

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 122**

51 Int. Cl.:

**C09J 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2012 PCT/EP2012/056312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139974**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12713964 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2697328**

54 Título: **Adhesivos modificados a resistencia elevada a los choques**

30 Prioridad:

**12.04.2011 DE 102011007187**  
**21.04.2011 DE 102011007897**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RENKEL, MARTIN;**  
**BARRIAU, EMILIE;**  
**HORNUNG, MARTIN y**  
**SCHÖNFELD, RAINER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 644 122 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

Adhesivos modificados a resistencia elevada a los choques

5 La presente invención se refiere a adhesivos de resina epoxídica que pueden curarse térmicamente, que contienen  
 10 precursores de un modificador a resistencia elevada a los choques, así como a un procedimiento para su  
 preparación. Éste comprende que se preparen dos mezclas previas, se mezclen y eventualmente se dejen curar  
 previamente tras aplicación sobre una de las piezas de construcción que van a unirse. El mecanismo de curado  
 previo se basa en una reacción de polimerización de resinas de cianato reactivas; la red polimérica que se forma *in*  
 15 *situ* modifica la resistencia al choque del adhesivo posterior. El curado definitivo para dar el adhesivo se realiza  
 posteriormente con calentamiento debido a la reacción de curado inducida térmicamente de los prepolímeros de  
 resina epoxídica.

15 Los sistemas de resina a base de epóxido se usan desde hace tiempo con éxito como adhesivos o masas de  
 reparación para consumidores, bricoladores y artesanos así como en la industria aeronáutica, automovilística o  
 electrónica como adhesivos, materias sellantes o para el revestimiento de superficies o como sistemas de resina con  
 una serie de distintos materiales para la fabricación de materiales compuestos. Las formulaciones que pueden  
 curarse, que contienen mezclas de epóxido/endurecedor, son adecuadas en particular como adhesivos  
 20 estructurales. Una propiedad importante del sistema de resina no curado es su viscosidad, que es importante para la  
 manipulación y procesabilidad. Las propiedades de material importantes de las formulaciones curadas son según  
 esto entre otras cosas la fuerza adhesiva (con frecuencia determinada como resistencia a la tracción y al  
 cizallamiento), el módulo E, el alargamiento de rotura y las resistencias al descascarillamiento por impacto. A este  
 respecto se exigen requerimientos especialmente altos a adhesivos, que unen componentes esenciales de un  
 25 vehículo, y a este respecto tampoco deben fallar en situaciones de accidente. Idealmente presentan tales adhesivos  
 una capacidad de adhesión así como una resistencia al choque de manera que por ejemplo las piezas de  
 construcción metálicas pegadas se deformen mediante el choque, mientras que la unión adhesiva experimente un  
 daño sólo insignificante y no se rompa de manera frágil.

30 Para la optimización de estas propiedades se ha descrito ya la adición de distintas clases de compuestos en el  
 estado de la técnica.

35 Así se divulga por ejemplo en el documento WO 2007/025007 añadir a una mezcla de resina epoxídica partículas de  
 caucho con una estructura de núcleo-envoltura así como otros modificadores de la resistencia al choque o bien  
 mejoradores de la tenacidad. Como modificadores de la resistencia al choque se mencionan por ejemplo  
 poliuretanos, que se derivan de polioxialquilenos con hidroxilo terminal, como por ejemplo polipropilenglicol o  
 politetrahidrofurandiol.

40 El documento WO 2009/017690 describe composiciones de adhesivo a base de resina epoxídica que pueden  
 curarse; las composiciones contienen en una forma de realización al menos una resina epoxídica y al menos un  
 poliuretano.

45 El documento WO 96/11240 A1 describe un adhesivo estructural con propiedades de adhesivo sensible a la presión  
 ("*pressure sensitive adhesive*"), que se encuentra y se usa en particular como tiras de adhesivo. El adhesivo  
 estructural contiene dos tipos de polímero distintos: un polímero telequérico (por ejemplo un polioli) y un polímero  
 heterotelequérico, cuyo un grupo terminal coincide con aquél del polímero telequérico. El otro grupo terminal del  
 polímero heterotelequérico puede ser por ejemplo un grupo epóxido.

50 El documento US 4 740 539 A describe un adhesivo estructural de dos componentes que está constituido por una  
 mezcla de un componente epoxídico y un componente de endurecedor, en el que el componente epoxídico contiene  
 un poliepóxido y un poliisocianato, y el componente de endurecedor contiene un catalizador de homopolimerización  
 y una poliamina.

55 No obstante, los procedimientos conocidos ya por el estado de la técnica para la mejora de las propiedades de  
 material de los sistemas curados no pueden cumplir aún todos los requerimientos completamente. En particular, los  
 mejoradores de la resistencia al choque conocidos por el estado de la técnica elevan normalmente la viscosidad de  
 las preparaciones de aplicación, de modo que debe gestionarse un gasto más alto en el procesamiento (aplicación  
 con temperaturas elevadas y/o presiones altas). Por tanto existe ahora como antes una necesidad de desarrollar  
 técnicas que permitan una optimización de las propiedades mecánicas así como que se caractericen por una  
 60 manejabilidad mejorada.

65 La presente invención propone una solución de este problema. En lugar o bien adicionalmente a los modificadores  
 de la resistencia al choque del estado de la técnica se forma *in situ* en los sistemas de adhesivo de acuerdo con la  
 invención en el contexto de la reacción de curado previo una red de polímero, preferentemente una red de  
 poliuretano. De esta manera se mejora no sólo la resistencia al descascarillamiento por impacto del adhesivo  
 epoxídico resultante, sino que se hace posible al mismo tiempo formular las mezclas previas del adhesivo con baja  
 viscosidad y de manera correspondiente a esto procesarlas de manera sencilla con técnicas habituales. Además se

caracterizan los sistemas de acuerdo con la invención mediante una estabilidad frente a la separación por lavado mejorada durante el proceso de pretratamiento y lacado de las piezas de unión, en particular de la carrocería en la construcción de automóviles.

5 Los adhesivos de acuerdo con la invención son adecuados por sus propiedades especiales en particular como adhesivos para adhesiones constructivas, en particular en la construcción de automóviles y aviones. Los sistemas adhesivos de acuerdo con la invención permiten una transferencia de fuerza suficiente entre las piezas de construcción unidas con al mismo tiempo suficiente flexibilidad de la adhesión y garantizan por consiguiente la estabilidad y/o funciones de las piezas de construcción resultantes.

10 Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, un agente para la preparación de un adhesivo epoxídico modificado a resistencia elevada a los choques que comprende al menos dos componentes A y B confeccionados de manera separada uno de otro, en el que

- 15 (a) el componente A contiene al menos un compuesto con dos o varios grupos isocianato así como uno o varios aditivos adicionales,  
 (b) el componente B contiene al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, así como uno o  
 20 (c) al menos uno de los componentes A o B contiene como aditivo al menos un prepolímero de epóxido, que es líquido a 22 °C,  
 (d) al menos uno de los componentes A o B contiene como aditivo al menos un endurecedor latente para prepolímeros de epóxido y  
 25 (e) los componentes A y B no contienen agente expansor térmicamente activable.

Es en principio posible que los agentes de acuerdo con la invención presenten dos o varios, por ejemplo tres, componentes. Sin embargo se prefiere de acuerdo con la invención confeccionar el agente de acuerdo con la invención como agentes de dos componentes.

30 Por "preparación de aplicación resultante" se entiende de acuerdo con la invención cualquier forma de la mezcla de los componentes A y B de este agente de dos componentes.

Todas las indicaciones de promedios de peso molecular en el contexto de la presente solicitud se entienden como peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), que se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) con poliestireno como patrón.

35 Como primera parte constituyente esencial contiene el componente A de los agentes de acuerdo con la invención al menos un compuesto con dos o varios grupos isocianato.

40 Como "compuesto con dos o varios grupos isocianato" en el sentido de la presente invención son adecuados en particular los isocianatos difuncionales (diisocianatos), isocianatos trifuncionales (triisocianatos) y/o poliisocianatos conocidos para aplicaciones de adhesivo. Por "poliisocianatos" se entiende de acuerdo con la invención compuestos que presentan más de tres grupos isocianato. Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención compuestos con dos o más grupos isocianato por molécula.

45 Además de los di-, tri- y/o poliisocianatos monoméricos pertenecen también los di-, tri- y/o poliisocianatos oligoméricos y/o poliméricos (prepolímeros reactivos) a los "isocianatos" preferentes de acuerdo con la invención.

50 Por un "oligómero" se entiende de acuerdo con la invención un compuesto con menos de 4 unidades de repetición.

De manera correspondiente a esto, por un "polímero" se entiende un compuesto con 4 o más unidades de repetición. Ha resultado especialmente preferente usar mezclas de compuestos con dos o varios grupos isocianato, como por ejemplo mezclas de oligómeros.

55 Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos monoméricos adecuados son 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-, 2,4- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), alofanatos del MDI, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del tolulendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano,  
 60 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-di-isocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, ftalato de bis-isocianato-etilo, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, ácido graso dimérico-diisocianato. Son especialmente adecuados isocianatos alifáticos tales como hexametilendiisocianato, undecano-, dodecametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-2,3,3-trimetil-hexametileno, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1,3- o 1,4-tetrametilxililendiisocianato,  
 65

isoforondiisocianato, 4,4-diciclohexilmetano-diisocianato, éster lisínico-diisocianato o tetrametilxililendiisocianato (TMXDI). En este grupo pueden preferirse especialmente los diisocianatos alifáticos.

5 Se prefieren los isocianatos difuncionales. Sin embargo pueden usarse conjuntamente isocianatos trifuncionales al menos proporcionalmente. Como isocianatos trifuncionales son adecuados isocianatos, que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino. Los isocianatos adecuados para la preparación de trimeros son los diisocianatos ya mencionados anteriormente, prefiriéndose especialmente los productos de trimerización de HDI, TMXDI o IPDI. Además se prefieren de acuerdo con la invención los di-, tri- o poliisocianatos poliméricos, como 10 en particular el MDI polimérico, así como mezclas de di-, tri- o poliisocianatos poliméricos con di-, tri- o poliisocianatos monoméricos.

15 Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención compuestos con dos o varios grupos isocianato, que presentan una estructura de poliéter. Los derivados que contienen grupos isocianato de polietilenglicol, polipropilenglicol y/o politetrahidrofurano se prefieren especialmente de acuerdo con la invención. Los adhesivos epoxídicos, que están dotados de poliuretanos que se forman in situ a base de estos isocianatos, se caracterizan por una combinación especialmente ventajosa de resistencia al choque y estabilidad dimensional antes del curado.

20 Además ha resultado ventajoso cuando los compuestos con dos o varios grupos isocianato presentan un peso molecular promedio inferior a 5000 g/mol, en particular inferior a 3000 g/mol. Se prefieren igualmente compuestos con dos o varios grupos isocianato con un peso molecular promedio de más de 150 g/mol, en particular de más de 250 g/mol.

25 Los compuestos con dos o varios grupos isocianato con un peso equivalente de isocianato de 80 g/eq a 2000 g/eq, en particular de 125 g/eq hasta 1000 g/eq han resultado preferentes de acuerdo con la invención en cuanto a su reactividad.

30 Los agentes de la presente invención contienen el al menos un compuesto con dos o varios grupos isocianato preferentemente en una cantidad del 2 % al 70 % en peso, en particular del 5 % al 50 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

35 El componente A de los agentes de acuerdo con la invención contiene el (los) compuesto(s) con dos o varios grupos isocianato junto con uno o varios aditivos. Por un "aditivo" se entiende de acuerdo con la invención otra parte constituyente que está confeccionada conjuntamente con el compuesto que contiene grupos isocianato. A este respecto, la naturaleza de la otra parte constituyente no desempeña de acuerdo con la invención ningún papel, es decir el aditivo puede ser por ejemplo otra sustancia activa, como por ejemplo un endurecedor o un prepolímero epoxídico, una carga pura o un compuesto que mejora la estabilidad en almacenamiento del compuesto de isocianato.

40 Además es esencial de acuerdo con la invención que el componente B del agente de acuerdo con la invención contenga al menos un compuesto, que presente al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi.

45 Los compuestos están de acuerdo con la invención "libres de grupos epóxido", cuando estos no contienen grupos epóxido de la molécula. Los trabajos que se basan en el contexto de esta invención han dado como resultado que la función del compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, no puede adquirirse por prepolímeros de epóxido, que además disponen de un número correspondiente de grupos hidroxilo. Mediante la presencia adicional de los compuestos esenciales de la invención es posible de acuerdo con la invención ajustar de manera óptima la resistencia al choque así como la estabilidad dimensional del agente adhesivo 50 resultante.

Por tanto son de acuerdo con la invención compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo y/o grupos tiol. Los grupos -OH reactivos se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención. De manera correspondiente a esto puede ser preferente cuando el componente B contiene al menos un diol y/o polioli, preferentemente al menos un polioli. 55

Se prefiere especialmente de acuerdo con la invención cuando el componente B contiene al menos un compuesto, que presenta al menos dos grupos hidroxilo reactivos y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, así como uno o varios aditivos adicionales. 60

Como dioles o polioles pueden seleccionarse los polioles conocidos por la tecnología de poliuretanos con un peso molecular promedio de hasta 50000 g/mol. Éstos pueden seleccionarse por ejemplo a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliácridatos o poliamidas, debiendo presentar estos polímeros adicionalmente grupos OH. 65

Por ejemplo son adecuados polietilenpolieterpolioles di- o trifuncionales.

Los polieterpolioles adecuados son por ejemplo poliéteres lineales o ramificados que presentan una multiplicidad de enlaces éter y que contienen al menos dos grupos alcohol, preferentemente en los extremos de cadena. Éstos no contienen esencialmente otros grupos funcionales distintos de los grupos OH. Tales polieterpolioles se producen como productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados por ejemplo los productos de reacción de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos con dioles alifáticos, tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y 2,3-butanodiol, pentanodiolos y hexanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metilpropanodiol, poliglicerol, 1,6-hexanodiol, 2,4,4-trimetilhexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, 1,4-ciclohexanodimetanol, o dioles aromáticos, tales como 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, bisfenol A, bisfenol F, brencatequina, resorcina, hidroquinona o mezclas de dos o más de los mismos. Otros polioles adecuados en el contexto de la invención se producen mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Además son también adecuados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, como glicerina, trimetiletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los óxidos de alquileo. Éstos presentan el mismo número de grupos OH terminales que el alcohol de partida.

En lugar de o junto con los polieterpolioles pueden usarse también poliesterpolioles. Éstos se producen mediante una reacción de policondensación de un alcohol polihidroxilado con por ejemplo de 2 a 15 átomos de C y preferentemente 2 o 3 grupos OH con uno o varios ácidos policarboxílicos, preferentemente aquéllos con 2 a 14 átomos de C (incluyendo los átomos de C de los grupos carboxilo) y con 2 a 6 grupos carboxilo. A este respecto se prefieren ácidos dicarboxílicos, que junto con dioles conducen a poliesterdioles lineales o con trioles a poliestertrioles ramificados. A la inversa pueden obtenerse poliestertrioles ramificados también mediante reacción de un diol con un ácido tricarboxílico. Como componente alcohol del poliesterpoliol pueden usarse por ejemplo: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, los butanodiolos isoméricos, pentanodiolos, hexanodiolos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4,4-trimetilhexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, ciclohexanodiol-1,4, 1,4-ciclohexanodimetanol, o dioles aromáticos, tales como 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, bisfenol A, bisfenol F, brencatequina, resorcina, hidroquinona. Los ácidos carboxílicos adecuados son por ejemplo: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido acónito, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico y otros. En lugar de los ácidos carboxílicos pueden tratarse también sus anhídridos.

Debido al comportamiento de reticulación especialmente adecuado para la aplicación de acuerdo con la invención se prefiere usar diisocianatos en combinación con polioles trifuncionales y/o dioles alifáticos. Polietilendieterpolioles y/o butanodiolos, en particular 1,4-butanodiol, pueden ser representantes muy especialmente preferentes del grupo de los dioles o polioles.

En una forma de realización preferente de la presente invención ha resultado ventajoso cuando el compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, presenta una estructura de poliéter. Estos son por ejemplo los correspondientes derivados de polietilenglicol, polipropilenglicol y/o politetrahidrofurano. Los derivados con hidroxilo terminal de polietilenglicol, polipropilenglicol y/o politetrahidrofurano se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención. Además ha resultado muy especialmente preferente de acuerdo con la invención el grupo de los alquildioles, como por ejemplo butanodiol y hexanodiol. Estos polioles y dioles preferentes tienen una influencia especialmente ventajosa sobre la resistencia al choque de los adhesivos resultantes.

Además ha resultado ventajoso, cuando el compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, presenta un promedio de peso molecular de menos de 4000 g/mol, preferentemente de menos de 2000 g/mol. Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol y al mismo tiempo están libres de grupos epóxido, y presentan un peso molecular promedio de al menos 60 g/mol, en particular al menos 90 g/mol.

La proporción de peso equivalente de isocianato con respecto a peso equivalente de hidroxilo se encuentra de acuerdo con la invención preferentemente en el intervalo de 1 : 5 a 1 : 1.

Los agentes de la presente invención contienen los compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y que al mismo tiempo están libres de grupos epoxi, preferentemente en una cantidad del 0,5 % al 60 % en peso, en particular del 1,5 % al 35 % en peso en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

Además puede ser preferente que los agentes de acuerdo con la invención contengan uno o varios dioles y/o polioles en una cantidad del 0,5 % al 60 % en peso, en particular del 1,5 % al 35 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

El componente B de los agentes de acuerdo con la invención contiene el (los) compuesto(s), que presentan al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo están libres de grupos epoxi, junto con uno o varios aditivos. Por un "aditivo" se entiende de acuerdo con la invención otra parte constituyente que se confecciona conjuntamente con el compuesto que contiene grupos OH o SH. A este respecto, la naturaleza de la otra parte constituyente de acuerdo con la invención no desempeña ningún papel, es decir el aditivo puede ser por ejemplo otra sustancia activa, como por ejemplo un endurecedor o un prepolímero de epóxido, una carga pura o un compuesto que mejora la estabilidad en almacenamiento del componente B.

Como tercera parte constituyente esencial contiene al menos uno de los componentes A y/o B como aditivo al menos un prepolímero de epóxido que es líquido a 22 °C.

Los prepolímeros de epóxido, a continuación denominados también "resinas epoxídicas", pueden ser compuestos de poliepóxido básicamente saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos.

Las resinas epoxídicas adecuadas se seleccionan, por ejemplo, de resinas epoxídicas del tipo bisfenol-A, resinas epoxídicas del tipo bisfenol-S, resinas epoxídicas del tipo bisfenol-F, resinas epoxídicas del tipo fenol-novolaca, resinas epoxídicas del tipo cresol-novolaca, productos epoxidados de numerosas resinas fenólicas modificadas con dicitropentadieno, que pueden obtenerse mediante reacción de dicitropentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas epoxídicas aromáticas tales como resinas epoxídicas con estructura base de naftaleno y resinas epoxídicas con estructura base de fluoreno, resinas epoxídicas alifáticas como neopentilglicoldiglicidiléter y 1,6-hexanodioldiglicidiléter, resinas epoxídicas alicíclicas como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) y resinas epoxídicas con un heteroanillo como triglicidilisocianurato. En particular comprenden las resinas epoxídicas por ejemplo el producto de reacción de bisfenol A y epíclorhidrina, el producto de reacción de fenol y formaldehído (resinas de novolaca) y epíclorhidrina, éster glicidílico así como el producto de reacción de epíclorhidrina y p-aminofenol.

Otros polifenoles, que proporcionan prepolímeros de resina epoxídica adecuados mediante reacción con epíclorhidrina (o epibromhidrina) son: resorcina, 1,2-dihidroxibenceno, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftaleno.

Otros prepolímeros de epóxido adecuados son poliglicidiléteres de polialcoholes o diaminas. Tales poliglicidiléteres se derivan de polialcoholes, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

Otras resinas epoxídicas preferentes que pueden obtenerse comercialmente comprenden en particular óxido de octadecileno, epíclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, diglicidiléteres de bisfenol A (por ejemplo aquéllos 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-671", "DER-732" y "DER736" de Dow Chemical Co.), dióxido de vinilciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexeno, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), bis(2,3-epoxi-ciclopentil)éter, epóxido alifático modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por ejemplo productos de cresol de Sartomer), resina de silicona que contiene funcionalidad epóxido, resinas epoxídicas retardadoras de la llama (por ejemplo "DER-580", una resina epoxídica bromada del tipo bisfenol, que puede obtenerse de Dow Chemical Co.), 1,4-butanodiol-diglicidiléter de una fenolformaldehído-novolaca (por ejemplo "DEN-431" y "DEN-438" de Dow Chemical Co.), así como resorcina-diglicidiléter (por ejemplo "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidiléter como por ejemplo alquil(C8-C10)-glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 7" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), alquil(C12-C14)-glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), butilglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-terc-butilfenil-glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidiléteres polifuncionales tales como por ejemplo diglicidiléter de 1,4-butanodiol (por ejemplo "HELOXY Modifier 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de neopentilglicol (por ejemplo "HELOXY Modifier 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de ciclohexanodimetanol (por ejemplo "HELOXY Modifier 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetiloletano-triglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetilolpropano-triglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 48" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidiléter de un poliol alifático (por ejemplo "HELOXY Modifier 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicoldiepóxido (por ejemplo "HELOXY Modifier 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), epóxidos de bisfenol F (por ejemplo "EPN-1138" o GY-281" de Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorena (por ejemplo "Epon 1079" de Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferentes 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, 1002,

1031 etc. de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT™ 1071, HPT™ 1079 igualmente de Hexion Specialty Chemicals Inc., como resinas de novolaca además por ejemplo Epi-Rez™ 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo Chemical, Quatrex5010 de Dow Chemical Co., RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclón™ N673 de DaiNippon Ink Chemistry o Epicote™ 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

5 En particular, los prepolímeros de epóxido multifuncionales, como por ejemplo las resinas de novolaca y los derivados de tetrafeniloleto, han resultado resinas preferentes de acuerdo con la invención para el aumento de la temperatura de transición vítrea y la mejora asociada a esto de las propiedades mecánicas.

10 Además puede ser preferente de acuerdo con la invención usar prepolímeros de epóxido que están esencialmente libres de grupos hidroxilo. Esencialmente libres de grupos hidroxilo están los prepolímeros de epóxido cuando éstos presentan un peso equivalente de hidroxilo de al menos 4000 g/eq, como por ejemplo el producto vendido con la denominación comercial DER332.

15 Además pueden usarse los siguientes poliepóxidos al menos proporcionalmente con: poliglicidilésteres de ácidos policarboxílicos, por ejemplo productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácidos oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácido graso dimérico.

20 El equivalente de epóxido de poliepóxidos adecuados puede variar entre 150 y 50000, preferentemente entre 170 y 5000. Por ejemplo es adecuada una resina epoxídica a base de epiclorhidrina/bisfenol-A, que presenta un peso equivalente de epóxido de 475 a 550 g/eq o un contenido en grupos epóxido en el intervalo de 1820 a 2110 mmol/g. El punto de ablandamiento determinado según RPM 108-C se encuentra en el intervalo de 75 a 85 °C.

25 A este respecto contienen los agentes de acuerdo con la invención al menos un prepolímero de epóxido que es líquido a temperatura ambiente (22 °C). Éste reduce la viscosidad de la mezcla previa y facilita por tanto la introducción de las dos mezclas previas en el molde.

30 Por tanto contiene al menos uno de los componentes A o B, preferentemente tanto el componente A como también el componente B, un prepolímero de epóxido líquido a 22 °C.

Sin embargo puede ser preferente también que sólo uno de los componentes A o B, preferentemente el componente B, contenga un prepolímero de epóxido líquido a 22 °C.

35 Como prepolímeros de epóxido líquidos a temperatura ambiente se usan preferentemente productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F. Las resinas epoxídicas líquidas a temperatura ambiente tienen por regla general un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 150 g/eq a aproximadamente 480 g/eq. Se prefiere especialmente un intervalo de peso equivalente de epóxido de 182 g/eq a 350 g/eq.

40 Sin embargo puede preferirse igualmente que al menos uno de los componentes A o B, preferentemente al menos el componente B, contenga adicionalmente al prepolímero de epóxido líquido a 22 °C un prepolímero de epóxido sólido o semisólido a 22 °C. Esto contribuye a que los cuerpos moldeados presenten tras el curado previo la resistencia necesaria y se reduce la pegajosidad de los cuerpos moldeados en comparación con cuerpos moldeados que contienen sólo prepolímeros de resina epoxídica líquidos.

45 Las resinas epoxídicas sólidas a temperatura ambiente (22 °C) pueden obtenerse igualmente a partir de polifenoles y epiclorhidrina. Se prefieren especialmente en este caso aquéllas a base de bisfenol A o bisfenol F con un punto de fusión entre 45 °C y 90 °C, preferentemente entre 50 °C y 80 °C. De las resinas epoxídicas líquidas se diferencian estas últimas por su peso molecular más alto, de manera que éstas se vuelven sólidas a temperatura ambiente. De acuerdo con la invención tienen las resinas epoxídicas sólidas un peso equivalente de epóxido de  $\geq 400$  g/eq. Se prefiere especialmente un peso equivalente de epóxido de 450 g/eq a aproximadamente 900 g/eq. Las resinas epoxídicas semisólidas se encuentran en sus propiedades a 22 °C entre resinas epoxídicas sólidas y líquidas. A diferencia de resinas epoxídicas líquidas no adoptan éstas en el intervalo de 10 minutos bajo la influencia de la fuerza de la gravedad la forma del recipiente y forman una superficie esencialmente lisa, pero son estables dimensionalmente bajo la influencia de la fuerza de gravedad durante al menos 10 minutos. Éstas pueden deformarse sin embargo mediante presión ejercida manualmente, sin que se rompan o tras cesar la presión adopten la forma antigua de nuevo al menos de manera aproximada. Las resinas epoxídicas semisólidas pueden deformarse por tanto manualmente de manera fácil, sin embargo no elásticamente.

60 En una forma de realización muy especialmente preferente ha resultado ventajoso cuando sólo el componente B contiene una resina epoxídica, es decir que el componente A está libre de resinas epoxídicas. Las preparaciones están de acuerdo con la invención "libres de resinas epoxídicas" cuando éstas contienen menos del 3 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente menos del 0,1 % en peso de una resina epoxídica. Las composiciones de este tipo se caracterizan en particular por una estabilidad en almacenamiento aumentada.

65

- Eventualmente pueden contener los agentes de acuerdo con la invención como prepolímeros de epóxido adicionales también diluyentes reactivos para el ajuste del comportamiento de flujo. Los diluyentes reactivos en el sentido de esta invención son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epoxi (glicidiléteres o glicidilésteres) con estructura alifática o aromática. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos son mono-, di- o triglicidiléteres de monoalcoholes C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> o alquilfenoles así como los monoglicidiléteres del aceite de cáscara de anacardo, diglicidiléteres del etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, neopentilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, triglicidiléteres del trimetilolpropano así como los glicidilésteres de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub> a C<sub>24</sub> o sus mezclas.
- Los agentes de la presente invención contienen los prepolímeros de epóxido preferentemente en una cantidad del 20 % al 90 % en peso, en particular del 40 % al 80 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.
- Puede preferirse de acuerdo con la invención cuando hasta el 10 % en peso, en particular del 0 % al 5 % en peso de las resinas epoxídicas usadas son diluyentes reactivos.
- Puede preferirse de acuerdo con la invención que los prepolímeros de epóxido se introduzcan completamente en el componente B. Como alternativa puede preferirse sin embargo también cuando tanto los componentes A como también el componente B contengan prepolímeros de epóxido. A este respecto ha resultado ventajoso cuando se introducen del 10 % al 90 % de la masa de epóxido total en el componente A y el resto del 90 % al 10 % de la masa de epóxido total en el componente B.
- Además ha resultado ventajoso cuando la preparación de aplicación resultante presenta una proporción en peso mayor de prepolímeros de epoxi que en los componentes participantes en el mecanismo de curado previo.
- Como cuarta parte constituyente esencial contiene al menos uno de los componentes A y/o B como aditivo al menos un endurecedor latente para prepolímeros de epóxido.
- Por un endurecedor latente (o también que puede activarse térmicamente) se entiende de acuerdo con la invención compuestos que pueden almacenarse a 22 °C junto con los prepolímeros de epóxido, sin que la reacción de curado comience en alcance considerable. Sólo por encima de 80 °C, preferentemente por encima de 100 °C se modifica la estructura molecular de los endurecedores latentes, de modo que los compuestos de este tipo por encima de esta temperatura actúan como endurecedor e inician y/o aceleran la reacción de polimerización de los prepolímeros de epóxido.
- Los endurecedores latentes pueden seleccionarse por ejemplo de los siguientes compuestos: guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas y/o sus mezclas. A este respecto pueden estar involucrados los endurecedores tanto estequiométricamente de manera conjunta en la reacción de curado, sin embargo pueden ser también catalíticamente eficaces. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina y muy especialmente cianoguanidina (dicianodiamida). Como representantes para derivados de guanamina adecuados se mencionan resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina o metoximetiletoximetilbenzoguanamina. Además pueden usarse como endurecedores latentes 3,3-diaminodifenilsulfona y 4,4-diaminodifenilsulfona así como sus derivados o líquidos iónicos (sales de imidazolio), como por ejemplo Baxxodur<sup>®</sup> ECX-2450. Además se prefieren de acuerdo con la invención aquéllos con las denominaciones comerciales Ancamine<sup>®</sup> 2014, Ancamine<sup>®</sup> 2337, Adeka<sup>®</sup> EH-4357 y Adeka<sup>®</sup> EH-4360. También se prefieren de acuerdo con la invención sistemas microencapsulados, tal como se venden éstos con la denominación comercial Novacure de la empresa Asahi Denka. De manera muy especialmente preferente es muy adecuada dicianodiamida.
- Además se prefieren especialmente de acuerdo con la invención endurecedores fenólicos, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Hexion con la denominación comercial Durite<sup>®</sup> (en particular Durite<sup>®</sup> SD 1713 y Durite<sup>®</sup> SC-1008).
- Ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención cuando el endurecedor latente para prepolímeros de epóxido esté contenido en el componente B, de modo que pueda evitarse una reacción indeseada con los compuestos con dos o más grupos isocianato.
- Los endurecedores latentes están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 1 % al 15 % en peso, en particular del 3 % al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.
- Adicionalmente a los endurecedores mencionados anteriormente pueden usarse de acuerdo con la invención ureas sustituidas de acción catalítica. Éstos son en particular la p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1,1-

5 dimetilurea (fenurona) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona). En principio pueden usarse también acril- o alquil-aminas terciarias de acción catalítica, tal como por ejemplo la bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Además pueden usarse diversos derivados de imidazol, preferentemente sólidos como aceleradores de acción catalítica. De manera adjunta se mencionan 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, benzoimidazol así como N-alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>)-imidazoles o N-arilimidazoles. Además son adecuados aductos de compuestos de amino en resinas epoxídicas como aditivos aceleradores para los endurecedores mencionados anteriormente. Los compuestos de amino adecuados son aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Los compuestos de epoxi adecuados son por ejemplo poliepóxidos a base de glicidiléteres del bisfenol A o F o de la resorcina. Ejemplos concretos de tales aductos son aductos de aminas terciarias como 2-dimetilaminoetanol, piperazinas N-sustituidas, homopiperazinas N-sustituidas, aminofenoles N-sustituidos en di- o poliglicidiléter del bisfenol A o F o de la resorcina.

15 En el contexto de la presente invención se prefiere, sin embargo no de manera forzosamente necesaria, que al menos uno de los componentes A y B, preferentemente el componente B, contenga adicionalmente un acelerador del curado de este tipo para prepolímeros de epóxido, en particular aductos de compuestos de amino en resinas epoxídicas.

20 Los aceleradores del curado para prepolímeros de epóxido están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

25 Además es esencial de la invención que los agentes estén confeccionados de manera libre de agentes expansores que pueden activarse térmicamente. Los agentes están de acuerdo con la invención "libres de agentes expansores que pueden activarse térmicamente", cuando a éstos se añaden menos del 0,3 % en peso, preferentemente el 0 % en peso, de un agente expansor que puede activarse térmicamente, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

30 Para la aceleración del curado previo de las mezclas previas combinadas con reacción de las resinas de cianato reactivas, preferentemente con formación de poliuretano, se prefiere que al menos uno de los componentes A y B (preferentemente sólo el componente B) contenga adicionalmente un catalizador de curado para isocianatos. Por ejemplo son adecuados para ello dicarboxilatos de dialquilestaño, como por ejemplo dicarboxilatos de dibutilestaño.

35 Los grupos carboxilato pueden seleccionarse de aquellos con en total (o sea incluyendo el grupo carboxilo) de 2 a 18 átomos de C. Como ácidos carboxílicos para la formación de los carboxilatos son adecuados por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico. En particular es adecuado dilaurato de dibutilestaño. Además pueden usarse compuestos organometálicos a base de bismuto y cinc como por ejemplo neodecanoato de bismuto-cinc o sin embargo aceleradores puramente orgánicos como dimetilbencilamina o diazabicyclooctano.

40 Los catalizadores de curado de este tipo para isocianatos están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 % al 3 % en peso, en particular del 0,02-0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

45 En el contexto de otra forma de realización preferente de la presente invención contienen el componente A y/o B al menos una carga.

50 Por regla general se prefieren de acuerdo con la invención las cargas conocidas como por ejemplo las diversas cretas molidas o precipitadas, negro de carbón, carbonatos de calcio-magnesio, talco, caolinas, sulfato de bario así como en particular cargas silicáticas del tipo del silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wollastonita, bentonita, clorita. Preferentemente pueden usarse conjuntamente cargas que contienen mica, prefiriéndose muy especialmente en este caso una denominada carga de 2 componentes de mica de muskovita y cuarzo con bajo contenido en metales pesados.

55 Para la reducción de peso puede contener la mezcla de sustancias adicionalmente a las cargas "normales" mencionadas anteriormente las denominadas cargas ligeras. Las cargas ligeras se caracterizan de acuerdo con la invención por que presentan una densidad más baja que la preparación en la que se introducen éstas, y por consiguiente su adición reduce la densidad de la preparación. Las cargas ligeras de este tipo pueden seleccionarse del grupo de las esferas huecas metálicas, como por ejemplo esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, ceniza fina (filita), esferas huecas de carbono a base de resinas fenólicas, resinas epoxídicas o poliésteres, microesferas huecas expandidas con material de pared de copolímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos, poliestireno, copolímeros de (met)acrilato de estireno así como en particular de poli(cloruro de vinilideno) así como copolímeros del cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácidos (met)acrílicos, esferas huecas cerámicas o cargas ligeras orgánicas de origen natural como cáscaras de nuez molidas, por ejemplo las cáscaras de anacardo, coco o cacahuete así como corcho triturado o polvo de coque. Se prefieren especialmente a este respecto aquellas cargas ligeras a base de microesferas huecas que garantizan en la matriz de cuerpo moldeado curada una alta resistencia a la presión del cuerpo moldeado.

En una forma de realización especialmente preferente contienen las masas que pueden curarse térmicamente adicionalmente fibras, por ejemplo a base de fibras de aramida, fibras de carbono, fibras metálicas, por ejemplo de aluminio, fibras de vidrio, fibras de poliamida, fibras de polietileno o fibras de poliéster, siendo estas fibras preferentemente fibras de pulpa o fibras cortas, que tienen una longitud de fibras entre 0,5 y 6 mm y un diámetro de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . Se prefieren especialmente según esto fibras de poliamida del tipo de las fibras de aramida o también fibras de poliéster.

Las cargas (cargas normales, cargas ligeras y fibras de manera conjunta) están contenidas en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 1 % al 30 % en peso, en particular del 8 % al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

Además ha resultado ventajoso cuando al menos uno de los componentes A y/o B contiene como aditivo al menos un agente secante. Por "agente secante" se entiende de acuerdo con la invención compuestos que pueden unir líquidos, preferentemente agua. Los representantes preferentes de acuerdo con la invención de esta clase de sustancias son óxido de calcio y/u óxido de magnesio y/o zeolitas.

Puede preferirse especialmente de acuerdo con la invención cuando el agente secante está confeccionado en el componente A. De esta manera se evita una disgregación de los grupos isocianato mediante separación de  $\text{CO}_2$  con presencia de agua y las adhesiones resultantes presentan menos inclusiones de gas accidentales.

El agente secante está contenido en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, en particular del 1 % al 3 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

En otra forma de realización ha resultado ventajoso cuando los agentes de acuerdo con la invención contienen al menos un agente tixotrópico, como por ejemplo ácido silícico pirogénico y/o fibras de pulpa. Mediante la adición del agente tixotrópico se eleva la estabilidad de las formulaciones. Así ha resultado por ejemplo ventajoso ajustar, por medio de la adición dirigida de agentes tixotrópicos, las viscosidades de los dos componentes A y B uno con respecto a otro. A este respecto puede estar contenido el agente tixotrópico en el componente A y/o el componente B. Puede preferirse cuando tanto el componente A como también el componente B contiene agente tixotrópico.

El agente tixotrópico está contenido en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0 % al 8 % en peso, en particular del 0,1 % al 4 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

En otra forma de realización preferente contiene el componente A y/o el componente B de los agentes de acuerdo con la invención al menos un mejorador de la resistencia al choque (en inglés: "toughener"). Los mejoradores de la resistencia al choque mejoran el comportamiento de rotura de las preparaciones de acuerdo con la invención y los conoce el experto en el campo de los adhesivos epoxídicos. Por ejemplo pueden seleccionarse de: isocianatos o poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquéllos con estructura de núcleo-envoltura, y copolímeros de bloque, en particular aquéllos que contienen un primer bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea por debajo de 15  $^{\circ}\text{C}$  y un segundo bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea por encima de 25  $^{\circ}\text{C}$ . Los copolímeros de bloque de este tipo se seleccionan preferentemente de aquéllos en los que un primer bloque de polímero se selecciona de un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un segundo bloque de polímero se selecciona de un bloque de poliestireno o un poli(metacrilato de metilo). Ejemplos especiales de ellos son copolímeros de bloque con la siguiente estructura de bloque: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido maleico, metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Los "toughener" preferentes de acuerdo con la invención son además partículas de caucho con estructura de núcleo-envoltura, que presentan un núcleo de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0  $^{\circ}\text{C}$  y una envoltura de un material polimérico con una temperatura de transición vítrea por encima de 25  $^{\circ}\text{C}$ . Las partículas de caucho especialmente adecuadas con estructura de núcleo-envoltura pueden presentar un núcleo de un homopolímero de dieno, un copolímero de dieno o un elastómero de polisiloxano y/o una envoltura de un homopolímero o copolímero de (met)acrilato de alquilo.

Por ejemplo puede contener el núcleo de estas partículas de núcleo-envoltura 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 aromáticos de vinilo, (met)acilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímero de la envoltura puede contener como monómeros por ejemplo: (met)acrilatos, como en particular metacrilato de metilo, monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo acilonitrilo), ácidos o anhídridos insaturados (por ejemplo ácido acrílico), (met)acrilamidas y monómeros similares que conducen a polímeros con una alta temperatura de transición vítrea adecuada.

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

5 Como núcleo pueden usarse otros polímeros a modo de caucho, como por ejemplo poli(acrilato de butilo) o elastómeros de polisiloxano, como por ejemplo polidimetilsiloxano, en particular polidimetilsiloxano reticulado.

10 Normalmente están estructuradas estas partículas de núcleo-envoltura de modo que el núcleo constituya del 50 % al 95 % en peso de la partícula de núcleo-envoltura y la envoltura constituya del 5 % al 50 % en peso de esta partícula.

15 Preferentemente son estas partículas de caucho relativamente pequeña. Por ejemplo puede encontrarse el tamaño de partícula promedio (tal como puede determinarse por ejemplo mediante procedimientos de dispersión de la luz) en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo pueden usarse igualmente partículas de núcleo-envoltura más pequeñas, por ejemplo aquéllas cuyo diámetro promedio es inferior a aproximadamente 500 nm, en particular inferior a aproximadamente 200 nm. Por ejemplo puede encontrarse el tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm.

20 La preparación de partículas de núcleo-envoltura de este tipo se conoce en el estado de la técnica, como se ha indicado por ejemplo en el documento WO 2007/025007 en la página 6, líneas 16 a 21. Fuentes de referencia comerciales de partículas de núcleo-envoltura de este tipo se exponen en este documento en el último párrafo de la página 6 hasta el primer párrafo de la página 7. Por el presente documento se remite a estas fuentes de referencia.

25 Además se remite a procedimientos de preparación para tales partículas que se han descrito en el documento mencionado desde la página 7, 2º párrafo hasta la página 8, 1º párrafo. Para información más detallada con respecto a las partículas de núcleo-envoltura adecuadas se remite igualmente al documento mencionado WO 2007/025007, que contiene para ello información detallada desde la página 8, línea 15 hasta la página 13, línea 15.

30 La misma función que las partículas de caucho mencionadas anteriormente con estructura de núcleo-envoltura pueden adquirirla partículas inorgánicas que presentan una envoltura de polímeros orgánicos.

35 En esta forma de realización contiene el agente de acuerdo con la invención preferentemente partículas inorgánicas que presentan una envoltura de polímeros orgánicos, seleccionándose los polímeros orgánicos de homo- o copolímeros de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y están constituidas en al menos el 30 % en peso por un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico polimerizado.

40 Los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico representan preferentemente éster metílico y/o etílico, encontrándose de manera especialmente preferente al menos una proporción de los ésteres como éster metílico.

45 Adicionalmente pueden contener los polímeros también ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado, lo que puede mejorar la unión de los polímeros orgánicos en la superficie de las partículas inorgánicas. Por tanto se prefiere especialmente en este caso cuando las unidades monoméricas de ácido acrílico y/o metacrílico no esterificadas se encuentran (de manera aproximada) en aquel extremo de la cadena polimérica que se une a la superficie de las partículas inorgánicas.

50 A este respecto se prefiere que los polímeros orgánicos estén constituidos en al menos el 80 % en peso por éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. En particular pueden estar constituidos éstos en el 90 % en peso, el 95 % en peso o completamente por esto. Siempre que los polímeros orgánicos contengan otros monómeros distintos de estos ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico o bien ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado, se selecciona éstos preferentemente de comonómeros que presentan grupos epoxi-hidroxi y/o carboxilo.

55 Los polímeros orgánicos de la envoltura están preferentemente no reticulados o débilmente reticulados de modo que no esté reticulado más del 5 % de unidades monoméricas de una cadena con unidades monoméricas de otra cadena. A este respecto puede ser ventajoso que los polímeros estén en la proximidad a la superficie de las partículas inorgánicas más fuertemente reticulados que más hacia el exterior en la envoltura. En particular está estructurada la envoltura preferentemente de modo que al menos el 80 %, en particular al menos el 90 % y de manera especialmente preferente al menos el 95 % de las cadenas poliméricas están unidas con un extremo a la superficie de las partículas inorgánicas.

60 Las partículas inorgánicas presentan antes de la aplicación de la envoltura de polímeros orgánicos preferentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 1000, en particular en el intervalo de 5 a 30 nm. Como es sabido puede determinarse el tamaño de partícula mediante procedimientos de dispersión de luz así como mediante microscopía electrónica.

65 La envoltura de polímeros orgánicos presenta una densidad más baja que las propias partículas inorgánicas.

Preferentemente tiene la envoltura de polímeros orgánicos un espesor tal que la proporción en peso del núcleo inorgánico con respecto a la envoltura de polímeros orgánicos se encuentre en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 5, preferentemente en el intervalo de 3 : 2 a 1 : 3. Esto puede controlarse mediante la elección de las condiciones de reacción al crecer la envoltura de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

Generalmente pueden seleccionarse las partículas inorgánicas de metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. A este respecto pueden existir también formas mixtas de óxidos, hidróxidos y carbonatos, como por ejemplo carbonatos básicos u óxidos básicos. Si se seleccionan partículas inorgánicas de metales, entonces se tienen en consideración preferentemente hierro, cobalto, níquel o aleaciones que están constituidas en al menos el 50 % en peso por uno de estos metales. Los óxidos, hidróxidos o formas mixtas de los mismos se seleccionan preferentemente de aquéllos de silicio, cerio, cobalto, cromo, níquel, cinc, titanio, hierro, ytrio, zirconio y/o aluminio.

También de esto son posibles formas mixtas, como por ejemplo partículas de aluminosilicatos o de vidrios silicáticos.

Se prefieren especialmente óxido de cinc, óxidos o hidróxidos de aluminio así como SiO<sub>2</sub> o bien las formas de óxido de silicio designadas como "ácido silícico" o de manera anglosajona como "sílice". Además pueden estar constituidas las partículas inorgánicas por carbonatos, como por ejemplo carbonato de calcio, o por sulfatos, como por ejemplo sulfato de bario. Lógicamente es también posible que existan partículas con núcleos inorgánicos compuestos de manera distinta una junto a otra.

Para la preparación de las partículas inorgánicas que presentan una envoltura de polímeros orgánicos puede procederse, por ejemplo, tal como se ha descrito en el documento WO 2004/111136 A1 en el ejemplo de la ocupación de óxido de cinc con ácidos alquileneter-carboxílicos. De acuerdo con este modo de procedimiento se suspenden las partículas inorgánicas no tratadas en un disolvente no polar o poco polar, a continuación se añaden partes constituyentes monoméricas o prepoliméricas de la envoltura, se separa el disolvente y comienza la polimerización, por ejemplo por radicales o fotoquímicamente. Además puede procederse de manera análoga al modo de preparación descrito en el documento EP 1 469 020 A1, en el que se usan como componente de revestimiento orgánico para las partículas monómeros o prepolímeros del material de envoltura. Además es posible una preparación de las partículas envueltas mediante "*atom transfer radical polymerization*", tal como se ha descrito a modo de ejemplo para la polimerización de acrilato de n-butilo sobre nanopartículas de ácido silícico en: G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.-P. Vairon: "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles", J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, vol. 39, 4294-4301 (2001).

Además puede recurrirse a procedimientos de preparación, tal como se han descrito en el documento WO 2006/053640. Para la presente invención pueden seleccionarse a este respecto núcleos inorgánicos, tal como se describen en el documento WO 2006/053640 de la página 5, línea 24, a la página 7, línea 15, con sus procedimientos de preparación. El revestimiento de estos núcleos se realiza de manera análoga tal como se describe en este documento de pág. 10, línea 22, a pág. 15, línea 7. A este respecto puede seguirse también la propuesta de este documento (página 15, líneas 9 a 24) de someter los núcleos inorgánicos antes de la aplicación por polimerización del revestimiento a un pretratamiento. Con respecto a esto se dice en la mencionada parte:

"En particular con el uso de núcleos inorgánicos puede preferirse también que el núcleo se someta antes de la aplicación por polimerización del revestimiento a un pretratamiento, que permite una unión del revestimiento.

Esto puede consistir habitualmente en una funcionalización química de la superficie de partícula, tal como se conoce para los más diversos materiales inorgánicos por la bibliografía. En particular preferentemente esto puede ser a este respecto colocar sobre la superficie aquellas funciones químicas que permiten como extremo de cadena reactivo un injerto de los polímeros de revestimiento. En este caso pueden mencionarse como ejemplos en particular dobles enlaces terminales, funciones epoxi, así como grupos que pueden policondensarse. La funcionalización de superficies que llevan grupos hidroxilo con polímeros se conoce por ejemplo por el documento EP-A-337 144".

De acuerdo con la invención contiene la masa como componente e) adicional al menos un copolímero de bloque.

Este se selecciona preferentemente de aquéllos que contienen un primer bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea por debajo de 15 °C, en particular por debajo de 0 °C, y un segundo bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea por encima de 25 °C, en particular por encima de 50 °C. Además son adecuados tales copolímeros de bloque que se seleccionan de aquéllos en los que un primer bloque de polímero se selecciona de un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un segundo bloque de polímero se selecciona de un bloque de poliestireno o un bloque de poli(metacrilato de metilo).

Por ejemplo se selecciona el copolímero de bloque (e) de copolímeros la siguiente estructura de bloque: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido maleico, éster de ácido (met)acrílico-acrilato de butilo-éster de ácido (met)acrílico, preferentemente metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo.

Los copolímeros de bloque mencionados anteriormente corresponden a aquéllos que pueden usarse también en el contexto del documento WO 2007/025007 ya citado. Realizaciones más detalladas con respecto a esto y otros copolímeros de bloque adecuados también en el contexto de la presente invención pueden deducirse de este documento de pág. 25, línea 21 a pág. 26, línea 9. Allí se encuentran también referencias cruzadas con respecto a documentos en los que se ha descrito la preparación de tales copolímeros de bloque.

Citado anteriormente se define la composición de estos copolímeros de bloque debido a que para cada bloque se ha indicado la unidad monomérica. Esto ha de entenderse de modo que el copolímero de bloque contiene en cada caso bloques poliméricos de los mencionados monómeros. A este respecto pueden sustituirse en los bloques poliméricos individuales hasta un 20 % en mol de los mencionados monómeros por otros co-monómeros. En particular se aplica esto para bloques de poli(metacrilato de metilo).

Los mencionados copolímeros de bloque mejoran la resistencia al choque de las masas de acuerdo con la invención curadas, en particular a temperaturas por debajo de 0 °C.

Ha resultado de acuerdo con la invención que la resistencia al choque del compuesto adhesivo resultante puede mejorarse más cuando el mejorador de la resistencia al choque está contenido como aditivo adicional en el componente A de los agentes de acuerdo con la invención.

Los agentes de acuerdo con la invención contienen los mejoradores de la resistencia al choque preferentemente en una cantidad del 0 % al 40 % en peso, en particular del 5 % al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la preparación de aplicación resultante de los componentes A y B.

Además pueden contener las masas que pueden curarse de acuerdo con la invención habitualmente otros coadyuvantes y aditivos como por ejemplo plastificantes, coadyuvantes de reología, agentes humectantes, agentes adhesivos, agentes antioxidantes, estabilizadores y/o pigmentos de color. Dependiendo del perfil de requerimientos en relación a las propiedades de procesamiento, la flexibilidad, la acción de refuerzo requerida así como el material compuesto adherente para dar los sustratos pueden variar las proporciones de cantidad de los componentes individuales en intervalos proporcionalmente amplios.

Además se aplica para la composición del componente A preferentemente una o ambas de las siguientes condiciones:

- La proporción en peso del prepolímero de epóxido, con respecto a todo el componente A, asciende a del 25 % al 75 % en peso, preferentemente a del 30 % al 70 % en peso;
- la proporción en peso del isocianato, con respecto a todo el componente A, asciende a del 20 % al 50 % en peso, preferentemente del 30 % al 40 % en peso.

Se prefiere especialmente que estas dos condiciones se apliquen al mismo tiempo.

En cada caso se aplica que la suma de la parte en peso del prepolímero epoxídico, la parte en peso del compuesto con dos o más grupos isocianato así como las partes en peso de los aditivos eventualmente adicionales del componente A resulte el 100 % en peso.

Puede preferirse que el componente A contenga como aditivo del 0 % al 50 % en peso, en particular del 0 % al 35 % en peso de un mejorador de la resistencia al choque.

Para el componente B se aplica preferentemente una o dos de las siguientes condiciones:

- la proporción en peso del prepolímero de epóxido, con respecto a todo el componente B, asciende a del 30 % al 95 % en peso, preferentemente a del 50 % al 85 % en peso;
- la proporción en peso del compuesto, que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, con respecto a todo el componente B, asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 15 % en peso.

Se prefiere especialmente que estas dos condiciones se apliquen al mismo tiempo.

En cada caso se aplica que la suma de la parte en peso del prepolímero epoxídico, la parte en peso del compuesto, que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, así como las partes en peso de los aditivos eventualmente adicionales del componente B resulta el 100 % en peso.

Para el componente B se aplica de manera especialmente preferente una o dos de las siguientes condiciones:

- la proporción en peso del prepolímero de epóxido, con respecto a todo el componente B, asciende a del 30 % al 95 % en peso, preferentemente a del 50 % al 85 % en peso;

- la proporción en peso del compuesto, que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol,

5 al mismo tiempo está libre de grupos epoxi y se selecciona de los polioles y dioles, asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 2,5 % al 15 % en peso, con respecto a todo el componente B.

Se prefiere especialmente que estas dos condiciones se apliquen al mismo tiempo.

10 En cada caso se aplica que la suma de la parte en peso del prepolímero epoxídico, la parte en peso del compuesto, que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, al mismo tiempo está libre de grupos epoxi y se selecciona de los polioles y dioles, así como las partes en peso de los aditivos eventualmente adicionales del componente B resulta el 100 % en peso.

15 A este respecto puede contener el componente B uno o varios, preferentemente todos, de los siguientes aditivos, con respecto a todo el componente B:

- i) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 1 % al 20 % en peso de carga ligera,
- ii) del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 1 % al 3 % en peso de agente de unión a agua tal como por ejemplo óxido de calcio,
- 20 iii) del 2 % al 25 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso de endurecedores que pueden activarse térmicamente para epóxidos
- iv) del 0,5 % al 5 % en peso, preferentemente del 1 % al 3,5 % en peso de un acelerador de curado para prepolímeros de epóxido, en particular de un aducto de compuestos de amino en resinas epoxídicas,
- 25 v) del 0,005 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 0,25 % en peso de aceleradores de curado para isocianatos tal como se ha descrito anteriormente, en particular dilaurato de dibutilestano.

30 Preferentemente se selecciona la proporción de mezcla de partes constituyentes líquidas a una temperatura de como máximo 100 °C con presión normal con respecto a partes constituyentes sólidas con estas condiciones de los dos componentes de manera que tanto el componente A como también el componente B presente a una temperatura de como máximo 100 °C, en particular de como máximo 80 °C una viscosidad tal que éste pueda bombearse, en particular con bombas de desplazamiento habituales como bombas de émbolo o de manguera. Los componentes se designan de acuerdo con la invención como “que pueden bombearse” cuando éstos permiten con una presión de aplicación de 0 a 300 bar, preferentemente de 5 a 150 bar y una abertura de boquilla de 80 mm<sup>2</sup> un flujo de 10 g/min a 10 kg/min, preferentemente de 50 g/min a 5 kg/min. Esta propiedad facilita el procesamiento posterior de acuerdo con la invención de los dos componentes. Como “que pueden bombearse” se designan en particular componentes que presentan a la temperatura de aplicación una viscosidad de 0,01 a 1000 Pa\*s (condiciones de medición: reómetro de rotación con geometría de placa-placa (PP20), velocidad de cizallamiento 100/s, espesor de capa del material 0,2 mm).

40 Se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención preparaciones que “puedan bombearse” en el sentido de que presenten a 25 °C y una presión de bombeo de 6 bar un flujo de al menos 10 g/min, preferentemente de 10 g/min a 10 kg/min, muy preferentemente de 50 g/min a 5 kg/min, cuando éstas se esparcen desde un cartucho con boquilla de aluminio habitual en el comercio, completamente relleno, con un volumen de capacidad de 310 ml y un diámetro interno de 46 mm, cuya abertura de salida se abrió con ayuda de un perforador de cartuchos con un diámetro externo de 9 mm, sin pieza adicional de una boquilla a una temperatura de 25 °C (tras 45 minutos de calentamiento previo) y una presión de 6 bar. El flujo indica la masa de preparación que puede esparcirse en el intervalo de 1 minuto y se indica de manera correspondiente en g/min.

50 Un segundo objeto de la presente solicitud es un adhesivo epoxídico de 1 componente que puede curarse térmicamente, que puede obtenerse mediante mezclado de los componentes A y B de acuerdo con el agente de dos componentes descrito anteriormente así como curado previo a una temperatura de 5 a 100 °C.

55 Con respecto a los detalles de las partes constituyentes preferentes de los componentes A y B se aplica *mutatis mutandis* lo dicho con respecto a los agentes de dos componentes de acuerdo con la invención.

El mezclado de los dos componentes A y B se realiza habitualmente de manera inmediata antes de la aplicación del adhesivo epoxídico sobre al menos una de las dos superficies adhesivas de las piezas de construcción que van a unirse.

60 Por “directamente antes de la aplicación” se entiende de acuerdo con la invención que entre el mezclado de los componentes y la aplicación del adhesivo resultante sobre al menos una superficie adhesiva existe un espacio de tiempo de menos de 60 minutos, preferentemente de 0,01 segundos a 5 minutos.

65 Por ejemplo pueden transportarse los dos componentes con bombas desde recipientes de almacenamiento, pueden mezclarse a través de una mezcladora estática o una mezcladora dinámica y pueden aplicarse desde la mezcladora sobre al menos una de las superficies adhesivas de las piezas de construcción que van a unirse. A este respecto

pueden disponerse varias piezas de construcción, sobre cuyas superficies adhesivas se aplica sucesivamente o al mismo tiempo (cuando se prevén varias mezcladoras) la preparación de aplicación resultante.

5 Tras el mezclado así como la aplicación se establece dentro de la preparación de aplicación resultante rápidamente la estabilidad dimensional mediante la reacción de los grupos isocianato con los grupos -OH y/o -SH reactivos. El tiempo necesario para ello depende de la temperatura y puede encontrarse por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 48 horas, prefiriéndose de acuerdo con la invención tiempos de curado previo de 5 minutos hasta 1 hora. Se prefieren de acuerdo con la invención composiciones que tras un calentamiento durante un espacio de tiempo de 10 a 20 minutos hasta una temperatura de 80 °C a 22 °C dan como resultado masas estables dimensionalmente.

Una masa se designa de acuerdo con la invención como "estable dimensionalmente" cuando la geometría de esta masa no se deforma a la temperatura indicada en el intervalo de 1 hora con la influencia de la fuerza de gravedad.

15 Una deformación con presión es sin embargo posible y puede facilitar incluso la puesta en contacto con las piezas de construcción que van a unirse.

Mediante el uso de componentes A y B, que espesan sólo tras su mezclado, es posible usar de acuerdo con la invención una instalación de bomba de 2 componentes sencilla en lugar de la instalación de moldeo por inyección más costosa, que debe usarse habitualmente para la aplicación de adhesivos modificados a resistencia elevada a los choques.

20 Ha resultado de acuerdo con la invención especialmente preferente cuando los componentes A y B se mezclan entre sí en una proporción de mezcla de 10:1 a 1:10 partes en peso, preferentemente de 4:1 a 1:4 partes en peso. En particular para la aplicación desde cartuchos de 2 cámaras ha resultado especialmente adecuada una proporción de mezcla de 1:1, 1:2 o 1:4 partes en peso.

25 El curado previo se realiza en un intervalo de temperatura de 5 °C hasta 100 °C. Puede preferirse de acuerdo con la invención cuando el curado previo tiene lugar en el intervalo de 20 °C a 75 °C.

30 A este respecto puede ser preferente en una forma de realización de acuerdo con la invención dejar la preparación de aplicación resultante sencillamente a temperatura ambiente hasta que haya concluido la reacción espontánea entre los grupos isocianato y los grupos hidroxí o bien grupos tiol.

35 En el contexto de otra forma de realización igualmente preferente, puede preferirse sin embargo también aplicar calor activo. Esto puede realizarse por ejemplo mediante introducción del adhesivo en un horno, mediante irradiación con radiación IR, radiación térmica mediante un soplador calefactor, calentamiento eléctrico de las piezas de unión (resistencia eléctrica), alambres de calefacción integrados en la capa adhesiva o también mediante calentamiento de la pieza de construcción en la zona de las superficies adhesivas por medio de inducción.

40 De acuerdo con la invención ha resultado especialmente ventajoso cuando el adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente está configurado en forma de un cordón de adhesivo.

45 Por un "cordón" se entiende de acuerdo con la invención una aplicación de adhesivo tridimensional con una sección transversal discrecional, por ejemplo triangular, rectangular o poligonal, preferentemente sin embargo una sección transversal de ovalada a circular, en caso de una aplicación sobre un sustrato en particular una sección transversal en forma de segmento ovalado o bien en forma de segmento circular condicionada por la superficie de sustrato. Esta sección transversal puede depender a este respecto en particular de la elección de la herramienta de aplicación, como por ejemplo de la geometría de la abertura de una boquilla de aplicación y/o de una presión que actúa sobre el adhesivo, con la que se esparce el adhesivo y/o también otros factores influyentes como por ejemplo la temperatura del propio adhesivo y/o la temperatura ambiente y/o la humedad del aire. Un cordón tiene a este respecto un diámetro, pudiéndose entender en el sentido de la presente invención por el diámetro una anchura o grosor del adhesivo que se extiende esencialmente en paralelo al sustrato por la sección transversal. En dirección de la aplicación puede ser la extensión del adhesivo más pequeña que este diámetro del cordón. Es concebible en este caso también una extensión en dirección de la aplicación que corresponda al diámetro del cordón (aplicación puntual o en forma de esfera) o que corresponda a varias o múltiples veces el diámetro (cordón de adhesivo). También es concebible además que el cordón presente una cavidad, o sea que se envuelva una cavidad del adhesivo al menos por zonas o que el adhesivo se solape parcialmente, o sea que el cordón esté plegado.

60 Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente, en el que se mezclan entre sí los componentes A y B de un agente de dos componentes de acuerdo con la invención y se curan previamente a una temperatura en el intervalo de 5 °C a 100 °C.

65 Con respecto a los detalles de las partes constituyentes preferentes de los componentes A y B se aplica *mutatis mutandis* lo dicho con respecto a los agentes de dos componentes de acuerdo con la invención.

Con respecto a los detalles del mezclado así como del curado previo se aplica *mutatis mutandis* lo dicho con respecto al adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente de acuerdo con la invención.

5 Un cuarto objeto de la presente invención es un vehículo o una pieza de construcción, que están constituidos por al menos 2 partes constituyentes, que se pegaron con un adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente de acuerdo con la invención.

10 A este respecto se caracteriza la presente invención por su aplicabilidad sobre una pluralidad de materiales. Aunque se prefiere de acuerdo con la invención la adhesión de piezas de construcción metálicas, como por ejemplo acero, aluminio eventualmente con adición de escandio o titanio, pueden adherirse lógicamente también piezas de construcción de madera, cerámica, plásticos, materiales compuestos de fibra, tal como por ejemplo plásticos reforzados con fibra de carbono o plásticos reforzados con fibra de aramida, o ferritas con ayuda del agente adhesivo de acuerdo con la invención. Aunque en principio es concebible cuando las piezas de construcción que van a unirse están compuestas del mismo material, pudieron conseguirse en el contexto de la presente invención también muy buenos resultados en la adhesión de piezas de construcción de distintos materiales.

15 Con respecto a los detalles de este objeto de la presente invención se aplica *mutatis mutandis* lo dicho ya con respecto a los otros objetos.

20 En el contexto de este objeto de la presente invención ha resultado esencial que el adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente presente tras realizar el curado previo ya una adherencia inicial, de modo que se garantice ya una cohesión de las piezas de construcción. Ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención cuando ya tras el curado previo puede prescindirse del uso de otras fijaciones mecánicas de las piezas de construcción que van a unirse, como por ejemplo un tornillo de apriete o puntos de soldadura.

25 Un quinto objeto de la presente invención es un procedimiento para la unión de al menos dos partes constituyentes de un vehículo o de una pieza de construcción, en el que

- 30 (a) los componentes A y B de un agente de dos componentes de acuerdo con la invención se mezclan entre sí inmediatamente antes de la aplicación,  
 (b) la preparación de aplicación resultante se aplica sobre la superficie adhesiva al menos de una de las partes constituyentes que van a unirse y allí se cura previamente a una temperatura de 5 °C a 100 °C,  
 (c) finalmente se realiza el curado definitivo de la preparación de aplicación a temperaturas de 120 °C a 240 °C,

35 en el que las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo antes o tras el curado previo de la preparación de aplicación en la etapa (b) en la posición de unión.

40 Con respecto a los detalles de este objeto de la presente invención se aplica *mutatis mutandis* lo dicho ya con respecto a los otros objetos.

45 Por "posición de unión" se entiende de acuerdo con la invención la disposición geométrica de las partes constituyentes del vehículo y/o de la pieza de construcción así como del adhesivo, en la que deben encontrarse las partes tras el curado definitivo para cumplir su función pretendida.

50 En una primera forma de realización preferente de este objeto de acuerdo con la invención ha resultado ventajoso cuando las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo antes del curado previo de la preparación de aplicación en la etapa (b) en la posición de unión y el adhesivo curado previamente une entre sí las piezas de construcción tras la etapa (b).

55 Según esto es esencial de acuerdo con la invención que el adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente presenta tras realizar el curado previo ya una adherencia inicial, de modo que se garantice ya una cohesión de las piezas de construcción. Ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención cuando ya tras el curado previo puede prescindirse del uso de otras fijaciones mecánicas de las piezas de construcción que van a unirse, como por ejemplo un tornillo de apriete o puntos de soldadura.

60 En una segunda forma de realización preferente de este objeto de acuerdo con la invención ha resultado ventajoso cuando las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo sólo inmediatamente antes de la etapa de procedimiento c) en la posición de unión.

65 Por "inmediatamente antes de la etapa de procedimiento c)" se entiende de acuerdo con la invención preferentemente que entre la puesta en contacto de las partes constituyentes que van a unirse y la etapa de procedimiento c) existe un espacio de tiempo de menos de 1 día, preferentemente de 0,01 segundos a 180 minutos.

En esta forma de realización se aplica la preparación de aplicación resultante en la etapa (b) en primer lugar sólo sobre la superficie adhesiva de una de las partes constituyentes que van a unirse y allí se cura previamente. Esta

etapa debe realizarse no en el contexto del acabado final del vehículo o pieza de construcción resultante, sino que puede realizarse ya en el contexto del acabado parcial, por ejemplo de una empresa proveedora.

5 Ha resultado ventajoso cuando en esta forma de realización, la preparación de adhesivo curada previamente por debajo de 45 °C no presenta o sólo presenta baja adherencia, de modo que las piezas de construcción revestidas pueden apilarse, almacenarse y transportarse sin problemas.

10 Por tanto se prefiere de acuerdo con la invención cuando las partes constituyentes que van a unirse tras la etapa (b) se almacenan temporalmente durante un espacio de tiempo discrecional y eventualmente se transportan.

10 El espacio de tiempo entre las etapas de aplicación (b) y (c) puede ascender de acuerdo con la invención preferentemente a algunos minutos hasta varios meses, por ejemplo de 1 minuto a 6 meses.

15 Independientemente del tiempo de la puesta en contacto de las partes constituyentes que van a unirse con el agente adhesivo en la posición de unión definitiva se realiza el curado definitivo mediante calentamiento de la zona adhesiva hasta temperaturas de 120 °C a 240 °C. Esto puede realizarse en una etapa separada de la fabricación; sin embargo ha resultado ventajoso cuando puede integrarse el curado final en una etapa de fabricación del vehículo o de la pieza de construcción, como por ejemplo el revestimiento de laca en polvo.

20 **Ejemplos de realización**

Las indicaciones de cantidad en los ejemplos se entienden, siempre que no se apunte lo contrario, en porcentaje en peso con respecto al respectivo componente.

25 1 Formulaciones

	Ejemplo I*	Ejemplo II	Ejemplo III	Ejemplo IV*	Ejemplo V*	Ejemplo VI*	Ejemplo VII
Componente A							
Epon <sup>®</sup> 828	0,0	65,0	35,0	70,0	70,0	0,0	95,3
Kane Ace <sup>®</sup> MX-153	0,0	0,0	30,0	30,0	30,0	0,0	0,0
Desmodur <sup>®</sup> XP2599	0,0	35,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Desmodur <sup>®</sup> VL R10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7
Componente B							
Epon <sup>®</sup> 828	88,1	76,9	77,8	79,0	43,0	70,0	46,6
Componente B							
PEG 200	0,0	5,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Terathane <sup>®</sup> 2000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,3
Flexibilizer <sup>®</sup> DY965	0,0	0,0	0,0	0,0	40,0	20,0	0,0
Ajicure <sup>®</sup> PN50	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
dicianodiamida	9,9	15,9	15,0	19,0	15,0	8,0	15,9
laurato de dibutilestaño	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2
proporción de mezcla A:B [partes en peso]	-	1:1	1:1	1:1	1:1	-	1:1
contenido de <i>toughener</i> de PUR [% en peso de la preparación final]	0	20	20	0	20	20	20
Valores característicos							
módulo de elasticidad tras curado final [MPa]	3300	2200	1800	2700	1850	1850	n.d.
alargamiento de rotura tras curado final [%]	5,0	10,1	35	3,7	6,4	8,3	n.d.
resistencia al descascarillamiento por impacto tras curado final, 22 °C [N/mm]	3,4	24	25,5	6,2	45,5	27,5	27,8

2 Producción de las preparaciones

30 Las partes constituyentes anteriormente mencionadas de los componentes A y B se mezclaron entre sí en cada caso a 23 °C en una mezcladora planetaria. Los componentes A y B producidos se introdujeron en recipientes cerrados herméticamente y se almacenaron a 22 °C. El mezclado de los componentes A y B se realizó en cada caso en un recipiente separado a 22 °C en las proporciones de mezcla mencionadas anteriormente.

35 Los ejemplos I, IV, V y VI caracterizados con un \* no son de acuerdo con la invención.

### 3 Fabricación y medición de las probetas

#### 3.1 Módulo E/alargamiento de rotura

La determinación del módulo E y del alargamiento de rotura de las formulaciones de ejemplo individuales se realizó por medio de la denominada probeta "Dogbone" de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1/-2 con probetas del tipo 5A. Para preparar las muestras de sustancias necesarias para ello se aplicaron los componentes A y B tras el mezclado en un molde con una superficie base cuadrada y una altura de 2 mm de manera libre de burbujas de aire e inclusiones.

Todas las muestras se calentaron en el molde durante 20 min hasta 80 °C, teniendo lugar la reacción de curado previo en las mezclas de acuerdo con la invención de los ejemplos II, III y VII.

Tras este curado previo/almacenamiento se curaron finalmente las respectivas masas en el molde descrito durante 30 min a 180 °C en un autoclave. Las placas de 2 mm de espesor así obtenidas de las masas completamente curadas se sacaron del molde y se fresaron las probetas del tipo 5A necesarias para la medición. Tras un acondicionamiento de las probetas durante al menos 24 h a 22 °C se determinaron los módulos E y el alargamiento de rotura de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1/-2.

#### 3.2 Resistencia al descascarillamiento por impacto

Para la fabricación de las probetas para la medición de la resistencia al descascarillamiento por impacto se aplicaron los componentes A y B tras el mezclado sobre en cada caso una de las piezas de unión tratadas previamente con chorro de arena y entonces limpiadas con acetato de etilo (acero no galvanizado (calidad: DC06, CRS) con un espesor de capa de 0,8 mm) y allí se extendieron por toda la superficie sobre la superficie que va a adherirse. Tras esto se cubrió la respectiva capa adhesiva con una segunda pieza de unión igualmente proporcionada y se combinó para dar la probeta. Para el ajuste del espesor de capa adhesiva de 0,2 mm, antes de la aplicación de la segunda pieza de unión se aplicaron bajas cantidades de esferas de vidrio con un diámetro de 0,2 mm sobre la masa. Las probetas combinadas se fijaron con pinzas. Las probetas dotadas del adhesivo se almacenaron durante 20 min a 80 °C en un armario térmico; durante esto se realizó en las muestras de los ejemplos II, III y VII el curado previo. El curado final se realizó a continuación de manera análoga durante 30 min a 180 °C en un armario térmico. Tras realizar el curado final se acondicionaron las probetas durante 24 h a 22 °C y por último se usaron para la determinación de la resistencia al descascarillamiento por impacto.

#### 4 Lista de las materias primas usadas:

Ajicure® PN50	aducto de amina en resina epoxídica; endurecedor latente y acelerador para resinas epoxídicas; fabricante Ajinomoto
Desmodur® VL R10	poliisocianato aromático a base de difenilmetanodiisocianato, peso equivalente 133 g/eq, fabricante Bayer
Desmodur® XP2599 Epon® 828	prepolímero de poliisocianato alifático, líquido a temperatura ambiente; fabricante Bayer producto de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A; líquido a temperatura ambiente; EEW184-190 g/eq; fabricante Hexion
Flexibilizer® DY965	poliuretano-poliol con menos del 14 % en peso de 4,4'-(1-metiletilideno)bis[2-(2-propeno-1-il)-fenol]; modificador de resistencia al choque; fabricante Huntsman
Kane Ace® MX-153	mezcla de resina epoxídica a base de bisfenol-A (EEW aprox. 270 g/eq) y aprox. el 33 % en peso de caucho de núcleo-envoltura (copolímero de butadieno-acrilo)
Terathane® 2000	politetrahydrofurano, punto de fusión 26-30 °C; fabricante Invista

#### 5 Resumen

Los valores de medición muestran claramente que las preparaciones de acuerdo con la invención II y III, en las que se formó el poliuretano *in situ*, en comparación con el sistema no modificado del ejemplo I, sin bien presentaban un módulo E más pequeño, por otro lado sin embargo un alargamiento por tracción claramente más grande. Estas muestras son por tanto claramente más flexibles que las muestras de comparación del ejemplo I.

El ejemplo III muestra además que la influencia positiva sobre el alargamiento de rotura de la red de poliuretano formada *in situ* mediante la combinación con las denominadas partículas de caucho de núcleo-envoltura puede mejorarse adicionalmente en comparación con las mezclas II y IV que contienen en cada caso sólo uno de los componentes. La comparación de los alargamientos por tracción de los ejemplos II y III (PU formado *in situ*) con los ejemplos V y VI (modificados a resistencia elevada a los choques de manera convencional) muestra que la red de poliuretano formada *in situ* también en comparación con mezclas modificadas a resistencia elevada a los choques de manera convencional puede conseguir un alargamiento de rotura claramente más alto.

El módulo E determinado en los ejemplos II y III puede compararse a este respecto con los módulos E que se hallaron en los ejemplos V y VI modificados a resistencia elevada a los choques de manera convencional.

5 Además se caracterizan las muestras preparadas de acuerdo con la invención de los ejemplos II, III y VII por una mayor resistencia al descascarillamiento por impacto a temperatura ambiente que las muestras de comparación del ejemplo I.

10 La resistencia al descascarillamiento por impacto puede elevarse a este respecto tanto mediante el uso único del poliuretano formado *in situ* (ejemplos II y VII), como también mediante su combinación con partículas de caucho de núcleo-envoltura (ejemplo III), sin embargo no mediante el uso único de partículas de caucho de núcleo-envoltura (ejemplo IV).

15 La comparación de los ejemplos II, VI y VII muestra además que con el uso único de la red de poliuretano formada *in situ* (ejemplos II y VII) pueden conseguirse resultados comparables de la resistencia al descascarillamiento por impacto, como con el uso único de un modificador de la resistencia al choque convencional (ejemplo VI).

## REIVINDICACIONES

1. Agente para la preparación de un adhesivo epoxídico modificado a resistencia elevada a los choques que comprende al menos dos componentes A y B confeccionados de manera separada uno de otro, en el que
- 5 (a) el componente A contiene al menos un compuesto con dos o varios grupos isocianato así como uno o varios aditivos adicionales,  
 (b) el componente B  
 contiene al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, así como uno o varios aditivos adicionales,
- 10 (c) al menos uno de los componentes A y/o B contiene como aditivo al menos un prepolímero de epóxido, que es líquido a 22 °C,  
 (d) al menos uno de los componentes A y/o B contiene como aditivo al menos un endurecedor latente para prepolímeros de epóxido y
- 15 (e) los componentes A y B no contienen agente expansor térmicamente activable.
2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por que el al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, presenta una estructura de poliéter o se selecciona del grupo de los alquildioles.
- 20 3. Agente según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo y grupos tiol, y al mismo tiempo está libre de grupos epoxi, es un polioliol.
- 25 4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un compuesto con dos o varios grupos isocianato presenta una estructura de poliéter.
5. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que tanto el componente A como el componente B contienen como aditivo al menos un prepolímero de epóxido, que es líquido a 22 °C.
- 30 6. Adhesivo epoxídico de 1 componente que puede curarse térmicamente, caracterizado por que puede obtenerse mediante mezclado de los componentes A y B de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 así como curado previo a una temperatura de 5 a 100 °C.
- 35 7. Procedimiento para la preparación de un adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente, caracterizado por que los componentes A y B de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 se mezclan entre sí y se curan previamente a una temperatura en el intervalo de 5 °C a 100 °C.
- 40 8. Vehículo o pieza de construcción, que están constituidos por al menos 2 partes constituyentes que se adhirieron con un adhesivo de 1 componente que puede curarse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 6.
9. Procedimiento para la unión de al menos dos partes constituyentes de un vehículo o de una pieza de construcción, caracterizado por que
- 45 (a) los componentes A y B de un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 se mezclan entre sí inmediatamente antes de la aplicación,  
 (b) la preparación de aplicación resultante se aplica sobre la superficie adhesiva al menos de una de las partes constituyentes que van a unirse y allí se cura previamente a una temperatura de 5 °C a 100 °C,  
 (c) finalmente se realiza el curado definitivo de la preparación de aplicación a temperaturas de 120 °C a 240 °C,
- 50 en el que las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo antes o tras el curado previo de la preparación de aplicación en la etapa (b) en la posición de unión.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo antes del curado previo de la preparación de aplicación en la etapa (b) en la posición de unión y el adhesivo curado previamente une entre sí las piezas de construcción tras la etapa (b).
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que las superficies adhesivas de las partes constituyentes que van a unirse se llevan a contacto con el adhesivo sólo inmediatamente antes de la etapa de procedimiento c) en la posición de unión.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que las partes constituyentes que van a unirse tras la etapa (b) se almacenan temporalmente durante un espacio de tiempo discrecional y eventualmente se transportan.
- 65

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que entre las etapas de aplicación (b) y (c) existe un espacio de tiempo de algunos minutos hasta varios meses.