

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 281**

51 Int. Cl.:

C04B 38/02 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C03C 25/10 (2008.01)

C03C 25/36 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

D06M 15/55 (2006.01)

E04C 5/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016** **E 16175866 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019** **EP 3260436**

54 Título: **Bloque de construcción reforzado hecho de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

FUCHSMANN, DIRK;
VOGEL, MICHAEL;
YAROSLAVSKIY, VLADISLAV;
TIMOFEEVA, ELENA y
RICHTER, WLADIMIR

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 767 281 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

Bloque de construcción reforzado hecho de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC)

Definición y producción

El hormigón aireado sometido a autoclave (AAC) o el hormigón celular sometido a autoclave (ACC) es

- 5
- Un bloque de construcción hecho con agregados finos, cemento y un agente de expansión que hace que la mezcla reciente se eleve como la masa de pan.
 - En la fábrica en la que se fabrica, el material se moldea y se corta en unidades dimensionadas con precisión.
 - Los bloques o paneles curados de hormigón aireado sometido a autoclave se unen con mortero de lecho delgado.
- 10
- Más información y definiciones de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC) u hormigón celular sometido a autoclave (ACC) están disponibles, por ejemplo, en la European Autoclaved Aerated Concrete Association (EAACA).
- El documento CN102092999 A describe un procedimiento para usar fibras de aramida o basalto recubiertas con resina epoxi en un hormigón aireado reforzado sometido a autoclave, para mejorar la resistencia al calor y a los álcalis.
- 15
- En términos de su naturaleza química del aglutinante epoxi a base de anhídrido según el estado de la técnica, el bloque de construcción reforzado hecho de hormigón aireado sometido a autoclave no es resistente a los álcalis ni a las altas temperaturas de funcionamiento. El curado del hormigón durante los primeros 28 días se caracteriza por un medio de reacción altamente alcalino con efecto exotérmico (hasta 60°C), que es un medio perjudicial para las propiedades físico-mecánicas del material compuesto basado en anhídrido isometiltetraftálico (IMTGPA).
- 20
- De este modo, ahora se descubrió mediante esta invención que las barras de refuerzo compuestas, basadas en el endurecedor B) reivindicado, son mucho más estables a los álcalis en bloques de construcción reforzados hechos de hormigón aireado sometido a (AAC), y son un producto único que abre nuevas aplicaciones de este producto.
- La invención proporciona un bloque de construcción reforzado hecho de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC), caracterizado por que
- 25
- el bloque de construcción reforzado comprende
- barras de refuerzo formadas esencialmente de
- A) al menos un soporte fibroso
- y
- B) una composición endurecida formada de
- 30
- B1) al menos un compuesto epoxi
- y
- B2) al menos una diamina y/o poliamina
- en una relación estequiométrica del compuesto epoxídico B1) al componente de diamina y/o poliamina B2) de 0,8:1 a 2:1,
- 35
- como material de matriz,
- y
- C) opcionalmente otros auxiliares y aditivos, para el refuerzo.
- Aplicaciones y propiedades.
- 40
- Los componentes se pueden usar para paredes, suelos, techos y tejados.
 - El material liviano ofrece un excelente aislamiento acústico y térmico, y como todos los materiales a base de cemento, es fuerte y resistente al fuego.

- Para ser duradero, AAC requiere algún tipo de acabado aplicado, tal como un estuco modificado con polímeros, piedra natural o fabricada, o revestimiento.

Descripción detallada de las barras de refuerzo según la invención.

Las barras de refuerzo están formadas esencialmente de

5 A) al menos un soporte fibroso

y

B) una composición endurecida formada de

B1) al menos un compuesto epoxídico

y

10 B2) al menos una diamina y/o poliamina

en una relación estequiométrica del compuesto epoxídico B1) al componente de diamina y/o poliamina B2) de 0,8:1 a 2:1,

como material de matriz,

y también

15 C) opcionalmente otros auxiliares y aditivos.

La relación estequiométrica de los compuestos epoxídicos B1) a la diamina y/o poliamina B2) es 0,8:1 a 2:1, preferiblemente 0,95:1, más preferiblemente 1:1. La relación estequiométrica se calcula como sigue: una reacción estequiométrica significa que un grupo oxirano en la resina epoxi reacciona con un átomo de hidrógeno activo en la amina. Una relación estequiométrica del componente epoxi B1) al componente de amina B2) de, por ejemplo, 0,8:1 significa (equivalente epoxi [g/eq] x 0,8) a (equivalente de H activo de la amina [g/eq] x 1).

20 Tras la aplicación y endurecimiento de la composición B), preferiblemente mediante tratamiento térmico, las barras de refuerzo no son pegajosas, y por lo tanto pueden manipularse y procesarse adicionalmente de manera muy eficiente. Las composiciones B) usadas según la invención tienen muy buena adhesión y distribución sobre el soporte fibroso.

25 Las composiciones B) usadas según la invención son líquidas y, por lo tanto, adecuadas sin adición de disolventes para la impregnación de material de fibra, respetuosas con el medio ambiente y baratas, tienen buenas propiedades mecánicas, pueden procesarse de manera simple, y presentan una buena resistencia a la intemperie después del endurecimiento.

30 Según la invención, las barras de refuerzo tienen una resistencia química excepcional, especialmente al medio alcalino del hormigón.

Soporte fibroso A)

35 El soporte fibroso en la presente invención consiste en material fibroso, denominado también a menudo fibras de refuerzo. Cualquier material en el que consisten las fibras es generalmente adecuado, pero se da preferencia al uso de material fibroso hecho de vidrio, carbono, plásticos tales como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales de fibra mineral, tales como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También es posible usar mezclas de tipos de fibras, por ejemplo combinaciones de fibras de aramida y vidrio, o fibras de carbono y vidrio.

40 Principalmente debido a su coste relativamente bajo, las fibras de vidrio son los tipos de fibra más usados habitualmente. En principio, todos los tipos de fibras de refuerzo a base de vidrio son adecuados aquí (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AR o fibras de vidrio huecas). Las fibras de carbono se usan generalmente en compuestos de alto rendimiento, en los que otro factor importante es la menor densidad en comparación con las fibras de vidrio con resistencia simultáneamente elevada. Las fibras de carbono son fibras producidas industrialmente compuestas de materiales de partida carbonosos que se convierten por pirólisis en carbono en una disposición de tipo grafito. Se hace una distinción entre los tipos isotrópicos y anisotrópicos: las fibras isotrópicas tienen solo bajas resistencias y menor importancia industrial; las fibras anisotrópicas exhiben altas resistencias y rigideces con simultáneamente baja elongación en la rotura. Las fibras naturales se refieren aquí a todas las fibras textiles y materiales fibrosos que se obtienen del material vegetal y animal (por ejemplo, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de algodón, fibras de cáñamo, fibras de yute, fibras de lino, fibras de sisal y fibras de bambú). De manera similar a las fibras de carbono, las fibras de aramida exhiben un coeficiente negativo de expansión térmica, es decir, se acortan al calentarse. Su resistencia específica y su

- módulo de elasticidad son notablemente inferiores a los de las fibras de carbono. En combinación con el coeficiente positivo de expansión de la resina de matriz, es posible producir componentes de alta estabilidad dimensional. En comparación con los plásticos reforzados con fibra de carbono, la resistencia a la compresión de los materiales compuestos de fibra de aramida es mucho menor. Las marcas conocidas de fibras de aramida son Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Los soportes particularmente adecuados y preferidos son aquellos hechos de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas. En el contexto de la invención, todos los materiales mencionados son adecuados como soportes fibrosos. Una descripción general de las fibras de refuerzo se encuentra en "Composites Technologies", Paolo Ermanni (Versión 4), guión para la conferencia en ETH Zurich, agosto de 2007, Capítulo 7.
- 5 El material de soporte usado con preferencia según la invención se caracteriza por que los soportes fibrosos consisten en vidrio, carbono, plásticos (preferiblemente de poliamida (aramida) o poliéster), materiales de fibra mineral tales como fibras de basalto o fibras cerámicas, individualmente o como mezclas de diferentes tipos de fibra.
- 10 Se da preferencia particular a las fibras de vidrio de cualquier geometría, especialmente fibras de vidrio redondas, ya sea en forma de barras sólidas o huecas.
- 15 Se da preferencia particular a las varillas sólidas que tienen perfiles de superficie para un anclaje firme en el hormigón, por ejemplo por medio de roscas de bobinado o el fresado de una ranura anular o espiral.

Las varillas pueden estar provistas adicionalmente de una capa de acabado superficial.

Material de matriz B)

Compuestos epoxi B1)

- 20 Los compuestos epoxi adecuados B1) se describen, por ejemplo, en el documento EP 675 185.
- Los compuestos útiles son una multitud de los conocidos para este fin que contienen más de un grupo epoxi, preferiblemente dos grupos epoxi, por molécula. Estos compuestos epoxídicos pueden ser saturados o insaturados, y pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y también pueden tener grupos hidroxilo. Pueden contener adicionalmente sustituyentes tales que no causen ninguna reacción secundaria problemática en las condiciones de mezclamiento o reacción, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, restos éter, y similares. Son preferiblemente éteres de glicidilo que derivan de fenoles polihidroxilados, especialmente bisfenoles y novolacas, y que tienen masas molares basadas en el número de grupos epoxi ME ("pesos equivalentes de epoxi", "valor EV") entre 100 y 1500, pero especialmente entre 150 y 250, g/eq.
- 25 Los ejemplos de fenoles polihidroxilados incluyen: resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), mezclas de isómeros de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), 4,4'-dihidroxiciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxiciclohexano, 4,4'-dihidroxiciclohexano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 2,2-bis(4-hidroxi-terc-butilfenil)propano, bis(2-hidroxinaftil)metano, 1,5-dihidroxinaftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil) éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona, entre otros, y los productos de cloración y bromación de los compuestos antes mencionados, por ejemplo tetrabromobisfenol A. Se da preferencia muy particular al uso de éteres de diglicidilo líquidos a base de bisfenol A y bisfenol F que tienen un peso equivalente de epoxi de 150 a 200 g/eq.
- 30 También es posible usar poliglicidil éteres de polialcoholes, por ejemplo etano-1,2-diol diglicidil éter, propano-1,2-diol diglicidil éter, propano-1,3-diol diglicidil éter, butanodiol diglicidil éter, pentanodiol diglicidil éter (incluyendo neopentilglicol diglicidil éter), hexanodiol diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, dipropilenglicol diglicidil éter, polioxialquilenglicol diglicidil éteres superiores, por ejemplo polioxietilenglicol diglicidil éteres y polioxipropilenglicol diglicidil éteres superiores, co-polioxietileno-propilenglicol diglicidil éteres, polioxitetrametilenglicol diglicidil éter, éteres poliglicidílicos de glicerol, de hexano-1,2,6-triol, de trimetilolpropano, de trimetiloetano, de pentaeritritol o de sorbitol, éteres poliglicidílicos de polioles oxialquilados (por ejemplo, de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, entre otros), éteres diglicidílicos de ciclohexanodimetanol, de bis(4-hidroxiciclohexil)metano y de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, éteres poliglicidílicos de aceite de ricino, tris(2-hidroxietil)isocianurato de triglicidilo.
- 35 Otros componentes B1) útiles incluyen: compuestos de poli(N-glicidilo) obtenibles por deshidrohalogenación de los productos de reacción de epiclorhidrina y aminas tales como anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano. Los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianurato de triglicidilo, triglicidilurazol y oligómeros del mismo, derivados N,N'-glicidílicos de cicloalquilenureas y derivados glicidílicos de hidantoínas, entre otros.
- 40 Además, también es posible usar éteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos que se obtienen por reacción de epiclorhidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y dicarboxilatos de diglicidilo superiores, por ejemplo ácido linoléico dimerizado o trimerizado. Los ejemplos son adipato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo.
- 45
- 50
- 55

5 Debe mencionarse adicionalmente los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos insaturados y los ésteres epoxidados de alcoholes insaturados o ácidos carboxílicos insaturados. Además de los éteres poliglicidílicos, es posible usar pequeñas cantidades de monoepóxidos, por ejemplo metil glicidil éter, butil glicidil éter, alil glicidil éter, etilhexil glicidil éter, glicidil éteres alifáticos de cadena larga, por ejemplo cetil glicidil éter y estearil glicidil éter, monoglicidil éteres de una mezcla de alcohol isomérico superior, glicidil éteres de una mezcla de alcoholes de C12 a C13, fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, p-octilfenil glicidil éter, p-fenilfenil glicidil éter, glicidil éteres de un alcohol laurílico alcoxilado, y también monoepóxidos tales como hidrocarburos monoinsaturados epoxidados (óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno), en proporciones en masa de hasta 30%, preferiblemente de 10% a 20%, basado en la masa de los éteres poliglicidílicos.

10 Puede encontrarse una enumeración detallada de los compuestos epoxídicos adecuados en el manual "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" [Compuestos epoxídicos y resinas epoxídicas] de A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlín 1958, Capítulo IV, y en el "Handbook of Epoxy Resins" de Lee Neville, 1967, Capítulo 2.

Los compuestos epoxi B1) útiles incluyen preferiblemente éteres de glicidilo y ésteres de glicidilo, epóxidos alifáticos, éteres de diglicidilo basados en bisfenol A y/o bisfenol F, y metacrilatos de glicidilo.

15 Otros ejemplos de tales epóxidos son el isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial: ARALDIT 810, Huntsman), mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo (nombre comercial: ARALDIT PT 910 y 912, Huntsman), ésteres glicidílicos de ácido versático (nombre comercial: CARDURA E10, Shell), 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo (ECC), etilhexil glicidil éter, butil glicidil éter, pentaeritritil tetraglicidil éter (nombre comercial: POLYPOX R 16, UPPC AG) y otros productos Polypox que tienen grupos epoxi libres.

También es posible usar mezclas de los compuestos epoxídicos mencionados.

25 El componente epoxídico B1) usado más preferiblemente comprende poliepóxidos basados en bisfenol A diglicidil éter, bisfenol F diglicidil éter, o tipos cicloalifáticos. Preferiblemente, las resinas epoxídicas usadas en la composición endurecible B) de la invención se seleccionan del grupo que comprende resinas epoxídicas basadas en bisfenol A diglicidil éter, resinas epoxídicas basadas en bisfenol F diglicidil éter y de tipos cicloalifáticos, por ejemplo 3,4-epoxiciclohexilepoxietano, o 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, dando particular preferencia a las resinas epoxídicas a base de bisfenol A y las resinas epoxídicas a base de bisfenol F.

Según la invención, también es posible usar mezclas de compuestos epoxídicos como componente B1).

Aminas B2)

30 Las di- o poliaminas B2) son conocidas en la bibliografía. Éstas pueden ser compuestos monoméricos, oligoméricos y/o poliméricos.

Los compuestos monoméricos y oligoméricos se seleccionan preferiblemente del grupo de diaminas, triaminas, tetraminas.

35 Para el componente B2), se da preferencia al uso de di- o poliaminas primarias y/o secundarias, preferencia particular al uso de di- o poliaminas primarias. El grupo amino de las di- o poliaminas B2) puede estar unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario, preferiblemente a un átomo de carbono primario o secundario.

Los componentes B2) usados son preferiblemente las siguientes aminas, solas o en mezclas:

- 40 • aminas alifáticas, tales como las polialquilenpoliaminas, preferiblemente seleccionadas de etilen-1,2-diamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,2-diamina, butilen-1,3-diamina, butilen-1,4-diamina, 2-(etilamino)etilamina, 3-(metilamino)propilamina, dietilentriamina, trientetramina, pentaetilenhexamina, trimetilhexametildiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametildiamina, N-(2-aminoetil)etano-1,2-diamina, N-(3-aminopropil)propano-1,3-diamina, N,N'-1,2-etanodilbis(1,3-propanodiamina), dipropilentriamina, dihidrazida adipica, hidrazina;
- 45 • oxialquilenpoliaminas seleccionadas de polioxiopropilendiamina y polioxiopropilentriamina (por ejemplo Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-5000), 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina;
- 50 • aminas cicloalifáticas seleccionadas de isoforonodiamina (3,5,5-trimetil-3-aminometilciclohexilamina), 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,4'-diaminodiecilohexilmetano y 2,2'-diaminodiecilohexilmetano, solo o en mezclas de los isómeros, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 3-(ciclohexilamino)propilamina, piperazina, N-aminoetilpiperazina, TCD diamina (3(4),8(9)-bis(aminometil)tríciclo [5.2.1.0^{2,6}]decano),
- aminas aralifáticas tales como xililendiaminas;

- aminas aromáticas seleccionadas de fenilendiaminas, fenilen-1,3-diamina, fenilen-1,4-diamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, solo o en mezclas de los isómeros;
- endurecedores de tipo aducto, que son los productos de reacción de compuestos epoxídicos, especialmente glicidil éteres de bisfenol A y F, con amina en exceso;
- 5 • endurecedores de tipo poliamidoamina, que se obtienen por condensación de ácidos mono- y policarboxílicos con poliaminas, especialmente por condensación de ácidos grasos diméricos con polialquilenpoliaminas;
- endurecedores de tipo base de Mannich, que se obtienen por reacción de fenoles mono- o polihidroxilados con aldehídos, especialmente formaldehído y poliaminas;
- 10 • bases de Mannich, por ejemplo a base de fenol y/o resorcinol, formaldehído y m-xililendiamina, y también N-aminoetilpiperazina y mezclas de N-aminoetilpiperazina con nonilfenol y/o alcohol bencílico, fenalcaminas que se obtienen en una reacción de Mannich a partir de cardanoles, aldehídos y aminas.

También es posible usar mezclas de las di- o poliaminas mencionadas anteriormente como componente B2).

Se da preferencia al uso de diaminas como componente B2), seleccionadas de isofofonadiamina (3,5,5-trimetil-3-aminometilciclohexilamina, IPD), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano (también conocido como PACM), solo o en mezclas de los isómeros, una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), endurecedores de tipo aducto basados en los productos de reacción de los compuestos epoxídicos y las aminas mencionadas anteriormente o combinaciones de aminas mencionadas anteriormente. También es posible usar mezclas de estos compuestos.

20 Se da preferencia muy particular al uso de isofofonadiamina (3,5,5-trimetil-3-(aminometil)ciclohexilamina, IPD) y/o una combinación de isofofonadiamina y una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD) y/o endurecedores de tipo aducto basados en el producto de reacción de compuestos epoxídicos y las aminas mencionadas anteriormente o combinaciones de las aminas mencionadas anteriormente.

25 Además de las di- y poliaminas B2), es posible usar las di- y poliaminas junto con endurecedores latentes como componente B2). El endurecedor latente adicional usado puede ser, en principio, cualquier compuesto conocido para este fin, es decir, cualquier compuesto que sea inerte a la resina epoxi por debajo de la temperatura limitante definida de 80°C, pero que reaccione rápidamente con reticulación de la resina tan pronto como esta temperatura de fusión se haya excedido. La temperatura limitante para los endurecedores latentes usados es preferiblemente al menos 85°C, especialmente al menos 100°C. Los compuestos de este tipo son bien conocidos, y también están comercialmente disponibles.

35 Ejemplos de endurecedores latentes adecuados son dicianidamida, cianoguanidinas, por ejemplo los compuestos descritos en los documentos US 4.859.761 o EP-A-306 451, aminas aromáticas, por ejemplo 4,4- o 3,3'-diaminodifenilsulfona, o guanidinas, por ejemplo 1-o-tolilbiguanida, o poliaminas modificadas, por ejemplo Ancamine TM 2014 S (Anchor Chemical UK Limited, Manchester).

Los endurecedores latentes adecuados también son N-acilimidazoles, por ejemplo 1-(2,4,6-trimetilbenzoil)-2-fenilimidazol o 1-benzoil-2-isopropilimidazol. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.436.892, US 4.587.311 o patente JP 743.212.

40 Otros endurecedores adecuados son complejos de sales metálicas de imidazoles, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.678.007 o US 3.677.978, hidrazidas carboxílicas, por ejemplo dihidrazida adípica, dihidrazida isoftálica o hidrazida antranílica, derivados de triazina, por ejemplo 2-fenil-4,6-diamino-s-triazina (benzoguanamina) o 2-lauril-4,6-diamino-s-triazina (lauroguanamina), y melamina y sus derivados. Los últimos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento US 3.030.247.

45 También se describen como endurecedores latentes adecuados los compuestos de cianoacetilo, por ejemplo en el documento US 4.283.520, por ejemplo bis(cianoacetato) de neopentilglicol, N-isobutilcianoacetamida, 1,6-bis(cianoacetato) de hexametileno o bis(cianoacetato) de ciclohexano-1,4-dimetanol.

Los endurecedores latentes adecuados también son compuestos de N-cianoacilamida, por ejemplo, N,N-dicianoadipamida. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.529.821, US 4.550.203 y US 4.618.712.

50 Otros endurecedores latentes adecuados son los aciltiopropilfenoles descritos en el documento US 4.694.096, y los derivados de urea descritos en el documento US 3.386.955, por ejemplo tolueno-2,4-bis(N,N-dimetilcarbamida).

Los endurecedores latentes preferidos son 4,4-diaminodifenilsulfona, y especialmente diciandiamida. Los endurecedores latentes mencionados anteriormente pueden estar presentes en cantidades de hasta el 30% en peso, en base a la composición de amina global (componente B2).

Auxiliares y aditivos C)

- 5 Además de los componentes A) y B) (material de soporte y composición de resina), las barras de refuerzo también pueden incluir aditivos adicionales; estos se añaden típicamente a la composición de resina B). Por ejemplo, es posible añadir estabilizadores de luz, por ejemplo aminas estéricamente impedidas, u otros auxiliares, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de 0.05% a 5% en peso. Se pueden añadir cargas y pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio o colorantes orgánicos, en una cantidad de hasta 30% en peso de la composición global. Para la producción de las composiciones reactivas de la invención, adicionalmente es posible añadir aditivos tales como agentes niveladores, por ejemplo polisiliconas, para promotores de adhesión, por ejemplo los basados en acrilato. Además, pueden estar presentes opcionalmente aún otros componentes adicionales. Los auxiliares y aditivos usados pueden ser además agentes de transferencia de cadena, plastificantes, estabilizantes y/o inhibidores. Además, es posible añadir colorantes, cargas, humectantes, dispersantes y niveladores, promotores de la adhesión, estabilizantes de la radiación UV, desespumantes y aditivos reológicos.

Además, se pueden añadir catalizadores para la reacción de epoxi-amina. Los aceleradores adecuados se describen en: H. Lee y K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, Nueva York, 1967. Normalmente, los aceleradores se usan en cantidades de no más de 10%, y preferiblemente en cantidades de 5% o menos, en base al peso total de la formulación.

- 20 Ejemplos de aceleradores adecuados son ácidos orgánicos tales como ácido salicílico, ácido dihidroxibenzoico, ácido trihidroxibenzoico, ácido metilsalicílico, ácido 2-hidroxi-3-isopropilbenzoico o ácidos hidroxinaftoicos, ácido láctico y ácido glicólico, aminas terciarias tales como bencildimetilamina (BDMA), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina o aminoetilpiperazina (AEP), hidroxilaminas tales como dimetilaminometilfenol, bis(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (Ancamine K54), urones tales como 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea (monurón), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clortolurón), tetraalquilguanidinas tales como N,N,N',N'-tetrametilguanidina (TMG), imidazol y derivados de imidazol tales como 1H-imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-vinilimidazol, 1-(2-hidroxietil)imidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-cianoetilimidazol y sus sales adecuadas, fenol y derivados de fenol tales como t-butilfenol, nonilfenol, bisfenol A o bisfenol F, y sales orgánicas o inorgánicas y complejos tales como bromuro de metiltrifenilfosfonio, nitrato de calcio (Accelerator 3130), o carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, sulfatos, tetrafluoroboratos o nitratos de Mg, Ca, Zn y Sn.

La invención también proporciona un método para producir barras de refuerzo formadas esencialmente de

A) al menos un soporte fibroso

35 y

B) una composición endurecida formada de

B1) al menos un compuesto epoxídico

y

B2) al menos una diamina y/o poliamina

- 40 en una relación estequiométrica del compuesto epoxídico B1) al componente de diamina y/o poliamina B2) de 0,8:1 a 2:1,

como material de matriz,

y también

C) opcionalmente otros auxiliares y aditivos,

- 45 aplicando una mezcla de B1) y B2) y opcionalmente C) al soporte fibroso,

y luego endureciendo la composición.

Aplicación, endurecimiento, temperaturas, métodos, variantes

- 50 Las barras de refuerzo inventivas compuestas de polímeros reforzados con fibra se producen preferiblemente mediante un método de pultrusión. Pultrusión es un método de producción continua para materiales termoestables reforzados con fibra. Los productos son convencionalmente perfiles continuos de sección transversal uniforme. Esto

5 implica llevar los materiales de refuerzo, tales como típicamente mechas, o también fieltros de corte, fieltros continuos, cañamazos y no tejidos, solos o en combinación, a través de un baño de resina, eliminar el exceso de resina, preformar la estructura mediante ranuras apropiadas, y hacer pasar después las fibras impregnadas a través de un molde calentado con una sección transversal de perfil apropiada o, alternativamente, de manera flotante a través de un aparato de endurecimiento, y endurecerlas. En resumen, un sistema de pultrusión consta de los siguientes componentes:

- una estación de desenrollado para las fibras de refuerzo,
- el dispositivo de impregnación,
- la unidad de preformado y alimentación,
- 10 - el molde (A) o el dispositivo de endurecimiento (B),
- la estación de tracción
- el acabado.

15 La estación de desenrollado consiste en una canastilla para mechas y/o estaciones de desenrollado apropiadas para materiales de refuerzo bidimensionales. El dispositivo de impregnación puede ser un baño de resina abierto o una unidad de impregnación cerrada de múltiples componentes. El dispositivo de impregnación puede ser calentable y/o se puede diseñar con una unidad de circulación. Después de que las fibras se han impregnado con el sistema de resina, los materiales de refuerzo impregnados se conducen a través de aberturas, en el curso de las cuales se elimina el exceso de resina y, por tanto, se establece el contenido de volumen de fibra diana. La forma de las ranuras también genera continuamente la preforma de forma casi neta. La preforma de fibra impregnada así definida entra luego al molde calentado. La tracción a través del molde (A) hace que el perfil pultruido reciba sus dimensiones y forma finales. Durante este procedimiento de conformación, el componente se endurece. El calentamiento se efectúa eléctricamente o por medio de aceite térmico. Preferiblemente, el molde está equipado con una pluralidad de segmentos de calentamiento controlables independientemente. Las herramientas para la pultrusión suelen tener entre 75 cm y 1,50 m de longitud, y pueden ser de una o de dos piezas. La estación de extracción extrae continuamente los materiales de refuerzo de la estación de desenrollado respectiva, las fibras de refuerzo a través de la unidad de impregnación, los materiales de fibra impregnados a través de la abertura y la preforma producida continuamente a través del molde de conformación, en el que el sistema de resina se endurece y desde el cual el perfil acabado sale al final. El último elemento en la cadena del procedimiento es una estación de procesamiento para la configuración de la superficie (por ejemplo, un molino), seguido de una estación de corte, en la que los perfiles pultruidos se cortan entonces a la medida deseada.

20 Alternativa y preferiblemente, la configuración de la superficie de las barras de refuerzo puede seguir la etapa de impregnación y la eliminación del exceso de resina y preceder a la entrada de la estructura de fibra/matriz en un aparato de endurecimiento (B). En este caso, la hebra de fibra combinada impregnada, después de la separación de la resina, está provista de hilos de bobinado enrollados en forma transversal o espiral. En algunos casos, la superficie se trata con arena. El aparato de endurecimiento en este caso es un horno en el que la estructura de fibra impregnada de resina producida continuamente se endurece de manera flotante. El calentamiento del aparato de endurecimiento o la introducción de calor en el material se puede lograr por medio de aire caliente, radiación IR o calentamiento por microondas. Tal aparato de endurecimiento tiene típicamente una longitud de 2 a 10 m, con segmentos de calentamiento controlables independientemente. El endurecimiento se efectúa a temperaturas entre 100 y 300°C; las velocidades de avance típicas son 0,5 a 5 m/min.

35 Al final del procedimiento de conformación global (endurecimiento de las barras con configuración de la superficie), también puede llevarse a cabo opcionalmente una etapa de recubrimiento de la superficie.

Ejemplos

Fabricación de bloque de construcción reforzado de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC)

45 Etapa 1: "Efecto del factor de temperatura sobre las propiedades de las barras de refuerzo compuestas"

El bloque AAC reforzado con composición endurecida de sección de barra de refuerzo de material compuesto de vidrio y material compuesto de basalto A se formó a partir de

B1) el compuesto epoxi a base de bisfenol A diglicidil éter

y

50 B2)

1. Ejemplo comparativo:

B2): anhídrido metiltetrahidroftálico con 2,6-bis(1,1-dimetil)etil-4-metilfenol) como catalizador y 2,2'-oxibutiletanol; 3-oxa-1,5-pentanodiol como plastificante

2. Invención:

5 B2) Una mezcla de 98 partes en peso de isofofonadiamina y una mezcla de 2 partes en peso de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD),

en una relación estequiométrica del compuesto epoxídico B1) al componente B2) de 1,0:1,1,

se puso en un horno de mufla durante 12 horas a 210°C. La inspección visual se realizó al finalizar el experimento. No se descubrieron daños visibles, se preservaron las propiedades de las barras de refuerzo (para todas las muestras).

10

Etapa 2: "Refuerzo de hormigón aireado sometido a autoclave con barras de refuerzo compuestas"

Secciones de barras de refuerzo de 5 mm de material compuesto de vidrio (material compuesto de basalto) se fijaron con abrazaderas de plástico en forma de rejillas de refuerzo, y se colocaron en moldes de metal (dimensiones - 100x100x100) que se rellenaron con mortero de hormigón aireado con una densidad de diseño de D500.

15 Tras el fraguado y la ganancia de resistencia, las muestras se retiraron de los moldes y se expusieron al tratamiento de autoclave en un autoclave industrial a una temperatura de 190°C y a una presión de 1,24 MPa según el siguiente régimen:

40 minutos: procesamiento a vacío;

3 horas - acumulación de presión;

20 6 horas - mantenimiento de presión;

2 horas - descarga de presión.

Una vez completado el tratamiento de autoclave, las muestras se retiraron del autoclave y se inspeccionaron para determinar la resistencia a la compresión, el contenido de humedad y la densidad.

Conclusiones: lo que se encontró como una ventaja de la invención:

25 **Ejemplo comparativo**

La exposición a temperaturas por encima de 100°C y la influencia de vapor acuoso y el entorno alcalino conducen a la destrucción del recubrimiento y las barras de refuerzo de material compuesto basadas en anhídrido isometiltetraftálico.

Invención

30 Ejemplo de combinación de la invención de isofofonadiamina y una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD)

La temperatura de trabajo de la fibra es 600°C. Por lo tanto, el intervalo de temperaturas puede extenderse mediante la aplicación de recubrimientos con propiedades de resistencia al calor mejoradas que presenta el endurecedor de amina basado en la combinación de isofofonadiamina y una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD) (producto Vestamin® R 215 fabricado por Evonik Industries AG).

35

REIVINDICACIONES

1. Bloque de construcción reforzado hecho de hormigón aireado sometido a autoclave (AAC),
 caracterizado por que
 el bloque de construcción reforzado comprende
- 5 barras de refuerzo formadas esencialmente de
- A) al menos un soporte fibroso
 y
 B) una composición endurecida formada de
- B1) al menos un compuesto epoxi
- 10 y
 B2) al menos una diamina y/o poliamina
- en una relación estequiométrica del compuesto epoxídico B1) al componente de diamina y/o poliamina B2) de 0,8:1 a 2:1,
 como material de matriz,
- 15 y
 C) opcionalmente otros auxiliares y aditivos,
 para el refuerzo.
2. Bloque de construcción reforzado según la reivindicación 1, caracterizado por que está presente material fibroso seleccionado de vidrio, carbono, polímeros, fibras naturales, materiales de fibra mineral y fibras cerámicas.
- 20 3. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes compuestos epoxídicos B1) seleccionados de compuestos epoxídicos saturados, insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, y éstos también pueden tener grupos hidroxilo.
4. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes compuestos epoxídicos B1) seleccionados de éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo, epóxidos alifáticos, éteres de diglicidilo basados en bisfenol A y/o bisfenol F, metacrilatos de glicidilo.
- 25 5. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes compuestos epoxídicos B1) seleccionados del grupo que comprende resinas epoxídicas basadas en bisfenol A diglicidil éter, resinas epoxídicas basadas en bisfenol F diglicidil éter y de tipos cicloalifáticos.
6. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes aminas B2) seleccionadas de di- y/o poliaminas primarias y/o secundarias.
- 30 7. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las aminas B2) usadas son las siguientes aminas, solas o en mezclas:
- aminas alifáticas, tales como las polialquilenpoliaminas, preferiblemente seleccionadas de etilen-1,2-diamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,2-diamina, butilen-1,3-diamina, butilen-1,4-diamina, 2-(etilamino)etilamina, 3-(metilamino)propilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, pentaetilenhexamina, trimetilhexametildiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametildiamina, N-(2-aminoetil)etano-1,2-diamina, N-(3-aminopropil)propano-1,3-diamina, N,N"-1,2-etanodilbis(1,3-propanodiamina), dipropilentriamina, dihidrazida adipica, hidrazina;
 - oxialquilenpoliaminas seleccionadas de polioxipropilendiamina y polioxipropilentriamina;
 - aminas cicloalifáticas seleccionadas de isoforonodiamina (3,5,5-trimetil-3-aminometilciclohexilamina), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano y 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solo o en mezclas de los isómeros, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 3-(ciclohexilamino)propilamina, piperazina, N-aminoetilpiperazina, TCD diamina (3(4),8(9)-bis(aminometil)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decano),
 - aminas aralifáticas;
- 35
- 40
- 45

- aminas aromáticas seleccionadas de fenilendiaminas, fenilen-1,3-diamina, fenilen-1,4-diamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, solo o en mezclas de los isómeros;
 - endurecedores de tipo aducto, que son los productos de reacción de compuestos epoxídicos, especialmente glicidil éteres de bisfenol A y F, con amina en exceso;
- 5
- endurecedores de tipo poliamidoamina, que se obtienen por condensación de ácidos mono- y policarboxílicos con poliaminas, especialmente por condensación de ácidos grasos diméricos con polialquilenpoliaminas;
 - endurecedores de tipo base de Mannich, que se obtienen por reacción de fenoles mono- o polihidroxilados con aldehídos, especialmente formaldehído y poliaminas;
- 10
- bases de Mannich, formaldehído, m-xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, mezclas de N-aminoetilpiperazina con nonilfenol y/o alcohol bencílico, fenalcaminas que se obtienen en una reacción de Mannich a partir de cardanoles, aldehídos y aminas.
8. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes aminas B2) seleccionadas de isoforonadiazina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solo o en mezclas del isómeros, una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, endurecedores de tipo aducto basados en el producto de reacción de compuestos epoxídicos y aminas B2) o una combinación de las aminas B2) mencionadas anteriormente.
- 15
9. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes aminas B2) seleccionadas de isoforonadiazina y/o una combinación de isoforonadiazina y una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina.
- 20
10. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, como componente B2), se usan mezclas de las di- y/o poliaminas con endurecedores latentes.
11. Bloque de construcción reforzado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usan endurecedores latentes seleccionados de dicianidamida, cianoguanidinas, aminas aromáticas, guanidinas, poliaminas modificadas, N-acilimidazoles, imidazoles, carbonilhidrazidas, derivados de triazina, melamina y sus derivados, compuestos de N-cianoacilamida, aciltiopropilfenoles.
- 25