivo epoxi bicomponente puede utilizarse para el pegado de sustratos. Para ello, el componente A y el componente endurecedor B se mezclan de manera habitual y luego se aplican sobre uno o ambos de los sustratos a pegar.

Después, se añaden las partes a pegar, tras lo cual endurece el adhesivo. En este caso, se ha de tener en cuenta que la adición de las partes tiene lugar dentro del denominado tiempo del horno, con el fin de garantizar que las dos partes de unión sean pegadas entre sí de manera fiable. El endurecimiento de la composición de resina epoxídica puede tener lugar a las temperaturas habituales, p. ej., una temperatura de 100ºC o menor, preferiblemente de 60 - 85ºC.

Los sustratos a pegar pueden ser iguales o diferentes. Sustratos adecuados son, por ejemplo, sustratos inorgánicos tales como vidrio, cerámica vítrea, hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso, y piedras naturales tales como granito o mármol; metales o aleaciones tales como aluminio, acero, metales no férreos, metales zincados; sustratos orgánicos tales como madera, materiales sintéticos tales como PVC, policarbonatos, PMMA, poliésteres, resinas epoxídicas, material sintético reforzado con fibras de vidrio (GFK), material sintético reforzado con fibras de carbono (CFK); sustratos estratificados tales como metales o aleaciones revestidas con polvo; así como pinturas y barnices, en particular barnices protectores para automóviles. De manera particularmente preferida, el adhesivo epoxi bicomponente sirve para el pegado de superficies de metal, material sintético o material compuesto de fibras.

El adhesivo epoxi bicomponente se adecua, en particular, para la reparación o el pegado de piezas de vehículos, en particular piezas de automóviles, piezas constructivas metálicas, materiales sintéticos o aspas de molinos de viento.

Ejemplos de vehículos son automóviles, camiones, autobuses, vehículos sobre carriles, aviones y barcos. Los pegamientos en la construcción de vehículos son, por ejemplo, el pegado de piezas tales como revestimientos de material sintético, molduras salientes, pestañas, parachoques, cabinas del conductor u otras piezas de ensamblaje a

la carrocería pintada de un vehículo o el pegado de lunas en la carrocería. En una forma de realización preferida, el adhesivo epoxi bicomponente se utiliza como adhesivo de reparación bicomponente en la construcción de vehículos, en particular para automóviles.

Ejemplos

En lo que sigue se recogen ejemplos que continúan explicando la invención, pero que no deben limitar de modo alguno el alcance de la invención. En la medida en que no se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes se refieren al peso.

Materias primas utilizadas	Descripción	
Epikote® 828LVEL	Resina epoxídica de bisfenol-A estándar	Hexion
HDK 18	Ácido silícico pirógeno	Wacker
Toughener	Caucho líquido reactivo que contiene modificador de la resiliencia terminado en grupos epóxido a base de un pre-polímero terminado en isocianato y una resina epoxídica	Sika
Ancamine®1922A	4,7,10-trioxatridecan-1,13-di-amina	Air Products
Jeffamine®RFD-270	Propoxilato cicloalifático terminado en amina	Huntsman
Aradur®3460	Fenalcamina	Huntsman
A-187	Epoxisilano	Crompton
ATBN® 1300x16	Caucho terminado en amina	Emerald Performance Materials
Jeffamine®THF-170	Poli(tetra-metileneterglicol) terminado en amina	Huntsman
Jeffamine®THF-100	Copolímero de poli(tetra-metileneterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina	Huntsman
Accelerator®2950	Acelerador	Huntsman

Los componentes se mezclaron entre sí de manera habitual en las cantidades que se recogen en las Tablas siguientes con el fin de obtener el componente A y el componente endurecedor B. Para el examen de las propiedades, los dos componentes se mezclaron en una relación equivalente 1:1 de masa equivalente de NH a masa equivalente de epóxido y se endurecieron. Los adhesivos epoxi producidos se valoraron según los ensayos siguientes. Los resultados están recogidos asimismo en las siguientes Tablas.

Resistencia al cizallamiento con tracción (ZSF) (norma DIN EN 1465)

Las probetas se fabricaron a partir de las composiciones descritas con acero H420 zincado electrolíticamente (eloZn) con las dimensiones 100 x 25 x 1,5 mm, en este caso la superficie adhesiva ascendió a 25 x 10 mm con un grosor de capa de 0,3 mm. El endurecimiento se realizó durante 4 h a TA + 30 min a 85ºC. La velocidad de tracción ascendió a 10 mm/min.

Resistencia al pelado por impacto (I-Peel) (norma ISO 11343)

Las probetas se fabricaron a partir de las composiciones descritas con acero DC04 zincado electrolíticamente (eloZn) con las dimensiones 90 x 20 x 0,8 mm, en este caso la superficie adhesiva ascendió a 20 x 30 mm con un grosor de capa de 0,3 mm. El endurecimiento se realizó durante 7 d a TA o durante 4 h a TA + 30 min a 85ºC. La medición de la resistencia al pelado por impacto tuvo lugar en cada caso a temperatura ambiente y a menos 30ºC. La velocidad del impacto ascendió a 2 m/s. Como resistencia al pelado por impacto en N/mm se indica la superficie bajo la curva de medición (de 25% a 90%, conforme a la norma ISO 11343).

Módulo E (norma DIN EN ISO 527)

Una muestra de la composición se prensó entre dos papeles de Teflon a un espesor de capa de 2 mm. A continuación, la composición se endureció durante 4 h a TA + 30 min a 85ºC. Los papeles de Teflon se retiraron y las probetas se troquelaron en estado caliente según la norma DIN. Las probetas se midieron después de almacenamiento de 1 día bajo condiciones normales con una velocidad de tracción de 2 mm/min. El módulo E se determinó conforme a la norma DIN EN ISO 527.

Componente A- A1

Materia prima	A1
A Toughener	30
B Resina epoxídica Epikote®828 LVEL	65
C Material de carga HDK 18	5

Componentes B- B1 a B6

Materia prima	B1	B2	B3	B4	B5	B6
B1 Amina Ancamine®R1922	63	47,5	32	63	47,5	32
B2 Amina Jeffamine®RFD-270	32	47,5	63			
B2 Amina Aradur®3460				32	47,5	63
C Material de carga HDK 18	5	5	5	5	5	5

Resultados

Examen	A1+B1	A1+B2	A1+B3	A1+B4	A1+B5	A1+B6
Módulo E[1]	1130	1050	1030	930	1070	990
ZSF[1]	24	21	24	21	21	22
I-Peel[1] a 23°C	18	24	30	11	9	5
I-Peel[1] -30°C	26	24	24	13	2	1
I-Peel[2] a 23°C	26	28	33	18	9	11

[1]Endurecimiento durante 4h a TA + 30min a 85°C [2]Endurecimiento durante 7d a TA

Componente A- A2

Materia Prima	A2
A Toughener	23
B Resina epoxídica Epikote®R828 LVEL	70
C Material de carga HDK 18	5
D Aditivos A-187	2

Componentes B- B7 a B9

Materia prima	B7	B8	B9
B1 Amina Ancamine®1922	12	12	12
B2 Amina Jeffamine®RFD-270	22	22	22
B3 Amina ATBN®1300x16	15		
B3 Amina Jeffamine®THF-100		15	
B3 Amina Jeffamine®THF-170			15
D Accelerator®2950	5	5	5
E Material de carga HDK 18	46	46	46

Resultados

Examen	A2+B7	A2+B8	A2+B9
Módulo E[1]	1100	1000	1200
ZSF[1]	32	30	30
I-Peel[1] a 23°C	31	34	29
I-Peel[1] -30°C	17	7	15
I-Peel[2] a 23°C	39	39	37

[1]Endurecimiento durante 4h a TA + 30min a 85°C [2]Endurecimiento durante 7d a TA

REIVINDICACIONES

1. Componente endurecedor para un adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B, comprendiendo el componente endurecedor
B1) al menos una polieteramina acíclica alifática con al menos 2 grupos amino y
B2) al menos una poliamina elegida de una fenalcamina o una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cícloalifático,
así como, eventualmente,
B3) al menos un compuesto amina elegido de un caucho terminado en amina, un poli(tetrametilenéterglicol) terminado en amina y un copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina.

2. Componente endurecedor según la reivindicación 1, caracterizado por que la polieteramina acíclica alifática se elige de 4,7-dioxaoctan-1,10-diamina, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas.

3. Componente endurecedor según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que el al menos un segmento alcoxilato acíclico es uno o varios grupos etoxilato, uno o varios grupos propoxilato o una mezcla de grupos etoxilato y propoxilato, siendo preferido propoxilato.

4. Componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación ponderal del componente amina B1 al componente amina B2 en el componente endurecedor B se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:3, preferiblemente de 2:1 a 1:2.

5. Componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el componente endurecedor, uno o varios de los componentes amina B1), B2) y eventualmente B3) se presentan en forma de un aducto con una resina epoxídica.

6. Componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en el componente endurecedor B están contenidos,
10 a 20% en peso de polieteramina acíclica alifática B1),
15 a 40% en peso de poliamina B2),
0 a 20% en peso de compuesto amina B3), preferiblemente 5 a 20% en peso,
0 a 50% en peso de materiales de carga y/o aditivos de tixotropía, preferiblemente 5 a 50% en peso,
0 a 5% en peso de inductores de adherencia y/u otros aditivos y
0 a 5% en peso de aceleradores, preferiblemente 2 a 5% en peso.

7. Componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el al menos un segmento es un grupo cicloalifático en la cadena principal de la polieteramina alifática B2).

8. Componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la polieteramina alifática (componente B2) es un etoxilato cicloalifático terminado en amina o un propoxilato terminado en amina.

9. Adhesivo epoxi bicomponente a base de un componente A que comprende una resina epoxídica y un componente endurecedor B, siendo el componente endurecedor un componente endurecedor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Adhesivo epoxi bicomponente según la reivindicación 9, caracterizado por que el componente A comprende, además, al menos un modificador de la resiliencia.

11. Adhesivo epoxi bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que en el componente A están contenidos
40 a 80% en peso de al menos una resina epoxídica,
10 a 40% en peso de al menos un modificador de la resiliencia,
0 a 50% en peso de materiales de carga y/o aditivos de tixotropía, preferiblemente 5 a 50% en peso y
0 a 5% en peso de inductores de adherencia y/u otros aditivos.

12. Adhesivo epoxi bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la resina epoxídica comprende un bisfenol A-diglicidiléter, un bisfenol F-diglicidiléter, un bisfenol A/F-diglicidiléter, una resina epoxídica novolaca o mezclas de los mismos.

13. Adhesivo epoxi bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que al menos un modificador de la resiliencia se elige de

a) un caucho líquido que contiene un modificador de la resiliencia terminado en grupos epóxido, obtenible a partir de la reacción de un pre-polímero terminado en isocianato con una resina epoxídica que comprende un compuesto epóxido con contenido en un grupo hidroxi primario o secundario,

b) un polímero de núcleo-envuelta, preferiblemente a base de un núcleo de un polímero elástico de acrilato o butadieno y una envuelta a base de un polímero termoplástico rígido y/o

c) un caucho de núcleo-envuelta.

14. Uso de un componente B como componente endurecedor en un adhesivo epoxi bicomponente, comprendiendo el componente B

B1) al menos una polieteramina acíclica alifática con al menos 2 grupos amino y

B2) al menos una poliamina elegida de una fenalcamina o una polieteramina alifática que contiene al menos un segmento alcoxilato acíclico y al menos un segmento cícloalifático,

así como, eventualmente,

B3) al menos un compuesto amina elegido de un caucho terminado en amina, un poli(tetrametilenéterglicol) terminado en amina y un copolímero de poli(tetrametilenéterglicol)-poli(propilenglicol) terminado en amina.

15. Uso de un componente B como componente endurecedor en un adhesivo epoxi bicomponente según la reivindicación 14, caracterizado por que el componente endurecedor se define según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.