

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 973**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2011 PCT/EP2011/061217**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12016772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2011 E 11738178 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2611865**

54 Título: **Agente de curado para resina de epóxido**

30 Prioridad:

02.08.2010 US 369943 P

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

22.04.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE y

HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

WALTER, PABLO;

BENOMAR, MUSTAPHA;

KREILING, STEFAN;

SCHÖNFELD, RAINER y

WALSH, TIMOTHY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 709 973 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

Agente de curado para resina de epóxido

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos especiales de tioéter como agentes de curado para resinas reactivas, composiciones de agentes de curado así como composiciones de 2 componentes, que contienen estos compuestos, y un procedimiento para la adhesión de materiales en el cual se usan estos compuestos.

10 Los sistemas de resina reactiva son usados desde hace tiempo de manera exitosa como adhesivos o masas de reparación para usuarios, personal de mantenimiento y artesanos así como en la industria aeronáutica, de automóviles o industria electrónica, como adhesivos, sustancia de sellado para el recubrimiento de superficies o son usados como sistema de resina con una serie de diferentes materiales para la fabricación de materiales compuestos. Las formulaciones curables, que contienen mezclas de resina reactiva/agente de curado, son adecuadas en particular como adhesivos estructurales.

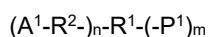
15 Los sistemas de resina reactiva conocidos en el estado de la técnica son divididos principalmente en dos clases. Por un lado están los sistemas conocidos como 1-K, que contienen un agente latente de curado, que justo después de una activación adecuada, por ejemplo mediante radiación UV o suministro de calor, reaccionan con las resinas presentes. Por el otro lado están los sistemas conocidos como 2-K, en los cuales el agente de curado está presente confeccionado hasta justo antes de la verdadera aplicación, en forma separada las resinas reactivas.

20 Un grupo conocido de agentes de curado, que es usado corrientemente en sistemas 2-K, son los denominados agentes de curado de mercaptano. Al respecto, por regla general son polisulfuros y polimercaptanos con grupos tiol terminales. Puesto que de por sí estos agentes de curado reaccionan sólo de modo más bien lento con las resinas reactivas, en particular las resinas de epóxido, frecuentemente se añaden a las preparaciones de agente de curado aún otros catalizadores. Como tales catalizadores se usan frecuentemente aminas o derivados de urea. Tales sistemas son denominados coloquialmente de modo frecuente como adhesivos de epóxido de 5 minutos.

25 El documento EP 0 370 446 A2 divulga una mezcla de material curable que contiene: a) una resina de epóxido, b) un ditiol y c) una poliamina con por lo menos dos grupos amino primarios, en los que el ditiol exhibe entre los dos grupos tiol una cadena de polietilenglicol, una cadena de polipropilenglicol o una cadena de polibutilenglicol.

30 El documento DE 197 29 875 A1 se refiere a un agente de curado para resinas de epóxido, que contiene un compuesto mercapto, cuya molécula exhibe por lo menos cinco grupos 1-mercapto-2-hidroxipropilo.

35 El documento EP 2 006 310 A2 divulga un compuesto de polímero de la siguiente fórmula:



40 en la que R¹ significa un grupo orgánico puente de la valencia (m+n) y R² significa un enlace sencillo o un grupo orgánico puente divalente. A¹ representa un grupo orgánico monovalente elegido de entre un grupo colorante, una estructura heterocíclica, un grupo ácido, un grupo con un átomo básico de nitrógeno, un grupo urea, un grupo uretano, un grupo con un átomo de oxígeno coordinante, un grupo hidrocarburo con por lo menos cuatro átomos de carbono, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo isocianato y un grupo hidroxilo. P¹ significa una cadena de polímero. m significa un número de 1 a 8, n significa un número de 2 a 9 teniendo como condición que la suma (m+n) dé como resultado un número de 3 a 10.

45 En consecuencia, fue objetivo de la presente invención el desarrollo de un agente de curado para resinas reactivas, a base de mercaptano, el cual también sin la adición de catalizadores exhiba un comportamiento satisfactorio de curado, y adicionalmente conduzca a productos que tampoco sean inferiores a los conocidos productos de curado a base de catalizador de mercaptano, respecto a sus propiedades mecánicas, como por ejemplo la resistencia a la tracción y el cizallamiento.

50 Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que compuestos especiales que tienen grupos tioéter conducen a la combinación deseada de propiedades de suficiente velocidad de curado autocatalizado, así como propiedades adhesivas.

55 Por ello, es un primer objetivo de la presente invención el uso de un compuesto de tioéter, obtenible a partir de un primer reactivo que exhibe por lo menos dos grupos tiol, y un segundo reactivo que exhibe por lo menos un grupo amido con insaturación α,β así como por lo menos un grupo amino terciario, para el curado de resinas reactivas que exhiben un promedio de funcionalidad mayor a 1 y son elegidas de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido.

60 De acuerdo con la invención se entiende por "agente de curado" un compuesto que causa un entrecruzamiento de las resinas reactivas. En consecuencia, se entiende por "curado" el proceso que precipita el entrecruzamiento de las resinas reactivas. De acuerdo con la invención, se entiende por "preparación de curado" al agente confeccionado

listo para el uso. Puesto que los compuestos de tioéter usados de acuerdo con la invención están en capacidad de catalizar en sí mismos la reacción de curado, de acuerdo con la invención puede preferirse cuando la preparación de curado contiene como única sustancia reactiva al compuesto de tioéter de acuerdo con la invención.

- 5 Para el caso en que el compuesto de tioéter usado de acuerdo con la invención exhiba grupos tiol libres, están incluidos de acuerdo con la invención también los derivados parcial o totalmente desprotonados de estos compuestos del alcance de la presente invención.

10 Una propiedad esencial de las uniones que surgen como resultado del uso de acuerdo con la invención de los compuestos especiales de tioéter, es la denominada resistencia a la tracción y el cizallamiento. Esta es determinada por medio del siguiente diseño experimental: con el adhesivo que se va a probar se humedecen y se adhieren sobre una superficie de traslapo de 2,5 cm², con un espesor de capa de 0,2 mm, dos muestras de acero laminadas en frío, irradiadas con arena, y se adhieren. Después del correspondiente curado se prueba la resistencia a la tracción y el cizallamiento del adhesivo de acuerdo con DIN EN 1465 con una velocidad de 15mm/min. Ha probado ser ventajoso de acuerdo con la invención cuando después de su curado, el adhesivo exhibe una resistencia a la tracción y el cizallamiento mayor a 8MPa, en particular por encima de 10MPa a temperatura ambiente.

15 Otro parámetro esencial del uso de acuerdo con la invención es el tiempo de procesamiento resultante. De acuerdo con la invención, por tiempo de procesamiento se entiende el periodo de tiempo en el cual la composición de adhesivo puede ser trabajada sin problema después de la mezcla, es decir la mezcla puede establecer aún adherencia a las superficies que van a ser adheridas. El tiempo de procesamiento es determinado de acuerdo con la invención como sigue: a 25°C, a partir de los dos componentes individuales se preparan 10g de la mezcla de aplicación que va a ser probada y se mezcla exhaustivamente por 2 minutos. A continuación se prueba el estado de la superficie de la mezcla de aplicación con ayuda de una espátula de madera, la cual es conducida perpendicularmente sobre la superficie. El tiempo de procesamiento está terminado cuando la mezcla de aplicación ya no se adhiere a la espátula de madera, es decir cuando en la espátula de madera no se forman ya filamentos de adhesivo con una longitud de por lo menos 1cm. Ha probado ser particularmente ventajoso cuando el tiempo de procesamiento es inferior a 30 minutos, preferiblemente inferior a 10 minutos.

- 20 Como componente esencial de acuerdo con la invención se usa un compuesto especial de tioéter, que puede ser obtenido a partir de un primer reactivo que exhibe por lo menos dos grupos tiol, y un segundo reactivo que exhibe por lo menos un grupo amido con insaturación α,β así como por lo menos un grupo amino terciario.

25 La formación del compuesto de tioéter de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente sin la adición de otros compuestos, como por ejemplo catalizadores, a temperatura ambiente o temperatura ligeramente más elevada (aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C). Preferiblemente esta reacción es ejecutada a aproximadamente 70°C y un tiempo de reacción de 2 a 4 horas. Respecto a un acondicionamiento completo de una reacción así, se remite en este pasaje a las realizaciones en la parte de los ejemplos.

30 Para la reactividad de los compuestos usados de acuerdo con la invención, no juega ningún papel esencial si reacciona sólo una parte de los grupos tiol del primer reactivo o si realmente la totalidad de los grupos tiol del primer reactivo es transformada en grupos tioéter. Más bien, de acuerdo con la invención son adecuados tanto productos cuyos grupos tiol reaccionaron sólo parcialmente, como también productos cuyos grupos tiol reaccionaron completamente. Evidentemente se incluyen de manera adecuada y correspondiente también mezclas de producto, como las que resultan usualmente de tales reacciones, para la ejecución de la presente invención.

35 Es posible de acuerdo con la invención que esté presente sólo un segundo reactivo especial, el cual reacciona con los grupos tiol, es decir durante la reacción de los mismos asociados de reacción se encuentran todos los grupos tiol. Sin embargo, de acuerdo con la invención también es posible que se ofrezcan varios segundos reactivos diferentes uno de otro y con ello se formen compuestos de tioéter sustituidos de manera irregular.

40 Sin querer limitar la invención a un mecanismo especial de reacción, se parte de que de por lo menos uno de los grupos tiol del primer reactivo, en la reacción mencionada se forma un grupo tioéter. De acuerdo con ello, de acuerdo con la invención se prefieren compuestos de tioéter, que en la molécula exhiben

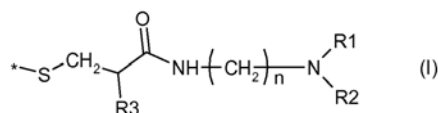
- 45
- a. por lo menos un grupo tioéter,
 - b. dado el caso uno o varios grupos tiol,
 - c. por lo menos un grupo amido y
 - d. por lo menos un grupo amino terciario

50

55 teniendo como condición que el compuesto de tioéter exhiba por lo menos dos grupos funcionales que tienen azufre, elegidos de entre grupos tioéter y/o grupos tiol.

60

65 Al respecto, de acuerdo con la invención, ha probado ser particularmente ventajoso, cuando el compuesto de tioéter porta por lo menos un grupo de la fórmula (I)



en la que

5 - R¹ y R² representan independientemente uno de otro un grupo alquilo C₁ a C₂₀ ramificado o no ramificado,

- R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

10 - n representa un número entero de 1 a 20,

- teniendo como condición que los grupos de la fórmula (I) están unidos mediante un átomo de carbono al resto de la molécula.

15 Son ejemplos de un grupo alquilo C₁ a C₂₀ ramificado o no ramificado, los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo así como laurilo. De modo muy particular de acuerdo con la invención se prefiere cuando los radicales R¹ y R² representan independientemente uno de otro un grupo alquilo C₁ a C₄ ramificado o no ramificado. Propilo, etilo y metilo son grupos alquilo C₁ a C₄ particularmente preferidos. Un grupo metilo es un grupo alquilo preferido de modo muy particular.

20 Se prefieren particularmente los compuestos de tioéter con un grupo (I) en el cual R¹ y/o R² representan un grupo metilo.

Ha probado ser ventajoso de acuerdo con la invención, cuando los radicales R¹ y R² tienen idéntico significado, en particular cuando ambos radicales R¹ y R² representan un grupo metilo.

25 Además, se prefiere de acuerdo con la invención, cuando el radical R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Se prefieren de modo muy particular radicales de la fórmula (I), en los cuales R³ representa un grupo metilo.

30 Además, de acuerdo con la invención ha probado ser particularmente ventajoso cuando n representa un número entero de 1 a 5, en particular representa uno de los números 1, 2 o 3. De modo muy particular se prefieren los radicales de la fórmula (I), en los cuales n representa el número 3.

35 Se obtienen compuestos de tioéter muy particularmente preferidos, cuando compuestos que exhiben dos o más grupos tiol reaccionan con dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA; CAS: 5205-93-6). Este compuesto se distingue por una compatibilidad mejorada con el compuesto de tiol, una menor toxicidad, su elevado punto de ebullición así como su disponibilidad comercial.

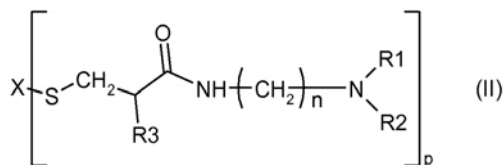
40 Al respecto, ha probado ser particularmente ventajosa una relación de reactivos, en la cual por mol de grupos tiol se ofrecen 0,1 a 1 mol de asociado de reacción, para la formación de grupos tioéter. Se prefiere de modo particular una relación de 1 mol de grupos tiol a 0,2 a 1 mol de asociado de reacción.

El reactivo que tiene grupos tiol puede ser de acuerdo con la invención tanto un compuesto monomérico, un compuesto oligomérico o también un compuesto polimérico.

45 De acuerdo con la invención, se entiende por un "oligómero", un compuesto con menos de 4 unidades de repetición. De acuerdo con ello, se entiende por un "polímero", un compuesto con 4 o más unidades de repetición.

Según ello, de acuerdo con la invención se prefiere cuando el compuesto de tioéter es un compuesto de la fórmula (II), en la que

50



- R¹ y R² representan independientemente uno de otro un grupo alquilo C₁ a C₂₀ ramificado o no ramificado,

- R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

55 - n representa un número entero de 1 a 20,

- p representa un número racional de 1,0 a 5,0 y

- X representa un radical con p valencias, que en cada caso está unido mediante un átomo de carbono al grupo funcional de la fórmula (I), y dado el caso exhibe por lo menos un grupo tiol y/o por lo menos un grupo tioéter,

- teniendo como condición que X exhibe obligatoriamente por lo menos un grupo tiol y/o por lo menos un grupo tioéter, cuando $p=1$.

Respecto a las formas de realización particularmente preferidas de los radicales R^1 , R^2 y R^3 así como del número n se remite en este pasaje de manera explícita a las realizaciones anteriores.

El radical X representa de acuerdo con la invención preferiblemente un radical oligomérico o polimérico.

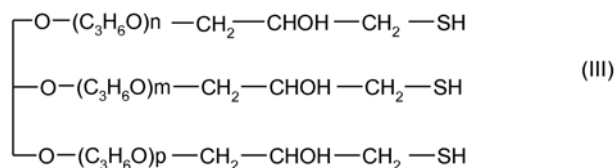
Además, se prefiere cuando el radical X exhibe unidades alquilendiol, en particular unidades etilenglicol y/o unidades propilenglicol y/o unidades butanodiol.

De acuerdo con la invención son muy particularmente preferidos los radicales X, que exhiben dos o más unidades alquilendiol. Se prefieren de modo especial en particular radicales X, que contienen dos o más unidades etilenglicol y/o dos o más, en particular tres, unidades propilenglicol.

Puesto que los compuestos preferidos de tioéter de acuerdo con la invención, independientemente de la ruta de síntesis elegida, exhiben una buena eficacia como agentes de curado para resinas reactivas, se incluyen también de acuerdo con la invención compuestos de la fórmula (II), que pueden ser obtenidos a partir de otros reactivos diferentes a los descritos anteriormente.

Un primer grupo de un primer reactivo de acuerdo con la invención, que exhibe dos o más grupos tiol y que surge después de la reacción de los compuestos de la fórmula (II) de acuerdo con la invención, se basa en derivados alcoxilados de glicerina. De acuerdo con la invención, se prefieren particularmente los derivados de glicerina con un grado de alcoxilación de 2 a 9. Es muy particularmente preferido un grado de alcoxilación de 2 a 5. También en este grupo, propilenglicol y etilenglicol son alquilendiolos preferidos. En esta forma de realización es muy particularmente preferido propilenglicol.

Un reactivo particularmente preferido de este grupo es:

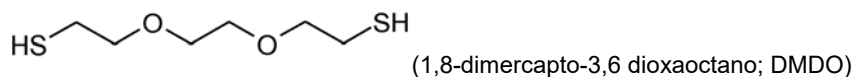


en la que n, m y p representan independientemente uno de otro en cada caso un número entero de 0 a 3, teniendo como condición que la suma $n+m+p$ represente un número entero de 2 a 9, en particular represente un número entero de 2 a 5.

De modo particular se prefieren de acuerdo con la invención compuestos de tioéter, que son obtenidos como producto de reacción de una reacción de un compuesto de la fórmula (III) con dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA). Al respecto ha probado ser particularmente ventajosa una relación de reactivos, en la cual por mol de grupos tiol se ofrece 0,1 a 1 mol de DMAPMA para la formación de grupos tioéter. Se prefiere particularmente una relación de 1 mol de grupos tiol a 0,2 a 1 mol de DMAPMA.

Un segundo grupo de tales reactivos se deriva de los polialquilendiolos. En el marco de este grupo se prefieren particularmente polialquilendiolos con 2 a 5 unidades alquilendiol. También en este grupo, propilenglicol y etilenglicol son alquilenglicoles preferidos. En esta forma de realización, es muy particularmente preferido etilenglicol.

Un reactivo particularmente preferido de este grupo es



Así mismo, los prepolímeros que pueden ser obtenidos a partir de DMDO son reactivos adecuados de acuerdo con la invención.

Se prefieren particularmente de acuerdo con la invención compuestos de tioéter que son obtenidos como producto de reacción de una reacción de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano y/o un prepolímero de él con dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA). Al respecto, ha probado ser particularmente ventajosa una relación de reactivo, en la cual por mol de grupos tiol se ofrece 0,1 a 1 mol de DMAPMA para la formación de grupos tioéter. Se prefiere particularmente una relación de 1 mol de grupos tiol a 0,2 a 1 mol de DMAPMA.

Los compuestos de tioéter descritos aquí son usados de acuerdo con la invención para el curado de resinas reactivas.

De acuerdo con la invención, se entiende por una "resina reactiva" un compuesto que exhibe un promedio de funcionalidad mayor a 1. Debido a los grupos reactivos, el compuesto puede reaccionar con agentes adecuados de curado y mediante ello curar, en tanto esté presente en una reactividad adecuada. Esta se da para las resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídrido así como sistemas a base de epóxido. Ha probado ser ventajoso de acuerdo con la invención, cuando los compuestos de tioéter son usados para el curado de resinas de epóxido.

En el marco de la presente invención, las resinas de epóxido curables de acuerdo con la invención son elegidas preferiblemente de entre resinas de epóxido del tipo bisfenol-A, resinas de epóxido del tipo bisfenol S, resinas de epóxido del tipo bisfenol-F, resinas de epóxido del tipo fenol-Novolak, resinas de epóxido del tipo cresol-Novolak, productos epoxidados de numerosas resinas de fenol modificadas con dicitropentadieno, obtenibles mediante reacción de dicitropentadieno con numerosos fenoles, productos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas aromáticas de epóxido como resinas de epóxido con armazón básico de naftaleno y resinas de epóxido con armazón básico de fluoreno, resinas alifáticas de epóxido como neopentilglicoldiglicidiléter y 1,6-hexanodioldiglicidiléter, resinas alicíclicas de epóxido como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato y bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato, y resinas de epóxido con un heteroanillo como triglicidilisocianurato.

Las resinas de epóxido preferidas de modo particular son los productos de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, los productos de reacción de fenol y formaldehído (resinas de Novolak) y epiclorhidrina, glicidil ésteres así como los productos de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol.

Otras resinas de epóxido preferidas, que son obtenibles comercialmente, son en particular óxido de octadecileno, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, glicidilmetacrilato, diglicidiléter de bisfenol A (por ejemplo los que son obtenibles bajo las denominaciones comerciales "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004"; "Epon 1007", "Epon 1002", "Epon 1001" y "Epon 1010" de Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-354", "DER-732" y "DER-736" de la compañía Dow Chemical Co.), dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexen-carboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexencarboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, bis(2,3-epoxi-ciclopentil)éter, epóxidos alifáticos modificado con polipropilenglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por ejemplo productos Krasol de Sartomer), resina de silicona que contiene la funcionalidad epóxido, resinas de epóxido ignífugas (por ejemplo "DER-580", una resina bromada de epóxido del tipo bisfenol, que es obtenible de Dow Chemical Co.), 1,4-butanodioldiglicidiléter de una Novolak de fenolformaldehído (por ejemplo "DEN-431" y "DEN-438" de la compañía Dow Chemical Co.), así como resorcinol-diglicidiléter (por ejemplo "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato, 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidiléter como por ejemplo alquilo C₈-C₁₀-glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 7" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), alquil C₁₂-C₁₄-de la compañía glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 8" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), butilglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 61" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 62" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-tert-butilfenil-glicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 65" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidiléteres polifuncionales como por ejemplo diglicidiléter de 1,4-Butandiol (por ejemplo "HELOXY Modifier 67" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de neopentilglicol (por ejemplo "HELOXY Modifier 68" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidiléter de ciclohexanodimetanol (por ejemplo "HELOXY Modifier 107" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetiletantriglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 44" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetilolpropano-triglicidiléter (por ejemplo "HELOXY Modifier 48" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidiléter de un poliol alifático (por ejemplo "HELOXY Modifier 84" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicoldiepóxido (por ejemplo "HELOXY Modifier 32" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.), bisfenol F-epóxido (por ejemplo "EPN-1138" o "GY-281" de la compañía Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)-fenilfluorenos (por ejemplo "Epon 1079" de la compañía Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Otros compuestos preferidos, disponibles comercialmente son elegidos por ejemplo de entre AralditeTM 6010, Araldit^{MR} GY-281TM, Araldit^{MR} ECN-1273, Araldit^{MR} ECN-1280, Araldit^{MR} MY-720, existe RD-2 de la compañía Huntsman Int. LLC; DEN^{MR} 432, DEN^{MR} 438, DEN^{MR} 485 de Dow Chemical Co., Epon^{MR} 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1031 etc. de Hexion Specialty Chemicals Inc. y HPT^{MR} 1071, HPT^{MR} 1079 así mismo de Hexion Specialty Chemicals Inc., como resinas de Novolak además por ejemplo Epi-Rez^{MR} 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo Chemical, Quatrex 5010 de Dow Chemical Co., RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclon^{MR} N673 de DaiNipon Ink Chemistry o Epicote^{MR} 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc..

Otras resinas de epóxido pueden ser preferiblemente de copolímero de ésteres de ácido acrílico con glicidol como por ejemplo glicidilacrilato y glicidilmetacrilato con uno o varios compuestos de vinilo que pueden formar copolímeros. Ejemplos de tales copolímeros están presentes como estireno-glicidilmetacrilato 1:1, metilmetacrilato-glicidilacrilato 1:1 y metilmetacrilato-etilacrilato-glicidilmetacrilato 62.5:24:13.5.

Otras resinas de epóxido utilizables son siliconas con una funcionalidad epóxido, en particular grupos ciclohexilepóxido, en particular aquellas con un armazón básico de silicona. Son ejemplos UV 9300, UV 9315, UV 9400 y UV 9425, que son suministradas todas por GE Bayer Silicones.

5 En una forma preferida de realización, las preparaciones de acuerdo con la invención comprenden una mezcla de varias de las resinas de epóxido mencionadas.

10 Los ejemplos de tales mezclas pueden comprender dos o varias distribuciones de peso molecular de compuestos que tienen epóxido, como por ejemplo un peso molecular bajo (por debajo de 200), un peso molecular medio (aproximadamente 200 a 10000) y un peso molecular alto (por encima de aproximadamente 10000). Alternativamente o adicionalmente, la resina de epóxido puede contener una mezcla de materiales que tienen epóxido, de diferente naturaleza química (por ejemplo alifática o aromática) o funcionalidad (por ejemplo polar o apolar).

15 Un segundo objetivo de la presente invención es una composición de agente curado para resinas reactivas, que exhibe por lo menos un compuesto de tioéter de acuerdo con la invención así como un acelerante, que exhibe por lo menos un átomo de nitrógeno, en el que las resinas reactivas exhiben un promedio de funcionalidad mayor a 1 y son elegidas de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido.

20 Si los compuestos de tioéter de acuerdo con la invención se distinguen porque exhiben un tiempo de reacción aceptable también sin la adición de un componente acelerante (autocatálisis), puede preferirse de acuerdo con la invención cuando en la reacción está presente un acelerante.

25 Son ejemplos preferidos de tales acelerantes las ureas sustituidas, con eficacia catalítica. Estas son en particular la N,N'-(di-(3-dimetilaminopropil))urea. En principio pueden usarse también acril- o alquil-aminas terciarias con eficacia catalítica, como por ejemplo la bencildimetilamina, tris(dimetilaminometil)fenol, piperidina o derivados de piperidina. Además, como acelerantes con eficacia catalítica pueden usarse preferiblemente diversos derivados sólidos de imidazol. Como representantes se mencionan 2-etil-2-metilimidazol, N-butylimidazol, bencimidazol así como N-alquil C₁ a C₁₂-imidazoles o N-arilimidazoles. Además, son adecuados productos de adición de compuestos amino sobre resinas de epóxido, como aditivos de aceleración para los agentes de curado mencionados anteriormente. Son compuestos adecuados de amino, las aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cíclicas. Son compuestos adecuados de epóxido por ejemplo poliepóxidos a base de glicidiléteres de bisfenoles A o F o de resorcinol. Son ejemplos concretos para tales productos de adición los productos de adición de aminas terciarias como 2-dimetilaminoetanol, piperazinas sustituidas en N, homopiperazinas sustituidas en N, aminofenoles sustituidos en N sobre di- o poliglicidiléter de bisfenol A o F o de resorcinol.

35 Son acelerantes muy particularmente preferidos de acuerdo con la invención 2-dimetilaminoetanol, tris(dimetilaminometil)fenol y N,N'-(di-(3-dimetilaminopropil))urea. El último acelerante mencionado es obtenible comercialmente por ejemplo bajo los nombres comerciales Capcure® EH 50 y Versamine® EH 50.

40 Un tercer objetivo de la presente invención son composiciones de dos componentes, cuya primera preparación contiene por lo menos una resina reactiva, que exhibe un promedio de funcionalidad mayor a 1 y es elegida de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido, y cuya segunda preparación contiene por lo menos un compuesto de tioéter de acuerdo con la invención.

45 Respecto a las resinas y compuestos de tioéter particularmente adecuados en el marco de este objetivo de la presente invención, en este pasaje se remite de manera explícita a las realizaciones anteriores.

50 En una forma preferida de realización de este objetivo de la presente invención, la primera preparación de la composición de dos componentes contiene como resina reactiva, una mezcla de

55 a) por lo menos un producto de reacción que tiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol, el cual exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 250g/eq, así como

b) por lo menos un producto de reacción que tiene grupos epóxido de epiclorhidrina con una resina de Novolak, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq.

60 En una forma preferida de realización, la primera preparación contiene 10 a 60 % en peso del componente a). Se prefiere mucho un ámbito de cantidades de 25 a 45 % en peso. Los datos de cantidades se refieren al respecto en cada caso a la mezcla de todas las resinas reactivas de epóxido sin los otros componentes de la formulación.

65 En el marco de los trabajos que son base de la presente invención, pudo mostrarse que los productos de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol con un peso equivalente de epóxido de por lo menos 300g/eq, exhiben propiedades particularmente ventajosas.

ES 2 709 973 T3

Los componentes a) particularmente preferidos son de acuerdo con la invención las resinas reactivas de epóxido distribuidas bajo las denominaciones comerciales DER 732 (EEW 310-330 g/eq), DER 732P (EEW 310-330 g/eq), de la compañía Dow.

5 Es particularmente ventajoso de acuerdo con la invención cuando los correspondientes productos de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol con un peso equivalente de epóxido inferior a 300g/eq están presentes máximo en una fracción de 3 % en peso, en particular de máximo 1 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

10 En una forma preferida de realización, la primera preparación de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención contiene 10 a 85 % en peso del componente b). De modo muy particular se prefiere un intervalo de cantidad de 30 a 75 % en peso. Los datos de cantidades se refieren al respecto en cada caso a la mezcla de todas las resinas de epóxido, sin los otros componentes de la formulación.

15 En el marco de los trabajos que son base de esta invención, pudo mostrarse que los productos de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con un Novolak con un peso equivalente de epóxido de por lo menos 180g/eq, y en particular de por lo menos 190g/eq, exhiben propiedades particularmente ventajosas.

20 Los Novolak preferidos de acuerdo con la invención son productos de policondensación de formaldehído die con fenol y/o cresol.

Además, se ha probado como ventajoso cuando los productos de reacción de epiclorhidrina y Novolak exhiben una funcionalidad de epóxido de por lo menos 3, en particular de por lo menos 3,5.

25 Los productos de reacción de epiclorhidrina y Novolak, que exhiben un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq y simultáneamente una funcionalidad de epóxido de por lo menos 3, pudieron convencer de modo particular respecto a los objetivos impuestos de acuerdo con la invención. De modo particular se prefieren los productos de reacción de epiclorhidrina y Novolak con un peso equivalente de epóxido de por lo menos 180g/eq y una funcionalidad de epóxido de por lo menos 3, en particular productos de reacción de epiclorhidrina y Novolak con un peso equivalente de epóxido de por lo menos 190g/eq y una funcionalidad de epóxido de por lo menos 3,5.

30 Mediante ello se alcanza la mejor combinación deseada de propiedades de capacidad para ser procesado antes del curado y estabilidad de la adherencia después del curado.

35 Los componentes b) particularmente preferidos son de acuerdo con la invención las resinas reactivas de epóxido distribuidas bajo las denominaciones comerciales DEN 439 (EEW 191-210g/eq; funcionalidad 3,8; Dow), Araldite ECN 1299 (cresol-formaldehído-Novolak; EEW 235 g/eq; funcionalidad 2,5-5,5; Huntsman), Epikote 154 (EEW 176-181 g/eq; Hexion). De acuerdo con la invención, se prefiere de modo muy particular DEN 439.

40 De acuerdo con la invención es particularmente ventajoso cuando los productos de reacción correspondientes de epiclorhidrina y Novolak con un peso equivalente de epóxido inferior a 175g/eq están presentes en una fracción máxima de 3 % en peso, en particular una fracción máxima de 1 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

45 En una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de resina de epóxido contiene además por lo menos un producto de reacción que tiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con bisfenol A, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq.

50 De acuerdo con ello, en esta forma de realización se prefieren de modo particular primeras preparaciones que, respecto a la masa de todas las resinas de epóxido, contienen los siguientes componentes:

a) 10 - 60% en peso de un producto de reacción que tiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 250g/eq,

55 b) 15 - 85% en peso de un producto de reacción que tiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con una resina de Novolak, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq, así como

c) 0 - 70% en peso de un producto de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con por lo menos un bisfenol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq.

60 De modo particular se prefieren composiciones de acuerdo con la invención que, referidas a la masa de todas las resinas de epóxido, contienen los siguientes componentes:

65 a) 30 - 45% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 250g/eq,

b) 30- 45% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con una resina de Novolak, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq, así como

5 c) 10 - 40% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con por lo menos un bisfenol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq.

En el marco de los trabajos que son base de la presente invención, pudo mostrarse que los productos de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con bisfenol A, que exhiben un peso equivalente de epóxido de por lo menos 560g/eq, exhiben propiedades particularmente ventajosas.

10 Los productos de reacción que tienen grupos epóxido particularmente preferidos de acuerdo con la invención de epiclorhidrina con bisfenol A, que exhiben un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq son resinas de epóxido distribuidas bajo las denominaciones comerciales

15 - Epikote® 1002 (EEW 575-700g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Hexion)

- DER® 662E (EEW 590-630g/eq; funcionalidad de epóxido 2)

20 - Epon® 1002F (EEW 600-700g/eq; funcionalidad de epóxido 2)

- DER® 662UH (EEW 675-750g/eq; funcionalidad de epóxido 2)

- DER® 663U (EEW 730-820g/eq; funcionalidad de epóxido 2)

25 - DER® 664U (EEW 875-955g/eq; funcionalidad de epóxido 2)

- Epon® 1009F (EEW 2300 - 3800g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Hexion)

- Epon® 1007F (EEW 1700-2300g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Hexion)

30 - Epon® 1004F (EEW 800-950g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Hexion)

- DER® 692H (EEW 660-720g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Dow)

35 - DER® 692 (EEW 660-720g/eq; funcionalidad de epóxido 2; Dow)

los productos distribuidos bajo las denominaciones comerciales Epikote® 1002, DER® 662E y Epon® 1002F son muy particularmente preferidos de acuerdo con la invención. Epon® 1002F es muy particularmente preferido de acuerdo con la invención.

40 Es particularmente ventajoso de acuerdo con la invención cuando los correspondientes productos de reacción que tienen grupos epóxido, de epiclorhidrina con bisfenol A, que exhiben un peso equivalente de epóxido inferior a 500g/eq, están presentes máximo en una fracción de 3 % en peso, en particular máximo en una fracción de 1 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

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

50 En una forma de realización preferida de modo particular de este objetivo, la mezcla de las resinas de epóxido consiste en

55 a) 10 - 60% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 250g/eq,

b) 15 - 85% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con una resina de Novolak, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq, así como

60 c) 0 - 70% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con por lo menos un bisfenol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq,

en la que las cantidades de los componentes a), b) y c) totaliza 100% en peso.

65 En una forma de realización muy particularmente preferida de este objetivo, la mezcla de las resinas de epóxido consiste en

a) 30 - 45% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con polipropilenglicol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 250g/eq,

5 b) 30- 45% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con una resina de Novolak, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 175g/eq, así como

c) 10 - 40% en peso de un producto de reacción que contiene grupos epóxido, de epiclorhidrina con por lo menos un bisfenol, que exhibe un peso equivalente de epóxido de por lo menos 500g/eq,

10 en la que las cantidades de los componentes a), b) y c) totaliza 100% en peso.

Los compuestos de tioéter son usados como agente de curado preferiblemente en una relación de 1 equivalente de tiol/tioéter de agente de curado por 1 - 3 equivalentes de epoxi. Esto significa que la mezcla de aplicación exhibe preferiblemente un exceso de grupos epoxi reactivos frente a los grupos tiol y tioéter reactivos.

15 Para el mejoramiento del comportamiento de ruptura, en particular a temperaturas por debajo de 0 °C, las preparaciones de dos componentes de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios diferentes así denominados mejoradores de resistencia al impacto (en inglés: "endurecedor"). Tales mejoradores de resistencia al impacto son conocidos por el experto en el campo de los adhesivos de epóxido. Por ejemplo pueden ser elegidos de entre: isocianatos o poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquellas con estructura de núcleo-concha, y copolímeros de bloque, en particular aquellos que contienen un primer bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea inferior a 15 °C y un segundo bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea superior a 25 °C. Tales copolímeros de bloque son elegidos preferiblemente de entre aquellos en los cuales un primer polímero de bloque es elegido de entre un bloque de polibutadieno- o poliisopreno y un segundo bloque de polímero elegido de entre un bloque de poliestireno o un bloque de polimetilmetacrilato. Son ejemplos especiales de ello los copolímeros de bloque con la siguiente construcción de bloques: estireno-butadieno-(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-éster de ácido glicidil(met)acrílico, etileno-éster de ácido (met)acrílico-anhídrido de ácido maleico, metilmetacrilato-butilacrilato-metilmetacrilato.

30 Además, ha probado ser ventajoso de acuerdo con la invención, cuando las composiciones de los componentes de acuerdo con la invención contienen, aparte de la mezcla de resinas de epóxido y el agente de curado de acuerdo con la invención, por lo menos un material de relleno orgánico y/o inorgánico.

35 Los materiales de relleno preferidos de acuerdo con la invención son por ejemplo las diversas tizas molidas o precipitadas, hollín, carbonato de calcio y magnesio, talco, sulfato de bario, así como en particular material de relleno del tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, por ejemplo wolastonita, clorita.

40 Para la reducción de peso, la preparación puede contener, adicionalmente a los previamente mencionados materiales de relleno "normales", los denominados materiales de relleno livianos. Estos pueden ser elegidos de entre el grupo de las esferas metálicas huecas como por ejemplo esferas huecas de acero, esferas huecas de vidrio, cenizas volantes (filita), esferas huecas de plástico a base de resinas de fenol, resinas de epóxido o poliésteres, microesferas huecas expandidas con material de pared de copolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico, poliestireno, copolímero de estireno(met)acrilato así como en particular de cloruro de polivinilideno así como copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico, esferas huecas cerámicas o de materiales orgánicos de relleno livianos de origen natural como cáscaras molidas de nuez, por ejemplo las cáscaras de nueces de anacardo, nueces de coco o cáscaras de maní así como harina de corcho o polvo de corcho. Al respecto, se prefieren de modo particular aquellos materiales livianos de relleno a base de microesferas huecas, que en la preparación curada garantizan una elevada resistencia a la presión.

50 Además, las preparaciones curables de acuerdo con la invención pueden contener de modo corriente otras sustancias auxiliares y aditivos como por ejemplo plastificantes, agentes auxiliares de reología, agentes humectantes, promotores de adherencia, agentes protectores contra el envejecimiento, estabilizantes y/o pigmentos colorantes.

55 Las dos preparaciones de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención tienen que ser almacenadas separadamente hasta inmediatamente antes de la aplicación.

60 Esto puede ocurrir preferiblemente mediante una confección en recipientes separados. El retiro de la preparación puede ocurrir entonces inmediatamente antes de la aplicación. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante medición manual de las cantidades necesarias desde el recipiente de suministro, como por ejemplo cubas.

65 La dosificación puede ocurrir, aparte de la medición manual pura, también mediante aparatos simples de dosificación manual hasta sistemas totalmente automáticos. Tales sistemas son distribuidos por ejemplo por la compañía Loctite®. Son ejemplos de tales sistemas automatizados las bombas volumétricas de piñón dobles, dosificadores de pistón doble de precisión, dosificadores de bomba de doble tornillo o sistemas de bomba de cañón.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, las preparaciones de acuerdo con la invención son ofrecidas en cartuchos correspondientes, con una relación de volumen de 1:1, 1:2 o bien 1:10 (componente con la mezcla de resina de epóxido:componente con compuesto de tioéter). Mediante la elección de tales cartuchos dobles debería asegurarse de acuerdo con la invención una dosificación homogénea y con ello una relación de mezcla mutua constante de dos componentes. En la aplicación, los cartuchos de acuerdo con la invención pueden ser vaciados con ayuda de aparatos simples de dosificación manual, pero también con sistemas neumáticos y/o completamente automatizados.

En otra forma de confección, los dos componentes de la composición de acuerdo con la invención pueden ser coextrudidos y de acuerdo con ello estar confeccionados de modo que están presentes en forma adyacente hasta la aplicación. En el momento de la aplicación tienen entonces que mezclarse los dos componentes básicamente en forma mutua. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante amasado del producto coextrudido.

Un cuarto objetivo de la presente invención es además el producto curado de la composición de dos componentes de acuerdo con la invención.

Un quinto objetivo de la presente invención es un procedimiento para la adhesión de materiales en el cual

a) dado el caso se limpian y/o se tratan previamente las superficies de los materiales que van a ser adheridos,

b) se mezcla una composición de curado que contiene por lo menos un compuesto de tioéter de acuerdo con la invención, con una segunda preparación que contiene por lo menos una resina reactiva,

c) se aplica la preparación de aplicación resultante sobre por lo menos una de las superficies del material que va a ser añadido,

d) a continuación se juntan las superficies de materiales que van a ser añadidos y

e) finalmente se cura la preparación de aplicación aplicada, a temperatura ambiente entre -10°C y 80°C, preferiblemente entre 15°C y 30°C.

También en este pasaje se remite respecto a las formas preferidas de realización, de manera explícita a las realizaciones en el marco de los otros objetivos de la presente invención.

Ejemplos de realización

1 Preparación de los compuestos tio de acuerdo con la invención

En un matraz de 250 ml de 3 cuellos se colocó previamente bajo atmósfera de nitrógeno Capcure® 3-800 (tiol EW 278g/eq), se calentó a 70°C y lentamente se añadió gota a gota 16,51g DMAPMA (dimetilaminopropilmetacrilamida; M=170g/mol). A continuación se agitó durante por lo menos 2h a 70°C.

Muestra	Capcure® 3-800 [g]	DMAPMA [g]	Tiol EW : M(DMAPMA)
A-1	90	16,51	1:0,3
A-2	90	55,04	1:1
A-3	90	27,52	1:0,5
A-4	90	11,01	1:0,2

En todas las muestras, el contenido de DMAPMA después de un tiempo de reacción de 2 horas era <1,5 % en peso (determinados mediante análisis por HPLC); después de un tiempo de reacción de 4 horas, el contenido de DMAPMA fue solo <0,4% en peso.

El tiol EW está indicado en la unidad [eq/g] y está definida como:

$$\text{Tio EW [eq/g]} = 1/(\text{número de mercaptano [meq/g]}/1000)$$

El número de mercaptano es determinado por los productores.

Fabricación de los adhesivos

Se fabricaron los siguientes adhesivos de dos componentes, se curaron, y se determinó la resistencia a la tracción y el cizallamiento.

ES 2 709 973 T3

Muestra	Mezcla de resina	Agente de curado	Adición	LSS [N/mm ²]	Tiempo de procesamiento [min]
K-1	2,38g DEN®439 2,38g DER®732 1,19g Epikote® 1002	4,23g A-3	--	13,53	4
K-2	2,21g DEN®439 2,44g DER®732 1,16g Epikote® 1002	4,23g A-1	--	10,39	5
K-3	2,14g DEN®439 2,14g DER®732 0,58g Epikote® 1002	5,13g A-2	--	12,29	3,5
K-4	2,35g DEN®439 2,35g DER®732 1,18g Epikote® 1002	4,12g A-2	--	9,38	5
K-5	2,30g DEN®439 2,30g DER®732 1,15g Epikote® 1002	4,21g A-1	0,04g TETA (Trietilentetramina)	15,42	4,5
K-5	1,76g DEN®439 1,76g DER®732 0,88g Epikote® 1002	3,24g A-1	2,06g Luzenac® 2 0,29g Cabosil® TS-720	20,00	4,5
K-6	4,76g DER® 331	5,24g A-1	--	11,19	2

1.1 Índice de las materias primas usadas

5 Cabosil® TS-720 dióxido de silicio, ácido silícico amorfo pirógeno, fabricante Cabot

Capcure® 3-800 polímero líquido terminado en mercaptano; número de mercaptano mínimo 3,0 meq/g; peso equivalente de mercaptano 278 g/eq.; fabricante Cognis

10 DEN® 439 producto de reacción de epiclorhidrina con un fenol/ Novolak de formaldehído; EEW 200g/eq; funcionalidad de epóxido 63,8; fabricante Dow

DER® 331 producto de reacción de bisfenol A con epiclorhidrina; EEW 187g/eq; fabricante Dow

15 DER® 732 producto de reacción de epiclorhidrina con polipropilenglicol; EEW 320g/eq; fabricante Dow

Epikote® 1002 producto de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A; EEW 638g/eq; fabricante Hexion;

20 Luzenac® 2 asociación natural de talco, clorita y dolomita; fabricante Luzenac Group

Versamine® EH-30 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol; contenido de sustancia activa 100%; fabricante Cognis

1.2 Determinación de la resistencia a la tracción y el cizallamiento

25 Para la determinación de la resistencia a la tracción y el cizallamiento se aplicaron los adhesivos sobre dos muestras de acero laminadas en frío, irradiadas con arena con una superficie de traslapo de 2,5 cm², con un espesor de capa de 0,2 mm, y se adhirieron mutuamente las dos muestras. A continuación se curaron las muestras por 7 días a temperatura ambiente. Después de este tiempo se probaron la resistencia a la tracción y el cizallamiento del adhesivo de acuerdo con DIN EN 1465, con una velocidad de 15mm/min. En la tabla anterior se anotan los valores determinados.

30 Con toda(s) la(s) mezcla(s) de resina, las adhesiones de compuestos dio de acuerdo con la invención dieron como resultado una resistencia a la tracción y el cizallamiento satisfactoria.

35 1.3 Determinación del tiempo de procesamiento

ES 2 709 973 T3

Para la determinación del tiempo de procesamiento se colocaron 10g de la respectiva mezcla de adhesivo en una concha. En intervalos breves se sumerge una espátula de madera en la mezcla adhesiva (perpendicularmente a la superficie de la mezcla adhesiva) y se extrae halando nuevamente. El tiempo de procesamiento es el intervalo de tiempo entre la mezcla y la extracción de la espátula de madera, cuando por extracción de la espátula de madera no se forman ya filamentos de adhesivo.

5

REIVINDICACIONES

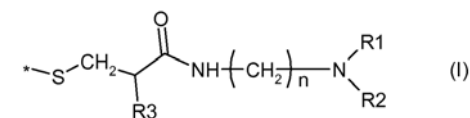
1. Uso de un compuesto de tioéter, obtenible a partir de un primer reactivo que exhibe por lo menos dos grupos tiol, y un segundo reactivo que exhibe por lo menos un grupo amido con insaturación α,β así como por lo menos un grupo amino terciario, para el curado de resinas reactivas que exhiben un promedio de funcionalidad mayor a 1 y son elegidas de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de tioéter exhibe en la molécula

- a. por lo menos un grupo tioéter,
- b. dado el caso uno o varios grupos tiol,
- c. por lo menos un grupo amido y
- d. por lo menos un grupo amino terciario

teniendo como condición que el compuesto de tioéter exhiba por lo menos dos grupos funcionales que tienen azufre, elegidos de entre grupos tioéter y/o grupos tiol.

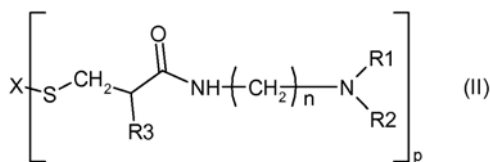
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de tioéter porta por lo menos un grupo de la fórmula (I)



en la que

- R¹ y R² representan independientemente uno de otro un grupo alquilo C₁ a C₂₀,
- R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,
- n representa un número entero de 1 a 20,
- teniendo como condición que el grupo de la fórmula (I) está unido mediante un átomo de carbono al resto de la molécula.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de tioéter es un compuesto de la fórmula (II) en la que



- R¹ y R² representan independientemente uno de otro un grupo alquilo C₁ a C₂₀,
- R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₄,
- n representa un número entero de 1 a 20,
- p representa un número racional de 1,0 a 5,0 y
- X representa un radical con p valencias, que en cada caso está unido mediante un átomo de carbono a los grupos funcionales de la fórmula (I), y dado el caso exhibe por lo menos un grupo tiol y/o por lo menos un grupo tioéter,
- teniendo como condición que X exhibe obligatoriamente por lo menos un grupo tiol y/o por lo menos un grupo tioéter, cuando p=1.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque

- R¹ y R² representan un grupo metilo y/o
- R³ representa un grupo metilo y/o
- n representa un número entero 3 y/o
- X representa un radical oligomérico o polimérico.

6. Uso de un compuesto de tioéter de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque el radical exhibe X unidades de alquendiol, en particular unidades de etilenglicol y/o unidades de propilenglicol y/o unidades de butanodiol.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la resina reactiva es una resina de epóxido.

- 5 8. Composición de agente de curado para resinas reactivas, que exhibe un promedio de funcionalidad mayor a 1 y es elegida de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido, caracterizada porque contiene por lo menos un compuesto de tioéter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 así como un acelerante, que exhibe por lo menos un átomo de nitrógeno.
- 10 9. Composición de dos componentes cuya primera preparación contiene por lo menos una resina reactiva que exhibe un promedio de funcionalidad mayor a 1 y es elegida de entre resinas a base de isocianato, resinas a base de acrilato y metacrilato, anhídridos así como sistemas a base de epóxido, y cuya segunda preparación contiene por lo menos un compuesto de tioéter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 10 10. Producto curado de la composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 9.
11. Procedimiento para la adhesión de materiales, caracterizado porque
- 15 a) dado el caso se limpian y/o se tratan previamente las superficies de los materiales que van a ser adheridos,
b) se mezclan mutuamente los dos componentes de la composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 9,
c) se aplica la preparación de aplicación resultante sobre por lo menos una de las superficies del material que va a ser adherido,
- 20 d) a continuación se ensamblan las superficies de los materiales que van a ser adheridos y
e) finalmente se cura la preparación de aplicación aplicada, a temperaturas ambiente entre -10°C y 80°C, preferiblemente entre 15°C y 30°C.