

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 393**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/66 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2012 PCT/EP2012/066311**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13026865**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012 E 12761710 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2748245**

54 Título: **Indicador para el curado de adhesivos epoxi de dos componentes**

30 Prioridad:

24.08.2011 EP 11425225

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

27.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZAFFARONI, GIORGIO;
TALAMINI, ANTONELLO y
NOSEDA, MONICA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 634 393 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

Indicador para el curado de adhesivos epoxi de dos componentes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un adhesivo de dos componentes basado en un sistema de resina epoxi específico. El sistema de resina epoxi según la presente invención hace posible permitir al usuario monitorizar el progreso del curado de los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío por medio de un cambio de color durante la aplicación.

Estado de la técnica

Los sistemas de resina basados en epoxi han sido usados satisfactoriamente durante algún tiempo como adhesivos o compuestos de reparación para consumidores, aficionados y artesanos, y en la industria de la aviación, automotriz o eléctrica, como adhesivos o sellantes o para el recubrimiento de superficies, o como sistemas de resina con varios materiales diferentes para la fabricación de materiales compuestos. Formulaciones endurecibles que contienen mezclas de epoxi/endurecedor son adecuadas en particular como adhesivos estructurales.

Como los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío no cambian sus características visuales durante la polimerización, no es fácil determinar cuándo se han curado lo suficiente para permitir su uso. Por ejemplo, puede comprobarse la dureza del adhesivo con el fin de demostrar si el adhesivo está completamente curado, pero la sensibilidad de esta prueba es pobre.

El documento WO 01/46290 A1 describe una composición de adhesivo epoxi curable de una parte estable a temperatura ambiente, que se cura térmicamente, que comprende una resina epoxi, un sistema curativo latente, que comprende un primer curativo, en particular dicianidamida, y un segundo curativo latente de resina epoxi, y un material polimérico termoplástico en partículas. Dicho segundo curativo latente comprende un acelerador latente, que es un compuesto de imidazolato metálico. A partir de los ejemplos en el documento WO 01/46290 A1 puede observarse que a temperaturas $\geq 100^\circ\text{C}$ la composición endureció y presentó un ligero cambio de color, resultante de la reacción del imidazolato metálico con dicianidamida. Pero el adhesivo epoxi de dos componentes de curado en frío no se menciona en este documento.

Era, por tanto, un objetivo de la presente invención desarrollar una posibilidad de monitorizar el progreso del curado de adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío que fueran capaces de determinar cuándo se han curado lo suficiente para permitir su uso.

Sumario de la invención

Este problema se resolvió por el objeto de la presente invención, que es un adhesivo epoxi de dos componentes de curado en frío, que comprende

(a) un componente de resina epoxi y

(b) un componente de agente de curado, que comprende un agente de curado de mercaptano,

en el que el componente de resina epoxi comprende un indicador de cambio de color.

Los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío son en sí conocidos; endurecen después de la mezcla preferentemente a temperatura ambiente, por ejemplo en un intervalo de temperatura de 15°C a 25°C .

El adhesivo según la presente invención permite al usuario monitorizar el progreso del curado de adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío por medio de un cambio de color durante la aplicación. Así, el usuario es capaz de determinar cuándo los adhesivos se han curado lo suficiente para permitir su uso.

El cambio en el color proporciona una forma fácil de reconocer cuándo el material mezclado consigue las propiedades mecánicas finales y la pieza unida puede ser cortada bajo estrés mecánico, por ejemplo.

El cambio en el color también indica cuándo el material ha alcanzado el tiempo de trabajo máximo después del cual ya no es posible una reposición de la pieza unida. No se afectan las propiedades físicas o mecánicas del material final.

Descripción detallada de la invención

El componente de agente de curado de la presente invención comprende al menos un indicador de cambio de color.

El indicador de cambio de color es operable para cambiar al menos parcialmente el color durante el progreso del curado de los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío.

5 En una realización preferida, el indicador de cambio de color cambia el adhesivo epoxi de un primer color a un segundo color durante el curado.

En otra realización preferida, el indicador de cambio de color cambia el adhesivo epoxi de incoloro o blanco a coloreado.

10 En otra realización preferida, el indicador de cambio de color cambia el adhesivo epoxi de un primer tono de un color a un tono diferente del mismo color.

15 El cambio de color del adhesivo epoxi durante el curado, según realizaciones de la presente invención, depende de la identidad del indicador de cambio de color seleccionado. En una realización preferida, el indicador de cambio de color comprende un colorante inorgánico u orgánico, preferentemente que incluye compuestos azoicos o colorantes azoicos, especialmente seleccionados de Solvent Red 26 {1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]-fenil]azo]-2-naftol}, Solvent Red 164 {1-[[4-[fenilazo]-fenil]azo]-2-naftol}, o combinaciones de los mismos. El uso de tales colorantes, especialmente el uso de Solvent Red 26 o Solvent Red 164, permite una clara identificación del final del proceso de curado a medida que muestra un cambio de un primer color a un segundo color durante el curado, por ejemplo de 20 RAL 4003 (Heather violet) para el producto recién mezclado a RAL 4005 (Blue lilac). RAL es un sistema de correspondencia de colores normalizado usado en Europa y bien conocido para el experto en la materia.

25 El uso de Solvent Red 26 o Solvent 164 Solvent Red 26 es muy beneficioso, debido a que su uso principal es un colorante de combustible estándar en los Estados Unidos de América para distinguir aceites de calefacción de combustibles diésel automotrices. Así, estos colorantes se usan en grandes cantidades y, por tanto, son económicamente asequibles.

30 En otra realización preferida, el indicador de cambio de color comprende un indicador de cambio de color, que demuestra una dependencia de pH, especialmente seleccionado de violeta de metilo, amarillo de eosina, verde de malaquita, azul de timol, amarillo de metilo, azul de bromofenol, rojo congo, naranja de metilo, verde de bromocresol, rojo de metilo, tornasol, púrpura de bromocresol, rojo de bromofenol, azul de bromotimol, rojo de fenol, rojo neutro, naftoltaleína, rojo de cresol, fenoltaleína, timoltaleína, azul álcali, amarillo de alizarina R, carmín de índigo, combinaciones de los mismos. Un indicador de cambio de color altamente preferido, que demuestra una 35 dependencia de pH, es fenoltaleína. La fenoltaleína cambia el color del adhesivo epoxi de incoloro a coloreado, en particular fucsia, y por tanto indica inequívocamente el fin del proceso de curado.

40 Los inventores creen que, cuando el grupo epoxi reacciona con el mercaptano, la acidez del adhesivo se reduce y un indicador de cambio de color, que demuestra una dependencia de pH, cambia de una estructura protonada a no protonada. Entonces resulta un cambio de color.

45 Ese efecto de cambio de color puede intensificarse añadiendo amina terciaria, como N,N-dimetilbencilamina, por ejemplo. La amina terciaria más preferida según la presente invención es tris(dimetilaminometil)fenol. También es posible usar otras aminas, como aminas secundarias, dietilentiamina, por ejemplo. Pero las aminas terciarias, especialmente el tris(dimetilaminometil)fenol, funcionan satisfactoriamente.

Así, según otra realización preferida de la presente invención, el componente de agente de curado (b) comprende tris(dimetilaminometil)fenol.

50 Según otra realización preferida de la presente invención, el indicador de cambio de color está presente en un intervalo del 0,05 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,15 al 1,5 % en peso, basado en el peso total del componente de resina epoxi (a).

55 El componente de resina epoxi de la presente invención puede incluir cualquier resina epoxi común. Resinas de epóxido adecuadas para el componente (a) incluyen preferentemente poliepóxidos que tienen al menos 2 grupos 1,2-epoxi por molécula. El equivalente de epóxido de estos poliepóxidos puede variar preferentemente entre 150 y 4000. Los poliepóxidos pueden en principio ser compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidil éteres que se preparan haciendo reaccionar epiclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de álcali. Polifenoles adecuados para este fin incluyen, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol F (bis(4-hidroxi-fenil)metano), 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-etano, 1,5-hidroxinaftaleno. Asimismo, son adecuados diglicidil éteres de resorcinol etoxilado (DGER), por ejemplo, de Indspec Chemical Corporation. Poliepóxidos adecuados adicionales en principio son los poliglicidil éteres de polialcoholes o diaminas. Estos poliglicidil éteres se derivan de polialcoholes tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 65 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

Poliepóxidos adecuados adicionales son ésteres poliglicídlicos de ácidos policarboxílicos, siendo ejemplos los productos de reacción de glicidol o epíclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dímero.

- 5 Epóxidos adecuados adicionales se derivan de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefinicamente insaturados o de aceites y grasas naturales.

Se da preferencia muy particular a las resinas de epóxido que se derivan haciendo reaccionar bisfenol A o bisfenol F y epíclorhidrina. En este caso puede ser ventajoso usar mezclas de resinas de epóxido líquidas y sólidas, estando
10 las resinas de epóxido líquidas preferentemente basadas en bisfenol A y teniendo un peso molecular suficientemente bajo. Las resinas de epóxido que son líquidas a temperatura ambiente generalmente tienen un peso equivalente de epóxido de 150 a aproximadamente 220; se da preferencia particular a un intervalo de peso equivalente de epoxi de 182 a 192.

15 El componente de resina epoxi (a) puede comprender además otra resina de epóxido modificada que proporciona al enlace curado resistencia al impacto mejorada y propiedades a baja temperatura. Las resinas de epóxido modificadas de este tipo son en sí conocidas y comprenden productos de reacción de resinas de epóxido que tienen una funcionalidad de epoxi superior a 1 con cauchos carboxifuncionales, ácidos grasos dímeros o polímeros de
20 núcleo/envuelta cuyos núcleos tienen temperaturas de transición vítrea de por debajo de -30 °C. La resina de epóxido en este caso se emplea preferentemente en un exceso estequiométrico y produce un producto de reacción epoxifuncional. El exceso de resina de epóxido puede estar más allá del exceso estequiométrico. La funcionalidad de epoxi superior a 1 para la resina de epóxido significa en este caso que los compuestos contienen más de 1, preferentemente al menos 2, grupos 1,2-epoxi por molécula. Para estas resinas de epóxido modificadas se prefiere usar poliepóxidos con un equivalente de epóxido de entre 150 y 4000. De la misma forma que con los modificadores
25 carboxifuncionales anteriormente mencionados, las resinas de epóxido modificadas que pueden usarse pueden obtenerse haciendo reaccionar resinas de epóxido de bajo peso molecular que tienen una funcionalidad de epoxi superior a 1 con poliéteres terminados con amino, alquil-, aril- o alquilarilaminas con una funcionalidad de dos o más, asimismo en un exceso estequiométrico. Ejemplos de resinas modificadas de este tipo son los aductos, en sí conocidos, de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados con carboxilo (CTBN) y resinas de epóxido líquidas
30 basadas en el diglicidil éter de bisfenol A. Adicionalmente también es posible emplear los productos de reacción de polialquilenglicoles terminados con amino (Jeffamines) con un exceso de poliepóxidos líquidos. Los últimos productos de reacción mencionados se desvelan, por ejemplo, en el documento WO 93/00381 A1. En principio también es posible usar productos de reacción de prepolímeros mercaptofuncionales o polímeros que contienen azufre líquidos (tales como aquellos comercializados con la marca registrada THIOKOL) con un exceso de
35 poliepóxidos como resinas de epóxido flexibilizantes según la invención. Adicionalmente, son preferencialmente adecuados los productos de reacción de ácidos grasos poliméricos, particularmente de ácido graso dímero, con epíclorhidrina, glicidol o, en particular, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE). Modificadores adecuados adicionales para las resinas de epóxido modificadas incluyen los polímeros de núcleo/envuelta conocidos de las patentes de EE.UU. N.º 5.290.857 y 5.686.509. En este caso, los monómeros de núcleo deben tener una temperatura de
40 transición vítrea inferior o igual a -30 °C; estos monómeros pueden seleccionarse del grupo de monómeros de dieno adecuados o monómeros de acrilato o metacrilato adecuados; el polímero de núcleo puede contener, cuando corresponda, unidades de comonómeros de reticulación en una pequeña cantidad. La envuelta se construye a partir de un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos +60 °C. El polímero de envuelta está construido preferentemente de una o más unidades de monómero de acrilato o metacrilato de alquilo inferior
45 (ésteres metílicos y/o etílicos) y también monómeros polares tales como (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, estireno y/o ácidos carboxílicos o anhídridos carboxílicos insaturados polimerizables por radicales libres.

Resinas de epóxido modificadas adecuadas adicionales para los componentes de resina epoxi (a) de la invención son los productos de reacción, desvelados en el documento WO 01/94492 A1 páginas 10 a 14, de anhídridos
50 policarboxílicos con polímeros polifuncionales terminados en amino o terminados en hidroxilo y su posterior reacción con un gran exceso estequiométrico de resinas de epóxido.

De un modo similar es además posible usar, como resinas de epóxido modificadas, los productos de reacción, desvelados en el documento WO 00/20483 A2 en la página 8 a 12, de una diamina o poliamina con un anhídrido
55 carboxílico y un polifenol o aminofenol, y también su reacción con un exceso estequiométrico de un poliepóxido de baja masa molecular según la invención.

Otro constituyente del componente de resina epoxi (a) puede ser diluyentes reactivos. Diluyentes reactivos para los fines de la presente invención son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epóxido (glicidil éteres o
60 ésteres glicídlicos) con una estructura alifática o aromática. Estos diluyentes reactivos pueden servir para reducir la viscosidad del sistema de aglutinantes por encima del punto de reblandecimiento; pueden incorporarse en el sistema de aglutinantes en el transcurso del curado. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos para su uso según la invención son mono-, di- o triglicidil éteres de monoalcoholes C6 a C14 o alquilfenoles, y también los monoglicidil éteres de
65 aceite de cáscara de anacardo, diglicidil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y ciclohexanodimetanol, triglicidil éteres de trimetilolpropano y también los ésteres glicídlicos de ácidos carboxílicos C6 a C24 o sus mezclas.

Según la presente invención, el agente de curado de mercaptano está comprendido como endurecedor para resinas epoxi. Preferentemente, comprende al menos dos grupos tiol por molécula. Se prefiere particularmente según la presente invención si el agente de curado de mercaptano es líquido a 22 °C.

- 5 Según la presente invención puede preferirse, en una realización específica, si el agente de curado de mercaptano es un compuesto polimérico.

Agentes de curado de mercaptano preferidos según la presente invención son los compuestos conocidos por las denominaciones comerciales:

- 10
- Capcure 3-800, Capcure 3830-81, Capcure LOF, Capcure WR6, Capcure WR35, Capcure 40 SEC HV (Cognis),
 - GPM 800, GPM 800 LO, GPM 830 CB, GPM 845 MT, GPM 888, GPM 890 CB, GPM 891, GPM 895 FC (Gabriel Performance Products),
 - Karenz MT [tetraquis(3-mercaptopbutilato) de pentaeritritol; CAS 31775-89-0] (Showa Denko),
 - 15 - dipentenodimercaptano (CAS 4802-20-4), aceite de soja mercaptizado, PM 407, PM 358, aceite de ricino mercaptizado: 805-C (Chevron Phillips),
 - Tiocure[®] GDMA (dimercaptoacetato de glicol; CAS 123-81-9), Tiocure[®] TMPMA (trimercaptoacetato de trimetilpropano; CAS 10193-96-1), Tiocure[®] PETMA (tetramercaptoacetato de pentaeritritol; CAS 10193-994),
 - Tiocure[®] TMPMP (tris-3-mercaptopropionato de trimetilpropano; CAS 33007-83-9), Tiocure[®] PETMP (tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol; CAS 7575-23-7), Tiocure[®] ETTMP (tris-3-mercaptopropionato de trimetilpropano etoxilado (polímero), CAS 345352-19-4) (Bruno Bock).
- 20

Los siguientes compuestos también son agentes de curado de mercaptano preferidos según la presente invención:

- 25
- DMDO (3,6-dioxa-1,8-octanoditiol),
 - producto de reacción de DMDO endurecible,
 - 3-oxa-1,5-pentanoditiol,
 - 1,2-etanoditiol T,
 - 1,3-propanoditiol,
 - 30 - 1,2-propanoditiol,
 - 1,4-butanoditiol,
 - 1,3-butanoditiol,
 - 2,3-butanoditiol,
 - 1,5-pentanoditiol,
 - 35 - 1,3-pentanoditiol,
 - 1,6-hexanoditiol,
 - 1,3-ditio-3-metilbutano,
 - etilciclohexilditiol (ECHDT),
 - metilciclohexilditiol,
 - 40 - sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con metilo,
 - sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con dimetilo,
 - 2,3-dimercapto-1-propanol,
 - bis-(4-mercaptopetilfenil) éter,
 - 2,2'-tiodietanoditiol
- 45

Agentes de curado de mercaptano que son particularmente preferidos según la presente invención son:

- 50
- Capcure 3-800, Capcure 3830-81 y Capcure LOF (Cognis),
 - GPM 800, GPM 800 LO, GPM 830 CB y GPM 888 (Gabriel Performance Products),
 - Aceite de soja mercaptizado, PM 407, PM 358, y aceite de ricino mercaptizado 805-C (Chevron Phillips),
 - Tiocure[®] ETTMP (tris-3-mercaptopropionato de trimetilpropano etoxilado (polímero); CAS 345352-19-4) (Bruno Bock),
 - 1,5-pentanoditiol,
 - 1,3-pentanoditiol, y
 - 55 - 1,6-hexanoditiol.

Los agentes de curado de mercaptano se usan por preferencia a una relación de 1 agente de curado de mercaptano equivalente de tiol por 1 a 2 equivalentes de epoxi. Esto significa que la mezcla de utilización comprende preferentemente un exceso de grupos epoxi reactivo con respecto a los grupos de tiol reactivos.

- 60
- Según otra realización preferida de la presente invención, el agente de curado de mercaptano está presente en un intervalo del 5,0 al 95,0 % en peso, preferentemente del 25,0 al 75,0 % en peso, basado en el peso total del componente de agente de curado (b).

Se ha demostrado además que es ventajoso, en una realización de la presente invención, si el segundo componente de la composición de dos componentes según la presente invención contiene, además del agente de curado de mercaptano, un endurecedor que contiene grupos amina para resinas epoxi.

5 Estos endurecedores que contienen grupos amina para resinas epoxi pueden seleccionarse, por ejemplo, de los siguientes compuestos: aminas terciarias, aminas aromáticas y/o mezclas de las mismas. Los endurecedores pueden incorporarse estequiométricamente en la reacción de endurecimiento, pero también pueden ser catalíticamente activos.

10 La aminoetilpiperazina también es un endurecedor que contiene grupos amina adecuado para resinas epoxi. Éste es una triamina que contiene grupos amina primaria, secundaria y terciaria. En una realización preferida de la invención, el componente de agente de curado (b) también comprende aminoetilpiperazina.

Aductos de compuestos de amino con resinas epoxi son además adecuados como aditivos aceleradores.

15 Compuestos de amino adecuados son aminas alifáticas terciarias, aromáticas o cíclicas. Compuestos de epoxi adecuados son, por ejemplo, poliepóxidos basados en glicidil éteres de bisfenol A o F, o de resorcinol. Ejemplos concretos de tales aductos de aminas terciarias tales como 2-dimetilaminoetanol, piperazinas N-sustituidas, homopiperazinas N-sustituidas, aminofenoles N-sustituidos con di- o poliglicidil éteres de bisfenol A o F o de resorcinol.

20 Adecuados para esto son, por ejemplo, los polialquilenglicoles di- o trifuncionales terminados con amino conocidos como "Jeffamine® D" o "Jeffamine® T", especialmente basados en óxido de etileno y/u óxido de propileno. Ejemplos adicionales son poliaminoamidas (preferentemente diversas calidades de Versamid®, Aradur® o Ancamide®), poliaminas (preferentemente dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexamina, Aradur®, Ancamin®, Lauromin®), poliaminas cicloalifáticas (preferentemente Ancamine®, Lauromine®), poliaminoimidazolona (preferentemente Versamid®), aralquilaminas (preferentemente MXDA), aminas aromáticas (preferentemente 4,4'-diaminodifenilsulfona, MDA), aminas terciarias (preferentemente Versamine EH-30, Versamine EH-50). El endurecedor o endurecedores que contienen grupos amino para resinas epoxi están contenidos en el

25

30 segundo componente (b) según la presente invención por preferencia en cantidades del 0 al 20 % en peso, basado en el segundo componente (b) constituido de endurecedores y opcionalmente constituyentes de formulación adicionales.

35 En una realización preferida, las aminas terciarias en particular han demostrado ser particularmente ventajosas a medida que intensifican el cambio de color. Están preferentemente contenidos en el segundo componente (b) según la presente invención por preferencia en una cantidad del 0 al 20 % en peso, preferentemente 0,1 a 15 % en peso, en particular del 2 al 10 % en peso, basado en el peso total del componente de agente de curado (b). Las composiciones cuyo segundo componente (b), que es el componente de agente de curado, contiene o representa un endurecedor para resinas epoxi que es eficaz en un intervalo de temperatura de 0 a 60 °C, en particular de 0 a

40

25 °C, son particularmente preferidas según la presente invención.

Como aceleradores para el componente de agente de curado (b) es posible usar guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias (cíclicas), aminas aromáticas y/o sus mezclas. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina,

45

tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y, especialmente, cianoguanidina (diciandiamida).

La concentración del acelerador en el componente de agente de curado (b), si se aplica, puede influir en la velocidad de endurecimiento del adhesivo de dos componentes de la invención dentro de amplios límites sin afectar

50

adversamente las propiedades mecánicas o las propiedades de adhesión de la composición de adhesivo.

Normalmente, el componente de agente de curado (b) puede contener del 0,1 a 10 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 5 % en peso, de acelerador.

55 En otra realización de la invención, el adhesivo de dos componentes de la invención está totalmente libre de guanidina.

Con el fin de mejorar el comportamiento a la fractura, en particular a temperaturas por debajo de 0 °C, los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío según la presente invención pueden contener uno o más de los denominados mejoradores de la dureza o "endurecedores" diferentes. Tales endurecedores son conocidos para aquellos expertos en la materia de los adhesivos epoxi. Pueden seleccionarse, por ejemplo, de: isocianatos o poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquellas que tienen una estructura de núcleo-
 60

envuelta, y copolímeros de bloque, en particular aquellos que contienen un primer bloque de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 15 °C y un segundo bloque de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 25 °C. Tales copolímeros de bloque se seleccionan por preferencia de aquellos en los que un primer bloque de polímero está seleccionado de un bloque de polibutadieno o de poliisopreno, y un segundo

65

bloque de polímero está seleccionado de un bloque de poliestireno o poli(metacrilato de metilo). Ejemplos específicos de los mismos son copolímeros de bloque que tienen la siguiente estructura de bloque: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-ésteres de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster glicídico de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido de ácido maleico, metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Ha demostrado además ser ventajoso según la presente invención si el primer componente (a) de los adhesivos epoxi de dos componentes de curado en frío según la presente invención contiene, además, al menos una carga inorgánica y/u orgánica.

En otra realización, ha demostrado ser ventajoso si el segundo componente (b) de la composición según la presente invención contiene, además del agente de curado de mercaptano que es esencial para la invención, al menos una carga inorgánica y/u orgánica.

Cargas preferidas según la presente invención son, por ejemplo, las diversas calizas molidas o precipitadas, negro de carbón, carbonatos de calcio-magnesio, talco, barita, y en particular cargas de silicato del tipo silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita, clorita. Especialmente se prefiere polvo de cuarzo.

Para la reducción de peso, la preparación también puede contener, además de las cargas "normales" anteriormente dichas, las denominadas cargas de peso ligero. Estas pueden seleccionarse del grupo de las esferas metálicas huecas tales como, por ejemplo, esferas de acero huecas, esferas de vidrio huecas, ceniza volante (filita), esferas de plástico huecas basadas en resinas de fenol, resinas epoxi, o poliésteres, microesferas huecas expandidas que tienen un material de pared hecho de copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de estireno/(met)acrilato, y en particular de poli(cloruro de vinilideno), además de copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico, esferas huecas de cerámica, o cargas orgánicas de peso ligero de origen natural tales como cáscaras de nueces molidas, por ejemplo, las cáscaras de anacardos, cocos, o cacahuetes, además de harina de corcho o polvo de coque. En este contexto son particularmente preferidas aquellas cargas de peso ligero, basadas en microesferas huecas, que garantizan alta fuerza comprensiva en la preparación curada.

Además, las preparaciones curables según la presente invención pueden contener además adyuvantes y aditivos usuales tales como, por ejemplo, plastificantes, adyuvantes de reología, agentes humectantes, promotores de la adhesión, agentes de protección del envejecimiento, estabilizadores y/o pigmentos de color.

Actualmente, la siguiente realización preferida representa el mejor modo de la invención:

Componente de resina epoxi (a), que comprende:

- Poliepóxidos, preferentemente diglicidil éter de bisfenol F (BFDGE) o diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), en cantidades del 50-80 % en peso,
- cargas, como polvo de cuarzo, en cantidades del 20-50 % en peso,
- indicador de cambio de color, preferentemente Solvent Red 164 o Solvent Red 26, en cantidades del 0,05 % al 5,0 % en peso,

basado en el peso total del componente de resina epoxi (a).

Componente de agente de curado (b), que comprende:

- Endurecedor de epoxi de mercaptano en cantidades del 40-80 % en peso,
- amina terciaria, preferentemente tris(dimetilaminometil)fenol, en cantidades del 0,1-20 % en peso
- cargas, preferentemente polvo de cuarzo y/o dióxido de titanio, en cantidades del 20-50 % en peso, basado en el peso total del componente de agente de curado (b).

Los adhesivos de dos componentes según la presente invención pueden usarse como adhesivos, o como una matriz para un material compuesto, siendo otra realización de la presente invención así constituida. El adhesivo puede utilizarse en particular para unir y reparar partes en la construcción de barcos, construcción de aviones y construcción de vehículos. Es notable por la buena procesabilidad y alta resistencia, por una parte, y el riesgo particularmente bajo para la salud, por otra parte. Áreas de aplicación adicionales para los sistemas según la presente invención son el sector del bricolaje, además del sector del mantenimiento, reparación y revisión para vehículos, máquinas y aviación, pero áreas de aplicación en otros sectores de la industria general también están englobados según la presente invención.

Los adhesivos de dos componentes según la presente invención están constituidos de dos componentes. Éstos deben almacenarse por separado el uno del otro hasta inmediatamente antes de la utilización.

Esto puede hacerse preferentemente envasando en recipientes separados. La extracción de la preparación puede entonces llevarse a cabo inmediatamente antes de la utilización. Esto puede llevarse a cabo midiendo manualmente las cantidades requeridas de recipientes de almacenamiento, por ejemplo tambores.

5 Además de la medición puramente manual, también puede llevarse a cabo dispensación usando unidades dispensadoras manuales simples o incluso sistemas completamente automatizados. Tales sistemas son comercializados, por ejemplo, con la marca registrada Loctite. Ejemplos de tales sistemas automatizados son bombas de doble engranaje volumétricas, dispensadores de doble pistón de precisión, dispensadores de bomba de doble husillo, o sistemas de bomba para bidones.

10 En una realización particularmente preferida de la presente invención, las preparaciones según la presente invención se ofrecen en cartuchos correspondientes que tienen una relación volumétrica de 1 : 1, 1 : 2, o 1 : 10 (componente que tiene mezcla de resina epoxi : componente que tiene agente de curado de mercaptano). La selección de tales cartuchos dobles está prevista, según la presente invención, para garantizar la coherente dispensación y así una
15 relación de mezcla constante entre los dos componentes. Los cartuchos según la presente invención pueden ser vaciados, tras la utilización, con la ayuda de unidades dispensadoras manuales simples, pero también usando sistemas neumáticos y/o completamente automatizados.

20 Otro objeto de la presente invención es, por tanto, un sistema dispensador que comprende dos recipientes separados que, por separado entre sí, contienen el primer y el segundo componente de las composiciones según la presente invención, además de un aparato dispensador.

25 En otra forma de envase, los dos componentes de la composición según la presente invención pueden ser coextruidos y, por consiguiente, envasados de manera que estén directamente presentes el uno a continuación del otro hasta la utilización. Los dos componentes deben entonces ser minuciosamente mezclados entre sí en el momento de la utilización. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por amasado de los coextrudados.

30 Otro objeto de la presente invención es un método de unión y/o reparación de partes, en cuyo método, en una primera etapa, los dos componentes de las composiciones según la presente invención se mezclan entre sí, la mezcla de utilización resultante se aplica sobre las superficies solapantes de las partes que van a unirse, las partes se ponen entonces en contacto entre sí, y entonces se cura la mezcla de utilización.

35 El tiempo de curado depende, en este contexto, de la composición exacta del sistema, la cantidad aplicada, y el espesor de capa, y puede ser entre algunos minutos y varios días.

Otro objeto de la presente invención es un método de monitorización del progreso del curado de adhesivo epoxi de dos componentes de curado en frío mediante cambio de color del adhesivo, que comprende la mezcla de

40 (a) un componente de resina epoxi y
(b) un componente de agente de curado, que comprende agente de curado de mercaptano y preferentemente amina terciaria,

en el que el componente de resina epoxi comprende un indicador de cambio de color.

45 El progreso del curado puede monitorizarse mediante el cambio de color después de mezclar los componentes (a) y (b).

Ejemplos

50 Ejemplo (A)

Componente de resina epoxi (a):

Diglicidil éter de bisfenol F	65,0 g
Polvo de cuarzo	34,0 g
Dióxido de titanio	0,5 g
Solvent Red 164	0,5 g

55 Componente de agente de curado (b):

Endurecedor de epoxi de mercaptano	55,0 g
Aminoetilpiperazina	5,0 g
Polvo de cuarzo	32,0 g
Dióxido de titanio	3,0 g
Tris(dimetilaminometil)fenol	5,0 g

Los dos componentes han sido mezclados en la manera usual. El color cambió de RAL 4003 (Heather violet) para el producto recién mezclado a RAL 4005 (Blue lilac) para el producto completamente curado. RAL es un sistema de correspondencia de colores normalizado usado en Europa y bien conocido para el experto en la materia.

5 Ejemplo (B)

El Ejemplo (B) fue según el Ejemplo (A) con la diferencia que en el Ejemplo (B) se usaron 0,5 g de fenolftaleína en lugar de 0,5 g de Solvent Red 164. El color cambió de incoloro para el producto recién mezclado a fucsia para el producto completamente curado.

10

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo epoxi de dos componentes de curado en frío, que comprende
 - 5 (a) un componente de resina epoxi y
 - (b) un componente de agente de curado, que comprende un agente de curado de mercaptano, en el que el componente de resina epoxi comprende un indicador de cambio de color.
- 10 2. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el indicador de cambio de color comprende un colorante inorgánico u orgánico, preferentemente que incluye compuestos azoicos o colorantes azoicos, especialmente seleccionados de Solvent Red 26 {1-[[2,5-dimetil-4-[(2-metilfenil)azo]-fenil]azo]-2-naftol}, Solvent Red 164 {1-[[4-[fenilazo]-fenil]azo]-2-naftol}, o combinaciones de los mismos.
- 15 3. Adhesivo según la reivindicación 1 o 2, que comprende un indicador de cambio de color, que demuestra una dependencia de pH, especialmente seleccionado de violeta de metilo, amarillo de eosina, verde de malaquita, azul de timol, amarillo de metilo, azul de bromofenol, rojo congo, naranja de metilo, verde de bromocresol, rojo de metilo, tornasol, púrpura de bromocresol, rojo de bromofenol, azul de bromotimol, rojo de fenol, rojo neutro, naftoltaleína, rojo de cresol, fenoltaleína, timoltaleína, azul álcali, amarillo de alizarina R, carmín de índigo, o combinaciones de los mismos.
- 20 4. Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el indicador de cambio de color está presente en un intervalo del 0,05 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,15 al 1,5 % en peso, basado en el peso total del componente de resina epoxi (a).
- 25 5. Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el componente de agente de curado también comprende una amina terciaria, que está presente en una cantidad del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, en particular del 2 al 10 % en peso, basado en el peso total del componente de agente de curado (b).
- 30 6. Adhesivo según la reivindicación 5, en el que la amina terciaria es tris(dimetilaminometil)fenol.
7. Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el agente de curado de mercaptano está presente en un intervalo del 5,0 al 95,0 % en peso, preferentemente del 25,0 al 75,0 % en peso, basado en el peso total del componente de agente de curado (b).
- 35 8. Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende
 - (a) componente de resina epoxi, que comprende:
 - 40 - poliepóxidos, preferentemente diglicidil éter de bisfenol F (BFDGE) o diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), en cantidades del 50-80 % en peso,
 - cargas, preferentemente polvo de cuarzo, en cantidades del 20-50 % en peso,
 - indicador de cambio de color, preferentemente Solvent Red 164 o Solvent Red 26, en cantidades del 0,05 % al 5,0 % en peso,basado en el peso total del componente de resina epoxi,
 - 45 y
 - (b) componente de agente de curado, que comprende:
 - endurecedor de epoxi de mercaptano en cantidades del 40-80 % en peso,
 - 50 - amina terciaria, preferentemente tris(dimetilaminometil)fenol, en cantidades del 0,1-20 % en peso,
 - cargas, como polvo de cuarzo, en cantidades del 20-50 % en peso,basado en el peso total del componente de agente de curado.
9. Sistema dispensador, que comprende dos recipientes separados que, por separado el uno del otro, contienen el componente (a) y (b) de las composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, además de un aparato dispensador.
- 55 10. Método de monitorización del progreso del curado de adhesivo epoxi de dos componentes de curado en frío mediante cambio de color del adhesivo, que comprende la mezcla de
 - 60 (a) un componente de resina epoxi y
 - (b) un componente de agente de curado, que comprende agente de curado de mercaptano y preferentemente una amina terciaria,en el que el componente de resina epoxi comprende un indicador de cambio de color.