

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 238**

51 Int. Cl.:

**C09J 163/00** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08L 71/02** (2006.01)

**C08G 59/30** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2010 PCT/EP2010/065523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO11048022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2010 E 10770791 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2491088**

54 Título: **Masa bicomponente tenaz al impacto, endurecible a temperatura ambiente, a base de epóxido**

30 Prioridad:

**21.10.2009 DE 102009045903**

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

**08.11.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LAMMERSCHOP, OLAF y**

**HOLTGREWE, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 641 238 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

Masa bicomponente tenaz al impacto, endurecible a temperatura ambiente, a base de epóxido

5 La presente invención se refiere a una masa endurecible bicomponente mejorada a base de epóxido, que se caracteriza por una alta resistencia al impacto a bajas temperaturas (temperaturas en el intervalo de -30 °C a -40 °C). Presenta las propiedades de un adhesivo estructural o de una espuma estructural y puede utilizarse en particular para adherir piezas de unión en la reparación de vehículos de motor o para reforzar y/o rigidizar estructuras huecas. Se endurece tras el mezclado de los componentes a la temperatura ambiental y no requiere por tanto ningún equipo para calentar las piezas de unión.

15 Los adhesivos y adhesivos termofusibles convencionales a base de resinas epoxídicas son duros y frágiles en estado endurecido. Las adhesiones que se obtienen con ellos, si bien presentan por lo general una resistencia a la tracción y al cizallamiento muy alta, se desconchan sin embargo en caso de sollicitación por descascarillado, por impacto o por descascarillado por impacto, en particular a bajas temperaturas, de modo que con este tipo de sollicitación la junta de adhesión pierde fácilmente fijación. Se han realizado por tanto ya numerosas propuestas para modificar las resinas epoxídicas mediante aditivos flexibles, de modo que su fragilidad se reduzca notablemente. Un procedimiento corriente se basa en el uso de aductos de caucho especiales de resinas epoxídicas, que están incorporadas como fase heterodispersa en la matriz de resina epoxídica, de modo que los epóxidos se vuelven resistentes al impacto. Estas composiciones de resina epoxídica se denominan también "endurecidas" (*toughened*) o "modificadas a alto impacto".

25 Según las enseñanzas del documento EP-A-0 354 498 o del documento EP-A-0 591 307 pueden producirse composiciones de adhesivo termofusible reactivas a partir de un componente de resina, al menos un endurecedor latente térmicamente activable para el componente de resina así como dado el caso aceleradores, cargas, adyuvantes tixotrópicos y otros aditivos habituales, pudiendo obtenerse el componente de resina mediante la reacción de una resina epoxídica sólida a temperatura ambiente y una resina epoxídica líquida a temperatura ambiente con uno o varios polioxipropileno lineales o ramificados con grupos terminales amino. A este respecto, las resinas epoxídicas han de añadirse en una cantidad tal, con respecto al polioxipropileno con terminación amino, que quede garantizado un excedente de grupos epoxi con respecto a los grupos amino. Estas composiciones de adhesivo presentan ya una alta resistencia al descascarillado en el ensayo de resistencia al descascarillado en ángulo, que se conserva también a bajas temperaturas.

35 El documento WO 2007/025007 da a conocer una composición con los siguientes componentes: al menos una resina epoxídica, partículas de caucho con una estructura núcleo-envuelta, otro modificador de la tenacidad al impacto o mejorador de la tenacidad y un endurecedor latente activable por calor. Como modificador de la tenacidad al impacto pueden utilizarse, entre otros, prepolímeros de epóxido a base de poliéter con terminación amino. Como ejemplos se mencionan poliéteres con terminación amino a base de polioxietileno y polioxipropileno.

40 El documento WO 2009/051699 da a conocer igualmente endurecedores (*toughener*) con terminación amino para adhesivos epoxídicos. Por ejemplo puede tratarse a este respecto de poliéteres con terminación amino líquidos, que pueden utilizarse como endurecedor (*toughener*) único o en combinación con partículas núcleo-envuelta. Para ello se propone una gran variedad de posibles compuestos, que también incluyen aquellos con unidades de poli(óxido de tetrametileno) (= poli-THF). Estos son constituyentes de poliéteres tribloque con terminación amino, pudiendo consistir los otros bloques en unidades de poli(óxido de propileno). El peso molecular promedio en peso de estos poliéteres tribloque con terminación amino ha de situarse en el intervalo desde 800 hasta 2000, de manera especialmente preferible desde 1000 hasta El documento WO-A-2009/025991 da a conocer masas bicomponente tenaces al impacto a base de epóxido. La presente invención se plantea el objetivo de mejorar adicionalmente la tenacidad al impacto a bajas temperaturas de adhesivos estructurales o espumas estructurales epoxídicos bicomponente, endurecibles a temperatura ambiente. La invención se basa en el reconocimiento de que para conseguir este objetivo se requiere el uso simultáneo de partículas con estructura núcleo-envuelta y de poliéteres con terminación amino, debiendo imponerse estrictos requisitos en cuanto a estructura y peso molecular de los polialquilen éteres con terminación amino.

55 La presente invención se refiere a una masa endurecible bicomponente, que contiene, tras mezclar ambos componentes:

- a) al menos un epóxido,
- b) al menos un endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido,
- 60 c) partículas con estructura núcleo-envuelta,
- d) al menos un polialquilen éter alifático, que lleva un grupo amino en cada extremo de cadena,

caracterizada por que el componente d) es distinto del componente b) y se selecciona de homo o copolímeros de tetrahidrofurano, que llevan grupos terminales amino alifáticos y que presentan un peso molecular promedio en peso 65 Mw (determinado por medio de GPC con patrón polietilenglicol) de al menos 1800, preferiblemente al menos 1900 y en particular al menos 2000. A este respecto se supone que la varianza de las determinaciones de peso molecular

se sitúa dentro del orden de magnitud de +/- 50 a +/- 100. Los pesos moleculares apropiados están limitados por arriba por la viscosidad. Pesos moleculares promedio en peso superiores a 10.000 y en particular superiores a 20.000 no menos apropiados. Ventajosamente, el peso molecular promedio en peso máximo preferido se sitúa a aproximadamente 6000. La masa puede usarse, tras el mezclado de ambos componentes, por ejemplo como adhesivo. Si contiene adicionalmente un agente expansivo, puede usarse también como espuma estructural.

Los prepolímeros de epóxido, también denominados aquí "resinas epoxídicas" o de forma abreviada "epóxido", pueden ser, en principio, compuestos poliepoxídicos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos.

Resinas epoxídicas adecuadas en el marco de la presente invención se seleccionan, por ejemplo, preferiblemente de resinas epoxídicas de tipo bisfenol A, resinas epoxídicas de tipo bisfenol S, resinas epoxídicas de tipo bisfenol F, resinas epoxídicas de tipo fenol novolaca, resinas epoxídicas de tipo cresol novolaca, productos epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno, que pueden obtenerse mediante reacción de dicitlopentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametil bifenol, resinas epoxídicas aromáticas tales como resinas epoxídicas con estructura elemental de naftalina y resinas epoxídicas con estructura elemental de fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas tales como neopentilglicol diglicidil éter y 1,6-hexano diol diglicidil éter, resinas epoxídicas alicíclicas tales como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil metil-3,4-epoxiciclohexano y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), y resinas epoxídicas con un anillo heterocíclico tal como triglicidil isocianurato. En particular, las resinas epoxídicas comprenden, por ejemplo, el producto de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, el producto de reacción de fenol y formaldehído (resinas novolaca) y epiclorhidrina, glicidil éster así como el producto de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol.

Otros polifenoles, que mediante la reacción con epiclorhidrina (o epibromhidrina) dan lugar a prepolímeros de resina epoxídica adecuados, son: resorcina, 1,2-dihidroxibenceno, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftalina.

Otros prepolímeros de epóxido adecuados son poliglicidil éter de polialcoholes o diaminas. Tales poliglicidil éteres se derivan de polialcoholes, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentano diol, 1,6-hexano diol o trimetilol propano.

Otras resinas epoxídicas preferidas, que pueden obtenerse comercialmente, comprenden en particular óxido de octadecileno, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinil ciclohexeno, glicidol, glicidil metacrilato, diglicidil éter de bisfenol A (por ejemplo los que pueden obtenerse con las denominaciones comerciales "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" y "Epon 1010" de Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-732" y "DER-736" de Dow Chemical Co.), dióxido de vinil ciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil metil-3,4-epoxiciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metil ciclohexil metil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexeno, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metil ciclohexil metilo), éter de bis(2,3-epoxi-ciclopentilo), epóxido alifático, modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por ejemplo productos Krasol de Sartomer), resina de silicona que contiene funcionalidad epoxi, resinas epoxídicas retardantes de llama (por ejemplo "DER-580", una resina epoxídica bromada de tipo bisfenol, que puede obtenerse de Dow Chemical Co.), 1,4-butano diol-diglicidil éter de una novolaca de fenol formaldehído (por ejemplo "DEN-431" y "DEN-438" de Dow Chemical Co.), así como diglicidil éter de resorcina (por ejemplo "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi)ciclohexan-meta-dioxano, monóxido de vinil ciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidil éter como por ejemplo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-alquil-glicidil éter (por ejemplo "HELOXY Modifier 7" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-alquil-glicidil éter (por ejemplo "HELOXY Modifier 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), butilglicidil éter (por ejemplo "HELOXY Modifier 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidil éter (por ejemplo "HELOXY Modifier 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-*terc*-butilfenil-glicidil éter (por ejemplo "HELOXY Modifier 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidil éter polifuncional como por ejemplo diglicidil éter de 1,4-butandiol (por ejemplo "HELOXY Modifier 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidil éter de neopentilglicol (por ejemplo "HELOXY Modifier 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidil éter de ciclohexano dimetanol (por ejemplo "HELOXY Modifier 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), triglicidil éter de trimetilol etano (por ejemplo "HELOXY Modifier 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), triglicidil éter de trimetilol propano (por ejemplo "HELOXY Modifier 48" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidil éter de un poliol alifático (por ejemplo "HELOXY Modifier 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diepóxido de poliglicol (por ejemplo "HELOXY Modifier 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), epóxido de bisfenol F (por ejemplo "EPN-1138" o GY-281" de Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenil fluorenona (por ejemplo "Epon 1079" de Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos que pueden obtenerse comercialmente se seleccionan, por ejemplo, de Araldite™ 6010, Araldit™ GY-281™, Araldit™ ECN-1273, Araldit™ ECN-1280, Araldit™ MY-720, RD-2 de Huntsman Int. LLC; DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 de Dow Chemical Co., Epon™ 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872,1001, 1031 etc. de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT™ 1071, HPT™ 1079 igualmente de Hexion Specialty Chemicals Inc., como resinas de Novolac además por ejemplo Epi-Rez™ 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo Chemical, Quatrex 5010 de Dow Chemical Co., RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclon™ N673 de DaiNipon Ink Chemistry o Epicote™ 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

Además pueden usarse simultáneamente los siguientes poliepóxidos al menos en proporción: poliglicidil éster de ácidos policarboxílicos, por ejemplo 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 dimérico.

El peso equivalente de epóxido de poliepóxidos adecuados puede variar entre 150 y 50000, preferiblemente entre 170 y 5000. Por ejemplo es adecuada una resina epoxídica a base de epíclorhidrina/bisfenol A, que presente un peso equivalente de epóxido de 475 a 550 g/eq o un contenido en grupos epoxi en el intervalo de 1820 a 2110 mmol/g. El punto de reblandecimiento determinado según RPM 108-C se sitúa en el intervalo desde 75 hasta 85 °C.

A este respecto, la masa bicomponente de acuerdo con la invención puede contener al menos un prepolímero de epóxido a), que sea líquido a temperatura ambiente (22 °C) a presión normal. Esto es preferible de acuerdo con la invención porque facilita la formulación de componentes líquidos a temperatura ambiente para la masa endurecible bicomponente, que pueden mezclarse entre sí a temperatura ambiente. Como prepolímeros de epóxido líquidos a temperatura ambiente se utilizan preferiblemente productos de reacción de epíclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F.

Normalmente, estos tienen un peso equivalente de epóxido en el intervalo desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 480, por ejemplo de 180 a 195. Un epóxido especialmente preferido es Epon™ 828, una resina DGEBA con un peso equivalente de epóxido en el intervalo desde 185 hasta 192. Preferiblemente el adhesivo contiene exclusivamente epóxidos o prepolímeros de epóxido, que son líquidos a 22 °C a presión normal.

La masa endurecible bicomponente se compone, antes del mezclado, de un componente A y un componente B separado del mismo, conteniendo preferiblemente el componente A el epóxido y las partículas con estructura núcleo-envuelta y el componente B el endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido y el poli(alquilen éter) alifático, que lleva en cada extremo de cadena un grupo amino alifático.

Como endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido [= componente b) de la presente invención] se consideran los endurecedores de epóxido conocidos, por ejemplo un compuesto con contenido en grupos amino o un compuesto con contenido en grupos tiol. Para ello pueden utilizarse en general aquellos endurecedores amino o tiol que son conocidos para el experto en la técnica como componentes endurecedores para adhesivos epoxídicos bicomponente. Por ejemplo son adecuados para ello los polialquilenglicoles di o trifuncionales con terminación amino conocidos como "Jeffamine™ D" o "Jeffamine™ T", en particular a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Otros ejemplos son poliamidoaminas (preferiblemente: diferentes tipos de Versamid™, Aradur™ o Ancamide™), poliaminas (preferiblemente: dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentaamina, pentaetilenohexamina, Aradur™, Ancamin™, Lauromin™), poliaminas cicloalifáticas (preferiblemente: Ancamine™, Lauromine™), poliaminoimidazolona (preferiblemente: Versamid™), aralquilamina (preferiblemente: MXDA) así como aminas aromáticas (preferiblemente 4,4'-diaminodifenilsulfona, MDA).

Además son adecuadas las siguientes aminas como endurecedor: 1-propanamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, cecilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, aminometil ciclohexano, N-aminoetilpiperidina, 1-amino-3,5,5-trimetil-ciclohexano, bencilamina, aminofenol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol, u otras poliaminas, en particular diamina como por ejemplo tetrametilendiamina, hexametildiamina (HMDA), 2-metilpentametildiamina, nonametildiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 5-metilnonametildiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, Bis(4-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)-propano, trietilenglicoldiamina, m-xiloldiamina (m-XDA), p-xiloldiamina (p-XDA), 1,4-bis(amino-propil)piperidina (BAPP), dietilenglicol 3,3'-(oxi-bis(2,1-etandiloxi))bis(diaminopropilado), por ejemplo ANCAMINE™ 1922A" de Air Products ), 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, di(aminometil)ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexano ("isoforondiamina"), ciclohexilendiamina, 4,4'-isopropilidendiciclohexildiamina y 3,3'-dimetil-4,4'-isopropilidendiciclohexildiamina. Posibles endurecedores no amínicos son, por ejemplo, polimercaptano (preferiblemente: Capcure™ 3-800).

El componente d) que puede utilizarse según la invención entra formalmente también dentro de la definición anterior de endurecedor. En el marco de la presente invención el componente d) se utilizará, sin embargo, adicionalmente a un componente endurecedor b) diferente del mismo. Es decir que el componente endurecedor b) no se corresponde con la definición del componente d).

En el marco de la presente invención ha resultado ser especialmente ventajoso que el componente endurecedor b) se seleccione de grupos especiales de compuestos, que presentan determinadas características estructurales comunes así como mezclas de los mismos.

Así, un primer grupo i) lo forman componentes endurecedores estructuralmente afines formado por los polialquilenglicoles lineales di o trifuncionales con terminación amino, a base de óxido de etileno y/o óxido de propileno. De acuerdo con la invención, son especialmente preferibles en particular los componentes endurecedores

de este grupo que presentan un peso molecular promedio Mw inferior a 500g/mol, preferiblemente inferior a 300g/mol. Además, son especialmente preferibles los polialquilenglicoles con terminación amino que presentan como máximo 6 unidades de óxido de etileno y/o de óxido de propileno. Además son preferibles los polialquilenglicoles con terminación amino que presentan unidades de óxido de etileno y óxido de propileno. Un ejemplo muy especialmente preferido representativo de este grupo es la 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, conocida con el n.º CAS 4246-51-9, que se comercializa por ejemplo con la denominación comercial ANCAMINE™ 1922A" de Air Products.

Un segundo grupo ii) de componentes endurecedores b) conocidos de acuerdo con la invención, estructuralmente afines entre sí, es el grupo de las poliamidoaminas así como derivados de las mismas. En el marco de este grupo han resultado ser especialmente ventajosas las poliamidoaminas, agrupadas con el n.º CAS 68410-23-1. Tales poliamidoaminas pueden obtenerse en el mercado con frecuencia como mezclas con otros constituyentes. Así, pueden obtenerse por ejemplo mezclas con poliaminas, como por ejemplo N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (n.º CAS 109-55-7), 3,6-diazaoctan-1,8-diamina (n.º CAS 112-24-3), 3,6,9-triazaundecan-1-11-diamina (n.º CAS 112-57-2) y/o 3-azapentan-1,5-diamina (n.º CAS 111-40-0). Otros aditivos son, por ejemplo, 2-(2-butoxi)etanol (n.º CAS 112-34-5) y/o butan-1-ol. Materias primas de poliamidoamina, que contienen una adición de 3,6-diazaoctan-1,8-diamina (n.º CAS 112-24-3), 3,6,9-triazaundecan-1-11-diamina (n.º CAS 112-57-2) y/o N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (n.º CAS 109-55-7) –en cada caso solas o mezcladas entre sí, han resultado ser de acuerdo con la invención muy especialmente preferibles.

Un tercer grupo iii) de los componentes endurecedores b) preferidos de acuerdo con la invención, estructuralmente afines entre sí, es el grupo de las poliaminas cicloalifáticas. Dentro de este grupo son especialmente preferibles los derivados del ciclohexano. Ejemplos preferidos de acuerdo con la invención representativos de este grupo son, por ejemplo, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, di(aminometil)ciclohexano así como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexano ("isoforondiamina"). El 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexano es un ejemplo muy especialmente preferido representativo de este grupo.

El componente endurecedor b) es preferiblemente una amina o una mezcla de varias aminas. De manera especialmente preferible se utiliza una mezcla de al menos dos, preferiblemente al menos tres, aminas diferentes. A este respecto es especialmente preferible que las aminas de la mezcla se seleccionen de 3,3'-oxi-bis(etileno)bispropilamina, poliamidoamina (así como dado el caso adiciones de las mismas) e isoforondiamina.

En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la invención ha resultado ser ventajoso que la masa endurecible bicomponente contenga al menos dos componentes endurecedores estructuralmente diferentes entre sí de los grupos i), ii) y iii).

Pueden obtenerse de acuerdo con la invención resultados especialmente buenos con respecto a la tenacidad al impacto también a bajas temperaturas cuando las masas endurecibles bicomponente contienen en cada caso un ejemplo representativo de los grupos mencionados i), ii) y iii), es decir, que estén contenidos tanto un polialquilenglicol lineal di o trifuncional con terminación amino, una poliaminoamina así como una poliamina cicloalifática. Han podido comprobarse tenacidades al impacto especialmente buenas, en particular también a -40°C, para una combinación de endurecedores formada por 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, una poliamidoamina y/o derivado de la misma así como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexano.

A este respecto ha resultado ser especialmente ventajoso utilizar los componentes endurecedores de los tres grupos estructuralmente diferentes en determinadas proporciones en cantidad:

- proporción en cantidad de endurecedor del grupo i) con respecto al endurecedor del grupo ii): desde 3:1 hasta 0,5:1, en particular desde 2:1 hasta 1:1;
- proporción en cantidad de endurecedor del grupo ii) con respecto al endurecedor del grupo iii): de 5:1 a 1:1, en particular desde 3:1 hasta 1:1.

En cuanto al componente c), partículas con estructura núcleo-envuelta, se trata preferiblemente de partícula de caucho. Estas contribuyen a mejorar la tenacidad al impacto de la masa endurecida, en particular a temperaturas inferiores a 0 °C. A este respecto es preferible que las partículas de caucho con estructura núcleo-envuelta presenten un núcleo de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y una envoltura de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea superior a 25 °C. Partículas de caucho con estructura núcleo-envuelta especialmente adecuadas pueden presentar un núcleo de un homopolímero de dieno, un copolímero de dieno o un elastómero de polisiloxano y/o una envuelta de un homopolímero o copolímero de alquil (met)acrilato. Por ejemplo, el núcleo de esta partícula de núcleo-envuelta puede contener un homopolímero o copolímero de dieno, que puede seleccionarse de un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, como por ejemplo monómeros vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímero de la envuelta puede contener como monómero, por ejemplo: (met)acrilatos, como en particular metil metacrilato, monómeros vinilaromáticos (por ejemplo estireno), vinilcianida (por ejemplo acrilonitrilo), ácidos insaturados o anhídruos (por

ejemplo ácido acrílico), (met)acrilamida y monómeros similares, que dan lugar a polímeros con una temperatura de transición vítrea adecuada alta.

5 El polímero o copolímero de la envuelta puede presentar grupos ácido, que pueden reticularse mediante formación de carboxilato metálico, por ejemplo mediante formación de sales con cationes metálicos divalentes. Además, el polímero o copolímero de la envuelta puede estar reticulado de manera covalente, utilizando monómeros, que presentan dos o más enlaces dobles por molécula.

10 Como núcleo pueden usarse también otros polímeros de tipo caucho, como por ejemplo polibutil acrilato o elastómeros de polisiloxano, como por ejemplo polidimetil siloxano, en particular polidimetil siloxano reticulado.

Normalmente estas partículas núcleo-envuelta están construidas de modo que el núcleo constituye del 50 al 95 % en peso de la partícula núcleo-envuelta y la envuelta constituye del 5 al 50 % en peso de esta partícula.

15 Preferiblemente, estas partículas de caucho son relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio puede situarse (como puede determinarse por ejemplo mediante métodos por dispersión de luz) en el intervalo desde aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 2 mm, en particular en el intervalo desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 1 mm. No obstante, pueden usarse igualmente partículas núcleo-envuelta más pequeñas, por ejemplo aquellas cuyo diámetro promedio sea menor de aproximadamente 500 nm, en particular menor de aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio puede situarse en el intervalo desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 200 nm. Para la producción de la masa de acuerdo con la invención se utilizan las partículas núcleo-envuelta preferiblemente como suspensión en un epóxido líquido a 22 °C. Para ello puede usarse, por ejemplo, una suspensión que contiene un 30 - 35 % en peso de partículas núcleo-envuelta en una resina DGEBA líquida a 22 °C con un peso equivalente de epóxido en el intervalo desde 185 hasta 192.

La producción de una partícula núcleo-envuelta de este tipo se conoce en el estado de la técnica, tal como se indica por ejemplo en el documento WO 2007/025007 en la página 6, líneas 16 a 21. Fuentes de suministro comerciales de tales partículas núcleo-envuelta se mencionan en ese documento en el último párrafo de la página 6 y el primer párrafo de la página 7. Se remite por la presente a estas fuentes de suministro. Además se remite a los procedimientos de producción para tales partículas descritos en dicho documento entre la página 7, segundo párrafo y la página 8, primer párrafo. Para más información sobre partículas núcleo-envuelta adecuadas se remite igualmente a dicho documento WO 2007/025007, que incluye información detallada al respecto entre la página 8, línea 15 hasta la página 13, línea 15.

35 La presente invención se basa en la observación de que entre los numerosos endurecedores (*toughener*) mencionados en los documentos WO 2009/051699 y WO 2007/025007 a base de polialquilenglicoles aminosustituídos solo sirven para el presente objetivo aquellos que cumplen determinadas condiciones en cuanto a estructura y peso molecular. Los poléteres aminosustituídos despliegan la acción deseada cuando la cadena poliéter se compone, completamente o en al menos un 50 % en moles, de politetrahidrofurano (= óxido de politetrametileno) y los grupos amino son alifáticos. A este respecto, la cadena poliéter puede ser lineal o ramificada. El peso molecular promedio en peso Mw (según se definió anteriormente) debe ascender a al menos 1800. El límite superior del peso molecular es menos crítico y puede situarse por ejemplo en 6000.

45 La masa bicomponente de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al menos un agente expansivo, preferiblemente en una cantidad, con respecto a la masa bicomponente total, desde aproximadamente un 0,1 hasta aproximadamente un 10 % en peso, en particular desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 5 % en peso.

50 Como agente expansivo son aptos, en principio, todos los agentes expansivos conocidos como, por ejemplo, los "agentes expansivos químicos", que liberan gases por descomposición, o "agentes expansivos físicos", es decir esferas huecas expansibles. Ejemplos de los primeros agentes expansivos mencionados son azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, di-nitrosopentametilentetramina, hidrazida de ácido 4,4'-oxi-bis-(bencenosulfónico), 3,3'-disulfhidrazida de difenilsulfona, 1,3-disulfhidrazida de benceno, semicarbazida de p-toluolsulfonilo. Resultan especialmente preferibles las microesferas huecas de plástico expansibles a base de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de acrilonitrilo/(met)acrilato. Pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo, con los nombres "Dualite®" o "Expancel®" de las empresas Pierce & Stevens o Casco Nobel. Para la activación, los agentes expansivos deben calentarse hasta una temperatura netamente superior a la temperatura ambiente, por ejemplo hasta al menos 60 °C o al menos 80 °C. En el caso de la masa bicomponente de acuerdo con la invención, este calentamiento se produce por sí solo tras el mezclado de ambos componentes, debido al calor de reacción de la reacción de endurecimiento exotérmica. No se requiere un aporte de calor desde el exterior.

65 La cantidad de agente expansivo depende del grado previsto de espumado. En el caso del uso como espuma estructural para reforzar y/o rigidizar estructuras huecas, por ejemplo en la fabricación de vehículos, se aspira por regla general a un aumento de volumen irreversible desde aproximadamente un 10 hasta aproximadamente un 300 %. La cantidad de agente expansivo requerido se sitúa entonces, por regla general, en el intervalo desde

aproximadamente un 0,5 hasta aproximadamente un 10 % en peso, preferiblemente desde aproximadamente un 1 % en peso hasta aproximadamente un 5 % en peso.

Por "aumento de volumen irreversible" ha de entenderse que la masa, además de la dilatación térmica normal y reversible conforme a su coeficiente de dilatación térmica, aumenta de manera irreversible su volumen en comparación con el volumen inicial a temperatura ambiente (22 °C) durante el espumado y el endurecimiento de tal manera que, una vez que vuelva a enfriarse hasta temperatura ambiente, sea dicho tanto por ciento mayor que antes. El grado de expansión indicado se basa, por tanto, en el volumen de la masa a temperatura ambiente antes y después del espumado y el endurecimiento.

Por regla general, las masas de acuerdo con la invención contienen además cargas conocidas en sí mismas como, por ejemplo, las diversas cretas molidas o precipitadas, negro de humo, carbonato de calcio-magnesio, talco, baritina así como en particular cargas de silicatos del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita, clorita. Preferiblemente pueden usarse simultáneamente cargas con contenido en mica; de manera muy especialmente preferible en este caso se trata de una denominada carga bicomponente de moscovita-mica y cuarzo.

Para reducir el peso, la masa puede contener, además de o en lugar de las cargas "normales" anteriormente mencionadas, denominadas cargas ligeras. Estas pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de esferas huecas metálicas como, por ejemplo, esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (filita), esferas huecas de plástico a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliésteres, microesferas huecas expandidas con material de pared a partir de copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímeros de - (met)acrilato de estireno así como en particular a partir de poli(cloruro de vinilideno) así como copolímeros del cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres del ácido (met)acrílico, esferas huecas cerámicas o cargas ligeras orgánicas de origen natural tales como cáscaras de nuez molidas, por ejemplo las cáscaras de las nueces de anacardo, nueces de coco o cáscaras de cacahuate así como harina de corcho o corcho en polvo. Resultan especialmente preferibles a este respecto aquellas cargas ligeras a base de microesferas huecas que garantizan en la masa endurecida una alta resistencia a la presión. El porcentaje en masa de las cargas ligeras en la masa bicomponente total asciende preferiblemente a de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10, en particular de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 8 % en peso. En particular son adecuadas las esferas huecas de vidrio.

En una forma de realización especialmente preferida, las masas térmicamente endurecibles contienen adicionalmente fibras, por ejemplo a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas –por ejemplo a partir de fibras de aluminio, de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, siendo estas fibras preferiblemente fibras de pulpa o fibras cortadas, que tienen una longitud de fibra entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 a 20 mm. Son especialmente preferibles en este caso las fibras de poliamida del tipo de fibras de aramida o también fibras de poliéster.

Además, las masas endurecibles de acuerdo con la invención pueden contener otros adyuvantes y aditivos corrientes como, por ejemplo, ablandadores, adyuvantes reológicos, humectantes, promotores de adherencia, conservantes, estabilizadores y/o pigmentos de color. En función del perfil de especificaciones con respecto a las propiedades de procesamiento, la flexibilidad, la acción rigidizadora requerida así como la unión adhesiva a los sustratos, es posible variar las relaciones de cantidad de los componentes individuales dentro de límites relativamente amplios.

Dado el caso, las masas de acuerdo con la invención pueden contener diluyentes reactivos para el ajuste del comportamiento de flujo. Diluyentes reactivos en el sentido de esta invención son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epoxi (glicidil éter o glicidil éster) con estructura alifática o aromática. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos son mono, di o triglicidil éter de monoalcoholes de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> o alquil fenoles así como los monoglicidil éteres del aceite de cáscara de la nuez de anacardo, diglicidil éter del etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentano diol, 1,6-hexano diol, ciclohexano dimetanol, triglicidil éter del trimetilol propano así como el glicidil éster de ácidos carbónicos de C<sub>6</sub> a C<sub>24</sub> o mezclas de los mismos.

Para los intervalos en cantidad preferidos de los componentes individuales en las masas endurecibles bicomponente de acuerdo con la invención son válidos en cada caso, independientemente unos de otros, los siguientes valores. A este respecto es especialmente preferible que todos los componentes se encuentren en los intervalos en cantidad mencionados. Los datos de cantidad en tanto por ciento en peso se refieren, en el marco de esta divulgación, siempre a toda la masa lista para el uso, tras el mezclado de ambos componentes y han de seleccionarse por tanto en su combinación de modo que toda la masa llegue al 100 % en peso tras el mezclado. Los intervalos en cantidad preferidos son:

- a) al menos un epóxido: 20 - 70 % en peso, preferiblemente del 30 al 50 % en peso,
- b) al menos un endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido: del 5 al 25 % en peso, preferiblemente del 8 al 18 % en peso,
- c) partículas con estructura núcleo-envuelta: 5 - 25 % en peso, preferiblemente 10 - 15 % en peso,

d) al menos un poli(alquilen éter) alifático, que lleva en cada extremo de cadena un grupo amino: 3 - 30 % en peso, preferiblemente del 5 al 20 % en peso,

e) posible resto hasta el 100 % en peso: otros aditivos (como por ejemplo cargas y/o cargas ligeras) o sustancias activas, entre las que se encuentra, con respecto a la masa bicomponente total, del 0,5 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 5 % en peso de agente expansivo, en caso de que se desee un espumado.

La masa endurecible bicomponente se presenta en su forma para almacenamiento y venta en dos componentes, que se mezclan entre sí inmediatamente antes de la aplicación. A este respecto es preferible que la masa se componga, antes del mezclado, de un componente A y un componente B separado del mismo, conteniendo el componente A el epóxido y preferiblemente partículas con estructura núcleo-envuelta y el componente B el endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido y el poli(alquilen-éter) alifático, que lleva en cada extremo de cadena un grupo amino. También pueden estar presente partículas con estructura núcleo-envuelta en el componente B. Si se usa adicionalmente un agente expansivo, este se añade preferiblemente al componente A. Sin embargo, también es posible su adición en el componente B.

Un uso preferido de las masas de acuerdo con la invención como adhesivo se encuentra en la reparación de vehículos de motor. Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de las masas endurecibles bicomponente de acuerdo con la invención para la adhesión de piezas de unión en la reparación de vehículos de motor, en el que se deja endurecer el adhesivo mezclado tras la unión de las piezas a una temperatura en el intervalo de la temperatura del ambiente, en particular en el intervalo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 °C. Como se describió más arriba, la masa se calienta por sí sola tras el mezclado debido a la reacción de endurecimiento exotérmica y se vuelve por tanto más caliente que la temperatura del ambiente mencionada. Por "endurecimiento a la temperatura del ambiente" quiere decirse por tanto que no tiene que aportarse calor adicional.

Además, la masa de acuerdo con la invención, en la medida en que contenga al menos un agente expansivo, puede servir como espuma estructural para reforzar y/o rigidizar estructuras huecas, en particular en la fabricación de vehículos. Por ejemplo, los espacios huecos que normalmente se refuerzan y/o rigidizan mediante la incorporación de espumas estructurales se encuentran en el área de los faldones laterales, las columnas o las vigas de techo.

Las masas de acuerdo con la invención presentan, tras el endurecimiento, también a muy bajas temperaturas (de hasta -40 °C), una tenacidad al impacto muy alta, de modo que se cumplen los requisitos en cuanto a seguridad en caso de accidente de vehículos, también a bajas temperaturas.

Ejemplos de realización y comparativos:

A partir de las materias primas conforme a las siguientes tablas se produjeron los componentes A y B de acuerdo con la invención y productos comparativos. A este respecto, el componente A contenía el epóxido, las partículas núcleo-envuelta y las esferas huecas de vidrio y el componente B contenía endurecedores diamina y los endurecedores (*toughener*).

Para la producción de formulaciones sintéticas se produjeron inicialmente, por separado, los componentes individuales A y B. Para ello se mezclaron los constituyentes individuales de los respectivos componentes a vacío. A continuación se mezclaron los componentes A y B entre sí y esta mezcla se aplicó de inmediato sobre los cuerpos de prueba preparados. A continuación se ajustó mediante distribución de algunas esferas de vidrio un grosor de capa de adhesivo de 250 µm y los cuerpos de prueba se unieron en la disposición geométrica indicada en DIN ISO 11343. Los cuerpos de prueba se fijaron con pinzas metálicas y el adhesivo se endureció a temperatura ambiente durante al menos 48 h.

Para someter a prueba la resistencia al descascarillado al impacto a diferentes temperaturas se usaron cuerpos de prueba como los que se describen en la norma alemana DIN ISO 11343. Antes de la adhesión, las superficies de adhesivo se limpiaron con chorro de escoria de cámara de fusión a 0,1 - 0,5 mm y a continuación se eliminó la suciedad de aceite residual con un limpiador de hidrocarburos orgánico (por ejemplo Teroson Cleaner FL).

Para la determinación de la resistencia al descascarillado al impacto se usó un péndulo de impacto RKP 450 de la empresa Zwick Roell, y el ensayo se realizó con una velocidad de golpeo de la cuña de 2 m/s. La resistencia al descascarillado al impacto se midió a temperatura ambiente, a -30 °C y a -40 °C. Para las dos temperaturas bajas se acondicionaron los cuerpos de prueba al menos una hora a de -25 °C a -30 °C y a continuación se enfriaron definitivamente en la cámara ambiental del aparato de medición hasta la temperatura indicada y se midieron. A partir del diagrama fuerza-tiempo captado se determinó, tras conversión al trayecto recorrido de la cuña y posterior integración, el trabajo de descascarillado al impacto realizado en julios y se indica en las siguientes tablas como "tenacidad al impacto".

Las indicaciones de cantidades de las siguientes tablas se entienden en [g]. Las indicaciones de peso molecular significan los pesos moleculares promedio Mw, que pueden determinarse mediante GPC con patrón polietilenglicol,

## ES 2 641 238 T3

y se indican como promedios de peso molecular relativo en equivalentes molares de polietilenglicol en g/mol = Dalton. Los intervalos indican la varianza de la determinación de peso molecular.

5

Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	
13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	Partículas con estructura núcleo-envuelta
51,8	51,8	51,8	51,8	51,8	Resina DGEBA
2	4	6	4	4	Esferas huecas de vidrio
8,4	8,4	8,4	--	--	Poli-THF Mw 2600 +/- 100, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	PPG Mw1800 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	--	PPG Mw 2550 +/- 50, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	PPG Mw 5000 +/-100, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	Poli-THF Mw 2100 +/- 50, amina aromática, lineal
--	--	--	--	--	Copolímero de poli-THF/PPG Mw 1350 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	8,4	--	Copolímero de poli-THF/PPG Mw 2000 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	8,4	Poli-THF Mw 3050 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	--	PPG Mw aprox. 400, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	Poli-THF Mw 300 +/- 20, amina alifática, ramificada
7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	3,3'-oxi-bis(etilenoxi)bis)propilamina (CAS 4246-51-9)
5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	Poliamidoamina
2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	Isoforondiamina (CAS 2855-13-2)
14,71	10,6	13,34	11,29	15,87	Tenacidad al impacto a T = 20 °C en [J]
6,10	8,20	6,70	7,47	9,87	Tenacidad al impacto a T = -30 °C en [J]
6,8	7,1	5,20	5,09	9,72	Tenacidad al impacto a T = -40 °C en [J]

Comparat. 1		Comparat. 2	Comparat. 3	Comparat. 4	Comparat. 5	Comparat. 6
13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
51,8	51,8	51,8	51,8	51,8	51,8	51,8
2	4	6	4	4	4	4
Partículas con estructura núcleo-envuelta						
Resina DGEBA						
Esferas huecas de vidrio						
--	--	--	--	--	--	--
8,4	8,4	8,4	--	--	--	--
--	--	8,4	--	--	--	--
--	--	--	8,4	8,4	--	--
--	--	--	--	--	8,4	8,4
--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--
7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
3,3'-oxi-bis(etileno)bis(propilamina) (CAS 4246-51-9)						
Poliamidoamina						
Isoforondiamina (CAS 2855-13-2)						
8,42	8,34	9,41	9,47	2,81	8,94	8,94
< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Tenacidad al impacto a T = 20 °C en [J]						
Tenacidad al impacto a T = -30 °C en [J]						
Tenacidad al impacto a T = -40 °C en [J]						

Comparat. 7		Comparat. 8	Comparat. 9	Comparat. 10	Comparat. 11	Comparat. 12
13,2	13,2	13,2	13,2	13,2		Partículas con estructura núcleo-envuelta
51,8	51,8	51,8	51,8	51,8	51,6	Resina DGEBA
4	4	4	4	4	4	Esferas huecas de vidrio
--	--	--	--	--	8,4	Poli-THF Mw 2600 +/- 100, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	--	PPG Mw1800 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	--	--	PPG Mw 2550 +/- 50, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	--	PPG Mw 5000 +/-100, amina alifática, ramificada
--	--	--	--	--	--	Poli-THF Mw 2100 +/- 50, amina aromática, lineal
8,4	--	--	--	--	--	Copolimero de poli-THF/PPG Mw 1350 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	--	--	Copolimero de poli-THF/PPG Mw 2000 +/- 50, amina alifática, lineal
--	--	--	--	8,4	--	Poli-THF Mw 3050 +/- 50, amina alifática, lineal
--	8,4	--	--	--	--	PPG Mw aprox. 400, amina alifática, ramificada
--	--	8,4	--	--	--	Poli-THF Mw 300 +/- 20, amina alifática, ramificada
7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	3,3'-oxi-bis(etilenoxi)bis)propilamina (CAS 4246-51-9)
5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	Poliamidoamina
2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	Isoforondiamina (CAS 2855-13-2)
7,13	1,59	6,83	< 1	< 1	< 1	Tenacidad al impacto a T = 20 °C en [J]
< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	Tenacidad al impacto a T = -30 °C en [J]
1,42	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	Tenacidad al impacto a T = -40 °C en [J]

## REIVINDICACIONES

1. Masa endurecible bicomponente, que contiene, tras mezclar ambos componentes:
- 5 a) al menos un epóxido,  
 b) al menos un endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido,  
 c) partículas con estructura núcleo-envuelta,  
 d) al menos un polialquilen éter alifático, que lleva un grupo amino en cada extremo de cadena,  
 10 caracterizada por que el componente d) es distinto del componente b) y se selecciona de homo- o copolímeros de tetrahidrofurano, que llevan grupos terminales amino alifáticos y que presentan un peso molecular promedio en peso Mw de al menos 1800, determinado por medio de GPC y con respecto al patrón polietilenglicol.
2. Masa endurecible bicomponente según la reivindicación 1, caracterizada por que al menos un epóxido a) es líquido a 22 °C y a presión normal.
- 15 3. Masa endurecible bicomponente según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el componente b) se selecciona de
- 20 i) polialquilenglicoles lineales di- o trifuncionales con terminación amino, a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno,  
 ii) poliamidoaminas así como derivados de las mismas y  
 iii) poliaminas cicloalifáticas
- así como mezclas de las mismas.
- 25 4. Masa endurecible bicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que como componente b) se utiliza una mezcla de al menos dos, preferiblemente al menos tres, aminas diferentes.
- 30 5. Masa endurecible bicomponente según la reivindicación 4, caracterizada por que las aminas de la mezcla se seleccionan de 3,3'-oxi-bis(etilenoxi)bispropilamina, poliamidoamina e isofofundiamina.
- 35 6. Masa endurecible bicomponente según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las partículas con estructura núcleo-envuelta c) constituyen partículas de caucho con estructura núcleo-envuelta que presentan un núcleo de tipo caucho y una envoltura de polímeros orgánicos.
- 40 7. Masa endurecible bicomponente según la reivindicación 6, caracterizada por que las partículas de caucho con estructura núcleo-envuelta presentan un núcleo de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y una envoltura de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea superior a 25 °C.
- 45 8. Masa endurecible bicomponente según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que contiene adicionalmente al menos un agente expansivo, preferiblemente con un porcentaje en cantidad, con respecto a la masa bicomponente total, de desde un 0,1 hasta un 10 % en peso, preferiblemente desde un 0,5 hasta un 5 % en peso.
- 50 9. Masa endurecible bicomponente según una o varias der reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que contiene los componentes individuales en los siguientes intervalos de porcentaje de masa, en % en peso con respecto a la masa total de la masa endurecible bicomponente mezclada:
- a) al menos un epóxido: 20 - 70 %, preferiblemente del 30 al 50 %  
 b) al menos un endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido: del 5 al 25 %, preferiblemente del 8 al 18 %  
 c) partículas con estructura núcleo-envuelta: 5 - 25 %, preferiblemente 10 - 15 %  
 d) al menos un poli(alquilen éter) alifático, que lleva en cada extremo de cadena un grupo amino alifático: 3 - 30 %, preferiblemente del 5 al 20 %  
 55 e) dado el caso otros aditivos o sustancias activas, entre las que se incluyen, con respecto a la masa bicomponente total, del 0,5 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 5 % en peso de agente expansivo, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales hasta el 100 % y un.
- 60 10. Masa endurecible bicomponente según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que, antes del mezclado, se compone de un componente A y de un componente B separado del mismo, conteniendo el componente A el epóxido y las partículas con estructura núcleo-envuelta y el componente B el endurecedor reactivo a temperatura ambiente para el epóxido y el poli(alquilen éter) alifático, que lleva en cada extremo de cadena un grupo amino alifático.
- 65

11. Uso de una masa endurecible bicomponente según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 para la adhesión de piezas de unión en la reparación de vehículos de motor.

5 12. Uso según la reivindicación 11, en el que se deja endurecer el adhesivo mezclado a la temperatura del ambiente en el intervalo desde 10 hasta 30 °C.

13. Uso de una masa endurecible bicomponente según una o varias de las reivindicaciones 8 a 10, que contiene al menos un agente expansivo, como espuma estructural para reforzar o rigidizar estructuras huecas, en particular en la fabricación de vehículos.