

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 423**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/00** (2006.01)

**C08G 18/58** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C09J 183/00** (2006.01)

**C09J 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/EP2012/066553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030136**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12751332 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2748217**

54 Título: **Endurecedor para composiciones curables por humedad**

30 Prioridad:

**26.08.2011 EP 11179080**

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

**06.04.2020**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)**

**Zugerstrasse 50**

**6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**BURCKHARDT, URS;**

**KELCH, STEFFEN y**

**WOLF, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 752 423 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**

Endurecedor para composiciones curables por humedad

**5 Campo técnico**

La invención se refiere a un endurecedor para composiciones curables por humedad, como se usan típicamente en el campo de los adhesivos, los selladores o los revestimientos.

**10 Estado de la técnica**

Se sabe que se acelera el curado de las composiciones curables por humedad mezclando, durante la aplicación, un componente que contiene agua en forma libre o ligada. Se pueden encontrar ejemplos de tales componentes con contenido de agua, por ejemplo, en los documentos US 4469857, EP 0371370, US 5194488 o WO 03/044094 y WO 03/059978. En los componentes allí descritos, el agua está unida a un material portador. Los materiales portadores utilizados, que por lo general presentan un carácter iónico o al menos altamente polar, son a menudo insuficientemente compatibles con la matriz de composiciones curables por humedad, para cuya aceleración se agregan. En consecuencia, la introducción del endurecedor en la composición curable por humedad es torna difícil y pueden producirse inhomogeneidades dentro de la composición. Como resultado, por un lado, las propiedades de aplicación de la composición pueden perjudicarse, por otro lado, esta incompatibilidad puede traer consigo una reducción en la solidez o resistencia de la composición curada. Además, en algunos materiales de soporte, la liberación de agua del material de soporte es lenta o recién se produce a temperatura elevada, lo que puede ralentizar en gran medida la velocidad de curado a temperatura ambiente.

**25 Descripción de la invención**

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un endurecedor con cuya ayuda se endurece aceleradamente una composición curable por humedad y, por lo tanto, desarrolla resistencia rápidamente, en gran medida independientemente de las condiciones externas de la aplicación, los sustratos y la geometría de adhesión. El endurecedor no debe afectar la composición ni en sus propiedades de aplicación ni en las propiedades de uso después del curado.

Según la invención, este objeto se consigue mediante un endurecedor de acuerdo con la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la combinación de una composición curable por humedad en un sistema no acuoso con un endurecedor a base de una emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica no da como resultado ningún problema de compatibilidad que pueda causar segregación y separación de fases macroscópica. En cambio, las composiciones endurecidas por medio de un endurecedor según la invención se distinguen por buenas propiedades mecánicas.

Además, sorprendentemente se ha encontrado que el endurecedor según la invención puede enriquecerse con otros constituyentes, tales como excipientes reológicos y rellenos, sin afectar negativamente su estabilidad durante el almacenamiento. Además, se ha demostrado que las propiedades de aplicación de la composición curable por humedad como resultado de mezclar el endurecedor no se deterioran como se esperaba, sino que, por el contrario, incluso mejoran, al observar una mejor estabilidad y una tensión del hilo más corta.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las realizaciones particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

**50 Formas de llevar a cabo la invención**

La presente invención se refiere a un endurecedor para composiciones curables por humedad que comprende al menos una emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica.

Los nombres de sustancias que comienzan con "poli", como polioli o poliisocianato, se refieren en el presente documento a sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen en su nombre por molécula. El término "polímero" comprende en el presente documento, por un lado, un colectivo de macromoléculas químicamente uniformes, pero que difieren en términos de grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadena, que se preparó mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otro lado, el término también comprende derivados de dicho colectivo de macromoléculas de polirreacciones, es decir, compuestos que se han obtenido por reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser químicamente uniformes o químicamente no uniformes. El término también incluye los llamados prepolímeros, es decir, preaductos oligoméricos reactivos cuyos grupos funcionales están involucrados en la síntesis de macromoléculas.

La expresión "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros que se preparan mediante el llamado

proceso de poliadición de diisocianato. Esto también incluye aquellos polímeros que están casi o completamente libres de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

5 En el presente documento, los términos “silano” y “organosilano” significan compuestos que, por un lado, presentan al menos uno, generalmente dos o tres grupos alcoxi o grupos aciloxi que se unen directamente a través de enlaces Si-O directamente al átomo de silicio y, por otro lado, presentan al menos un radical orgánico unido a través de un enlace Si-C directamente al átomo de silicio. Dichos silanos también son conocidos por los expertos en la técnica como organoalcoxisilanos u organoaciloxisilanos.

10 Por consiguiente, la expresión “grupo silano” denota el grupo que contiene silicio unido al radical orgánico del silano unido a través del enlace Si-C. Los silanos, o sus grupos silanos, tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad. En este caso, se forman organosilanoles, es decir, compuestos de organosilicio que contienen uno o más grupos silanol (grupos Si-OH) y por posteriores reacciones de condensación, organosiloxanos, es decir, compuestos de organosilicio que contienen uno o más grupos de siloxano (grupos Si-O-Si). El término “silano-funcional” se refiere a compuestos que presentan grupos silano. Los “polímeros silano-funcionales” son, por lo tanto, polímeros que tienen al menos un grupo silano.

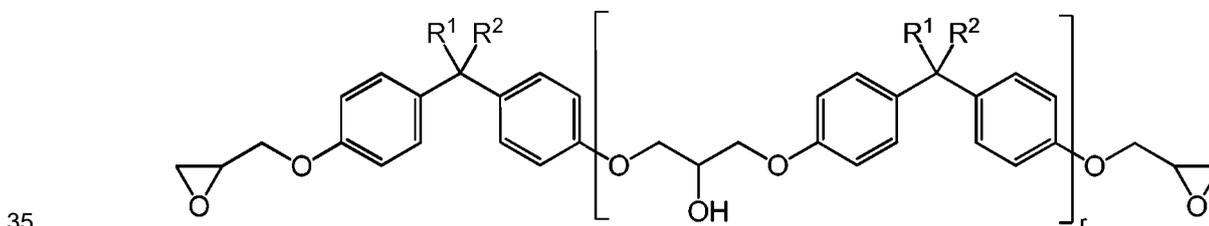
20 Como “aminosilanos” o “mercaptosilanos” se designan organosilanos, cuyo radical orgánico presenta un grupo amino o un grupo mercapto. Como “aminosilanos primarios” se hace referencia a aminosilanos que presentan un grupo amino primario, es decir, un grupo NH<sub>2</sub> que está unido a un radical orgánico. Como “aminosilanos secundarios” se hace referencia a aminosilanos que presentan un grupo amino secundario, es decir, un grupo NH que está unido a dos radicales orgánicos.

25 Por “peso molecular” se entiende en el presente documento siempre el peso molecular promedio M<sub>n</sub> (número promedio).

Como “temperatura ambiente” se hace referencia en este documento a una temperatura de 23 °C.

30 El endurecedor según la invención comprende al menos una emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica.

La resina epoxídica representa preferiblemente una resina líquida. Las resinas líquidas epoxídicas preferidas tienen la fórmula (I).



En este caso, los sustituyentes R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente uno del otro H o CH<sub>3</sub>. Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferiblemente, r representa un valor de ≤ 0,2.

40 Por lo tanto, se trata preferiblemente de diglicidil éteres de bisfenol A (DGEBA), bisfenol F y bisfenol A/F. El término “A/F” se refiere en este caso a una mezcla de acetona con formaldehído, que se utiliza como educto en la preparación de bisfenol A/F. Las resinas líquidas adecuadas son asequibles en comercios, por ejemplo, con los nombres comerciales Araldite® GY 250, Araldite® GY 282, Araldite® PY 304 de Huntsman International LLC, EE. UU., o D.E.R.® 330 o D.E.R.® 331 de Dow Chemical Company, EE. UU., o con el nombre comercial Epikote® 828 o Epikote® 862 de Flexion Specialty Chemicals Inc., EE. UU.

La resina epoxídica está típicamente presente en forma no modificada. En particular, no se modifica para una mejor capacidad de emulsión, por ejemplo, con un ácido graso.

50 La emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica contiene opcionalmente al menos un diluyente reactivo. Los diluyentes reactivos particularmente adecuados son los epóxidos monofuncionales, preferiblemente los alcoholes grasos glicidilados.

55 La emulsión también contiene preferiblemente al menos un emulsionante externo, en particular un emulsionante no iónico, por ejemplo, un etoxilato de alcohol graso.

La emulsión tiene preferiblemente un contenido de emulsionante de ≤ 10% en peso, en particular ≤ 5% en peso.

La emulsión tiene preferiblemente un contenido de sólidos del 60 al 90% en peso, en particular del 70 al 90% en

peso, preferiblemente del 75 al 85%. Por consiguiente, la emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica presenta en particular aproximadamente del 10 al 40% en peso, en particular del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 15 al 25% en peso de agua.

- 5 El tamaño medio de partícula (diámetro de gota) de la emulsión está en particular en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,1 a 7  $\mu\text{m}$ , con preferencia particular, de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ . La emulsión presenta preferiblemente una distribución de tamaño de partícula estrecha, donde la relación de tamaño de las partículas más grandes a las más pequeñas tiene un valor en el intervalo de  $\leq 25$ , preferiblemente  $\leq 20$ . En particular, la distribución del tamaño de partícula es tal que el 90% de las partículas en la emulsión son más pequeñas que 6  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menos de 4  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menos de 3  $\mu\text{m}$ .

Debido al pequeño tamaño de partícula medio y la distribución estrecha del tamaño de partícula, la emulsión tiene una baja tendencia a segregarse o sedimentarse y, por lo tanto, puede almacenarse durante mucho tiempo.

- 15 La preparación de la emulsión se lleva a cabo preferiblemente en un proceso continuo, en particular por medio de un estator-rotor-mezclador. Tal método es conocido por el experto en la técnica. Las ventajas de este procedimiento de preparación consisten especialmente en que la emulsión se puede producir incluso a una viscosidad relativamente alta de la resina epoxídica sin la adición de disolventes.

- 20 Además, es ventajoso que el sistema de tratamiento cercano al punto de inversión de fase permita contenidos de sólidos altos a muy altos en caso de tamaños de partículas pequeños y estrechamente distribuidos, como resultado de lo cual se obtienen emulsiones que tienen una estabilidad durante el almacenamiento particularmente alta.

- 25 Otras ventajas del procedimiento descrito consisten en que la emulsión se calienta solo ligeramente por el procedimiento y en que se puede producir en forma económica.

Preferiblemente, la preparación se lleva a cabo sin la adición de disolventes.

- 30 Además, la presente invención se refiere al uso de una emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica como endurecedor para composiciones curables por humedad, en particular para adhesivos, selladores o recubrimientos curables por humedad.

- 35 En el caso de las composiciones curables por humedad, se trata, en particular, de composiciones a base de polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o de composiciones a base de polímeros con función silano.

- 40 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para curar al menos parcialmente una composición curable por humedad, donde la composición curable por humedad con el endurecedor se mezcla de acuerdo con su descripción previa.

- La presente invención se refiere, además, a una composición de dos componentes que consiste en un componente **A** que comprende

- 45 - al menos una composición curable por humedad, y un componente **B** que comprende  
- al menos un endurecedor, como se describió anteriormente.

- 50 La composición curable por humedad, que está contenida en el componente **A**, comprende al menos un polímero reticulable que, opcionalmente en presencia de constituyentes adicionales tales como reticuladores, catalizadores y similares, puede reticularse por contacto con agua.

- En una realización de la invención, se trata en el caso del polímero reticulable de un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato, que se puede obtener en particular mediante la reacción de al menos un polioliol con al menos un poliisocianato.

- 55 Particularmente adecuados como polioliol son los polioliol de poliéter, los polioliol de poliéster, los polioliol de policarbonato, los polioliol de poliacrilato y los polioliol de hidrocarburos, preferiblemente los polioliol de poliéter. Los polioliol de poliéter preferidos son polioxipropileno polioliol y polioxipropileno polioxietileno polioliol, en particular los dioles y trioles. Los poliisocianatos adecuados son en particular diisocianatos. Los diisocianatos preferidos son diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetilisocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano (HMDI o H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno de cualquier mezcla de diisocianatos (TDI) y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI).

- 65 El polímero de poliuretano se prepara de una manera conocida. Tiene un peso molecular de 500 a 50.000 g/mol, preferiblemente de entre 1000 y 30.000 g/mol. Además, el polímero de poliuretano tiene preferiblemente una funcionalidad NCO media de 1,8 a 3.

En una realización adicional de la invención, en el caso del polímero reticulable se trata de un polímero con función silano, en particular un poliéter terminado en silano, un poli(met)acrilato terminado en silano o un poliuretano terminado en silano. Tales polímeros se pueden obtener particularmente haciendo reaccionar un poliol con un isocianatosilano, haciendo reaccionar un prepolímero que contiene grupos isocianato con un amino, hidroxilo o mercaptosilano, haciendo reaccionar una poliamina con un (met)acrilosilano o haciendo reaccionar un polímero terminado en (met)acrilato con un amino o mercaptosilano.

Un polímero con función silano preferido es el producto de reacción de un polímero opcionalmente extendido en cadena, terminado en grupos isocianato con un aminosilano, en particular un aminosilano secundario. Los aminosilanos secundarios preferidos para esta reacción son los alquilaminosilanos, por ejemplo, un 3-(n-butilamino)-propilalcoxisilano o una bis(alcoxisililpropil)amina y especialmente aductos de Michael de aminosilanos primarios con aceptores de Michael como acrilonitrilo, (met)acrilatos y ésteres y amidas de ácido maleico. Los aductos de Michael preferidos son los productos de reacción de aminosilanos primarios, en particular 3-aminopropilalcoxisilanos, con acrilatos, por ejemplo acrilato de n-butilo o acrilato de isobornilo, y en particular ésteres de dialquilo de ácido maleico. Los más preferidos son los aductos de Michael de 3-aminopropilalcoxisilanos o 3-aminopropiltrialcoxisilanos con ésteres de dialquilo de ácido maleico, especialmente éster dietílico de ácido maleico.

Los grupos silano son en particular grupos dialcoxisilano y preferiblemente grupos trialcoxisilano. Los grupos alcoxi preferidos en los grupos silano son grupos etoxi y especialmente grupos metoxi.

Por ejemplo, los polímeros adecuados con función silano están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Polymer ST, por ejemplo Polymer ST50, de la empresa Hanse Chemie AG, Alemania, y con el nombre comercial Desmoseal® de la empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania.

Otros polímeros adecuados con función silano están disponibles comercialmente con los nombres comerciales SPUR+® 1010LM, 1015LM y 1050MM de la empresa Momentive Performance Materials Inc., EE. UU., así como con los nombres comerciales Geniosil® STPE15, STP10 y STPE35 de la empresa Wacker Chemie AG, Alemania.

También son adecuados los polímeros con función silano como los disponibles comercialmente con los nombres comerciales MS Polymer™ S203H, S303H, S227, S810, MA903 y S943, Silyl™ SAX220, SAX350, SAX400 y SAX725, Silyl™ SAT350 y SAT400, y XMAP™ SA100S y SA310 y SA3S y SA3 de la empresa Kaneka Corp., Japón, y con los nombres comerciales Excestar® S2410, S2420, S3430, S3630, W2450 y MSX931 de la empresa Asahi Glass Co., Ltd., Japón.

Los componentes **A** y **B** contienen en particular constituyentes adicionales tales como rellenos y refuerzos, pigmentos, plastificantes o diluyentes, endurecedores y reticuladores, aceleradores y catalizadores, estabilizadores, promotores de la adhesión, excipientes de reología, agentes de secado, y similares. Cuando se usan dichos componentes adicionales, se debe tener cuidado de que sean compatibles entre sí y con el componente respectivo y no experimenten reacciones prematuras, en particular con el polímero reticulable o con la resina epoxídica.

Opcionalmente, el componente **A** contiene, además, al menos un endurecedor o acelerador para el curado de la resina epoxídica.

Si en el caso del polímero reticulable en el componente **A** se trata de un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato, el endurecedor o acelerador para las resinas epoxídicas es en particular una amina bloqueada, típicamente una amina liberable térmica o hidrolíticamente.

Si en el caso del polímero reticulable en el componente **A** se trata de un polímero con función silano, el endurecedor o acelerador para resinas epoxídicas se selecciona en particular de poliaminas terciarias, en particular pentametildietilentriamina, N,N-dimetil-N'-(dimetilaminopropil)-1,3-propandiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, bis(dimetilaminoetil)piperazina, N,N'-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; bases de Mannich, en particular dimetilaminometilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y 2,4,6-tris-((3-(dimetilamino)propil)aminometil)fenol; e imidazoles, en particular 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-vinilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-heptadecimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 1-bencil-2-metilimidazol. Particularmente preferidas son las bases de Mannich mencionadas.

La proporción del endurecedor o acelerador opcional para resinas epoxídicas es preferiblemente del 0,5 al 15% en peso, en particular del 1 al 10% en peso, respecto del componente **A**.

También es posible usar como componente **A** de la composición de acuerdo con la invención composiciones que se usan como composiciones curables por humedad de un componente a base de polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o de polímeros con función silano, en particular como adhesivos, selladores o recubrimientos. Dichas composiciones están disponibles comercialmente, por ejemplo, con los nombres comerciales Sikaflex® o SikaBond® de Sika Schweiz AG.

5 El componente **B** contiene, además de la emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica, también opcionalmente un silano que se selecciona del grupo compuesto por epoxisilano, en especial 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, (met)acrisilano, en especial 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y anhídridosilano, en especial anhídrido de ácido (trimetoxisilil)propilsuccínico o anhídrido del ácido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico. Con preferencia, en el caso del silano se trata en el componente **B** de un epoxisilano o de un (met)acrisilano.

10 El uso de dicho silano en el componente **B** de la composición según la invención puede dar como resultado, después de mezclar los componentes, una compatibilidad mejorada de las diferentes fases.

Si en el caso del polímero reticulable en el componente **A** se trata de un polímero con función silano, el silano también puede causar un enlace covalente del polímero con función silano con la resina epoxídica.

15 Si en el caso del polímero reticulable en el componente **A** se trata de un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato, este enlace covalente puede efectuarse mediante el uso de aminas bloqueadas.

Además, el componente **B** contiene opcionalmente en particular un excipiente de reología o un relleno, en particular ácidos silícicos pirógenos y ureas.

20 El componente **A** de la composición de dos componentes descrita anteriormente se prepara y almacena excluyendo la humedad. De esta forma, el componente **A** es estable al almacenamiento, es decir, puede almacenarse en ausencia de humedad en un paquete o disposición adecuados durante un período de varios meses a un año o más, sin cambiar sus propiedades de uso o sus propiedades después de curar en un grado relevante para su uso.

25 El componente **B** es típicamente estable al almacenamiento incluso en condiciones atmosféricas.

Los dos componentes **A** y **B** se almacenan preferiblemente a temperatura ambiente en un recipiente impermeable al aire, donde el recipiente para el componente **A** en particular está hecho de plástico (poliolefina) o de metal con revestimiento interno (aluminio).

30 Inmediatamente antes o durante la aplicación de la composición de dos componentes, los componentes **A** y **B** se mezclan, por ejemplo, mediante agitación, amasado, laminación, o similares, pero especialmente por medio de un mezclador estático o por medio de un mezclador dinámico. El componente **A** entra en contacto con el agua de la emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica del componente **B**, dando como resultado la reticulación del polímero reticulable en la composición.

35 En la aplicación de la composición de dos componentes, el componente **B** se usa preferiblemente en una relación al componente **A** que al menos el 50%, preferiblemente el 100%, de todos los grupos reactivos del polímero reticulable en la composición completa de dos componentes se puede hacer reaccionar con el agua presente en el componente **B**.

40 En particular, la composición de dos componentes de acuerdo con la invención se usa de tal manera que la relación en peso del componente **A** al componente **B** es  $\geq 1:1$ , en particular 100:0,5 a 100:50, preferiblemente 100:0,5 a 100:20.

45 El contacto de la composición de dos componentes con el agua en forma de humedad atmosférica no es absolutamente necesario para el curado, pero incluso puede favorecerlo. En particular, el curado posterior de la composición se puede llevar a cabo mediante humedad atmosférica.

50 El curado de la composición de dos componentes tiene lugar en particular a temperatura ambiente. En ciertos casos, puede ser ventajoso curar posteriormente o curar por completo la composición parcialmente curada con la ayuda de temperatura elevada, por ejemplo, en el intervalo de 40 a 100 °C.

55 En particular, el curado de la composición procede de tal manera que, por un lado, se garantice un tiempo en recipiente o tiempo abierto suficiente y, por otro lado, la cura en un período de unos pocos minutos a unas pocas horas haya progresado tanto que la composición pueda seguirse procesando o bien que una adhesión realizada con la composición sea autoportante y pueda transportarse.

60 Si el componente **A** de la composición de dos componentes contiene adicionalmente al menos un endurecedor o acelerador para resinas epoxídicas, la mezcla del componente **A** y el componente **B** típicamente también da como resultado el curado de la resina epoxídica del componente **B**. Como resultado del curado de la resina epoxídica, la composición curada desarrolla un claro aumento de la resistencia.

65 El endurecedor de la invención o la composición de dos componentes de la invención se usa preferiblemente para aplicaciones de adhesivo y sellado en la industria de la construcción y fabricación, así como en la construcción de vehículos, especialmente para sellado de juntas, unión de parquet, pegado de accesorios, sellado de costuras,

sellado de cavidades, ensamblaje, adhesión de carrocerías, pegado de cristales, sellado de techos, etc. Es en particular ventajoso si se desea un curado más rápido de una composición curable por humedad que por medio de la humedad sola, por ejemplo, debido a un tiempo de ciclo corto en un proceso de adhesión o al tiempo de espera más corto posible en un caso de reparación, debido al procesamiento en condiciones climáticas desfavorables, como

5 invierno o clima desértico, debido a la baja permeabilidad al vapor de agua de la composición y/o los sustratos, debido a las juntas adhesivas de capas gruesas o debido a una geometría de adhesión desfavorable para el acceso de humedad ambiente.

En particular, las composiciones de dos componentes según la invención son adecuadas para unir, sellar o revestir sustratos de hormigón, mortero, ladrillo, tejas, cerámica, yeso, piedra natural, como granito o mármol, vidrio, vitrocerámica, metal o aleación de metal, como aluminio, acero, metal no ferroso, metal galvanizado, madera, plástico como PVC, policarbonato, polimetil(met)acrilato, poliéster, resina epoxídica, materiales compuestos, pintura o barniz.

10

Además, la invención se refiere a una composición curada obtenible a partir de una composición de dos componentes descrita previamente mezclando el componente A con el componente B. Además, la invención se refiere a un artículo que tiene una composición al menos parcialmente curada según la descripción anterior, donde, en particular, en el caso de este artículo se trata de un edificio, un bien industrial o un medio de transporte, o una parte de ellos.

15

Una lista de ejemplo de tales artículos son casas, fachadas de vidrio, ventanas, baños, cocinas, techos, puentes, túneles, carreteras, automóviles, camiones, vehículos ferroviarios, autobuses, barcos, espejos, ventanas, bañeras, electrodomésticos, electrodomésticos, lavavajillas, lavadoras, hornos, faros, luz antiniebla o paneles solares como módulos fotovoltaicos o solares térmicos.

20

### Ejemplos

A continuación, se enumeran ejemplos de realización que pretenden explicar la invención descrita con más detalle. Por supuesto, la invención no se limita a estos ejemplos de realización descritos.

25

#### Descripción de los métodos de medición

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de placa cónica termostática Physica UM (diámetro del cono 20 mm, ángulo del cono 1°, separación de la placa de la punta del cono 0,05 mm, velocidad de cizallamiento de 10 a 1000 s<sup>-1</sup>).

30

El **tamaño medio** de partícula se midió por difracción láser en un instrumento Sympatec con sensor de difracción láser HELOS.

Como medida de las propiedades de aplicación de la composición, se utilizaron la estabilidad y la tensión del hilo. Para determinar la **estabilidad**, se aplicó la composición mediante una espátula de madera verticalmente sobre un trozo de cartón y se observó el comportamiento del flujo. La estabilidad se calificó como "buena" si la composición se había inclinado ligeramente hacia abajo en un minuto sin drenar; como "muy buena" si no se hubiera movido. La **tensión** del hilo se determinó cualitativamente aplicando la composición a una pieza de cartón montada en la pared por medio de una pistola de calafateo, retirando la pistola de calafateo al final del trabajo mediante retirada rápida y midiendo la longitud del hilo restante en el punto de ruptura.

40

Para medir el tiempo transcurrido hasta que **no se pegue** (tiempo de formación de película), se aplicó una pequeña parte de la composición tibia a temperatura ambiente al cartón en un espesor de capa de aproximadamente 3 mm y en el clima estándar ("NK", 23 ± 1 °C, 50 ± 5% de humedad relativa ambiente) se determinó el tiempo que se tomó hasta el más ligero golpeteo de la superficie de la composición por medio de una pipeta hecha de LDPE por primera vez no dejó más residuos en la pipeta.

50

La **resistencia a la tracción**, el **alargamiento a la rotura** y el **módulo de elasticidad** (módulo E) se determinaron según la norma DIN EN 53504 (velocidad de tracción: 200 mm/min) en pesas con una longitud de 75 mm, con una longitud de banda de 30 mm y un ancho de banda de 4 mm, que se prepararon por perforación de películas de aproximadamente 3 mm de espesor de la composición curada en clima estándar. Para probar la **resistencia inicial**, se midió la resistencia al cizallamiento por tracción mediante el siguiente método: para cada medición, se desengrasaron con isohexano 2 plaquetas de acero laqueado KTL de 0,75 mm de espesor, 45 mm de ancho y 100 mm de longitud (disponible en Rocholl GmbH, Schönbrunn, Alemania). Después de un tiempo de ventilación de 10 minutos, las plaquetas se dispusieron con la ayuda de un molde de PTFE adecuado en una distancia vertical de 2 mm una contra la otra para que se superpongan en los extremos de la cabeza en 15 mm. El área de solapamiento entre las plaquetas se llenó con adhesivo, que llegó a descansar en los lados desengrasados de las plaquetas. Las plaquetas pegadas entre sí se almacenaron a 23 °C y 50% de humedad relativa, después de 2, 4 o 24 horas utilizando un probador de tracción (Zwick) a una velocidad constante de cruceta de 10 mm/min según la norma DIN EN 1465 hasta romper y se midió la fuerza de ruptura en MPa (N/mm<sup>2</sup>). Los valores dados son valores medios de

55

60

65

dos mediciones.

Composiciones curables por humedad

5 Composición **Z1**: Adhesivo de cristales de poliuretano Sikaflex®265 (disponible de Sika Schweiz AG).

Composición **Z2**: Componente A del adhesivo de montaje Sikaflex®553 a base de polímero terminado en silano (disponible de Sika Schweiz AG).

10 Producción de endurecedores

15 Endurecedor **H1**: se mezclaron 68,5 partes en peso de resina líquida de bisfenol A (Araldite® GY250 de Huntsman) a 50 °C con 10 partes en peso de diluyente reactivo (Araldite® DYE de Huntsman) y 1,5 partes en peso de emulsionante (Disponil® 23 de Cognis) y luego con 20 partes en peso de agua sobre un estator-rotor-mezclador se emulsionó continuamente a una velocidad de 22 m/s. La emulsión blanca resultante era de consistencia cremosa, tenía una viscosidad a 20 °C de aproximadamente 1100 mPas, un contenido de grupo epóxido de 4,08 meq/g y un tamaño medio de partículas de aproximadamente 1,6 µm, con un 90% de las partículas más pequeñas que 2,7 µm, y se mantuvo sin cambios a temperatura ambiente durante más de un año.

20 Endurecedor **H2**: 68,5 partes en peso de resina líquida de bisfenol A (Araldite® GY250 de Huntsman) y 10 partes en peso de bisfenol F (D.E.R.™ 354 de Dow Chemical) se mezclaron a 50 °C con 1,5 partes en peso de emulsionante (Disponil® 23 de Cognis) y luego con 20 partes en peso de agua se emulsionó continuamente a través de un estator-rotor-mezclador a una velocidad de rotación de 22 m/s. La emulsión blanca resultante era de consistencia cremosa, tenía una viscosidad a 20 °C de aproximadamente 1500 mPa s, un contenido de grupo epóxido de 4,28 meq/g, un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1,5 µm, con un 90% de las partículas más pequeñas que 2,6 µm, y se mantuvo sin cambios a temperatura ambiente durante más de un año.

Endurecedor **H3**: pasta aceleradora Sika® Booster (disponible de Sika Schweiz AG).

30 Endurecedor **H4**: componente B (versión L30) del adhesivo de montaje Sikaflex®553 (disponible de Sika Schweiz AG).

Preparación de composiciones de curado acelerado

35 **Ejemplos 1 a 4 y Ref1 y Ref2**

Para cada ejemplo, de acuerdo con la Tabla 1, en el clima estándar, una composición curable por humedad como componente **A** se mezcló con un endurecedor como componente **B** en la relación en peso establecida por medio de un mezclador dinámico, se aplicó inmediatamente después y se curó en condiciones estándar.

40

Tabla 1: composiciones de curado acelerado (cantidades en partes en peso)

Ejemplo	<b>Ref1</b>	<b>1</b>	<b>Ref2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Componente A:</b>						
Composición <b>Z1</b>	100	100				
Composición <b>Z2</b>			100	100	100	100
<b>Componente B:</b>						
Endurecedor <b>H1</b>	-	-	-	2,5	-	-
Endurecedor <b>H2</b>	-	2	-	-	2,5	10

45 Las composiciones obtenidas de este modo se probaron para determinar la estabilidad, la tensión del hilo, el tiempo hasta que no se peguen y las propiedades mecánicas después de curar en clima estándar así como adicionalmente durante 7 días y adicionalmente después de almacenar durante 7 días a 70 °C.

Los resultados de estas pruebas se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de las composiciones

Ejemplo	<b>Ref1</b>	<b>1</b>	<b>Ref2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Estabilidad	Buena	Muy buena	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Tensión del hilo (mm)	7	3	6	3	3	2
Ausencia de pegado <sup>a</sup> (min.)	60	38	30	30	32	41
Propiedades mecánicas (7 días CE):						
Resistencia a la tracción (MPa)	8,4	7,0	2,4	2,5	2,5	3,1
Alargamiento de la rotura (%)	500	450	270	280	260	500
Módulo E (MPa)	2,0 <sup>b</sup>	2,4 <sup>b</sup>	1,5 <sup>c</sup>	1,5 <sup>c</sup>	1,6 <sup>c</sup>	1,0 <sup>c</sup>
Propiedades mecánicas (7 días CE + 7 días 70 °C):						
Resistencia a la tracción (MPa)	8,9	8,3	2,5	2,7	2,7	3,3
Alargamiento de la rotura (%)	560	610	230	260	220	380
Módulo E (MPa)	2,0 <sup>b</sup>	2,2 <sup>b</sup>	1,6 <sup>c</sup>	1,6 <sup>c</sup>	1,7 <sup>c</sup>	1,5 <sup>c</sup>
<sup>a</sup> Tiempo hasta que no se pegue más. <sup>b</sup> al 0,5 - 5% de alargamiento. <sup>c</sup> al 0,5 - 50% de alargamiento.						

**Ejemplos 5 y 6 y Ref3 a Ref6**

- 5 Para cada ejemplo, de acuerdo con la Tabla 3, en el clima estándar, una composición curable por humedad como componente **A** se mezcló con un endurecedor como componente **B** en la relación en peso establecida por medio de un mezclador dinámico, se aplicó inmediatamente después y se curó en clima estándar.

Tabla 3: Composición de curado acelerado (cantidades en partes en peso)

Ejemplo	<b>Ref3</b>	<b>Ref4</b>	<b>5</b>	<b>Ref5</b>	<b>Ref6</b>	<b>6</b>
<i>Componente A:</i>						
<i>Composición Z1</i>	100	100	100			
<i>Composición Z2</i>				100	100	100
<i>Componente B:</i>						
<i>Endurecedor H2</i>			2			10
<i>Endurecedor H3</i>		2				
<i>Endurecedor H4</i>					10	

- 10 Las composiciones así obtenidas se ensayaron para determinar la resistencia temprana. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: resistencia temprana (en MPa) de las composiciones (cantidades en partes en peso)

Ejemplo	<b>Ref3</b>	<b>Ref4</b>	<b>5</b>	<b>Ref5</b>	<b>Ref6</b>	<b>6</b>
Resistencia temprana a las 2 h	n.d.	1,2	0,8	n.d.	0,3	0,2
Resistencia temprana a las 4 h	n.d.	3,5	2,8	n.d.	0,8	0,5
Resistencia temprana a las 24 h	1,4	4,9	4,1	0,3	1,8	1,5
n.d. = no determinado						

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica como endurecedor para composiciones curables por humedad.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica presenta del 10 al 40% en peso de agua.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la emulsión acuosa de al menos una resina epoxídica presenta del 10 al 30% en peso de agua.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la resina epoxídica presenta un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ .
- 15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la emulsión presenta una distribución de tamaño de partícula, donde la relación de tamaño de las partículas más grandes a las más pequeñas presenta un valor en el intervalo de  $\leq 25$ .
- 20 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el 90% de las partículas en la emulsión son menores que 6  $\mu\text{m}$ .
- 25 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso de la composición curable por humedad se trata de una composición a base de polímeros de poliuretano que presentan grupos isocianato o de una composición a base de polímeros con función silano.
- 30 8. Procedimiento para el curado al menos parcial de una composición curable por humedad, donde la composición curable por humedad se mezcla con el endurecedor especificado por una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Composición de dos componentes compuesta por un componente **A** que comprende
- al menos una composición curable por humedad y un componente **B** que comprende
  - al menos un endurecedor especificado por una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la relación en peso del componente A al componente B es de 100:0,5 a 100:50.
- 35 10. Composición de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** la relación en peso del componente A al componente B es de 100:0,5 a 100:20.
- 40 11. Composición de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizada porque** la composición curable por humedad es un adhesivo de curado por humedad, sellador o un revestimiento curable por humedad.
- 45 12. Composición de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizada porque** la composición curable por humedad presenta al menos un polímero de poliuretano que presenta un grupo isocianato o un polímero con función silano.
- 50 13. Composición de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizada porque** el componente A contiene, además, al menos un endurecedor o acelerador para el curado de la resina epoxídica.
14. Composición curada obtenida de una composición de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13 por mezcla del componente **A** con el componente **B**.
15. Uso de una composición de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13 como adhesivo, sellador o revestimiento.