

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 030 121**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 59/54 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 75/00 (2006.01)
C08L 75/02 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2020** **PCT/EP2020/066319**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020** **WO20249741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2020** **E 20731135 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2025** **EP 3983469**

54 Título: **Composición epoxi de dos componentes endurecida**

30 Prioridad:

14.06.2019 EP 19180327

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.06.2025

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.00%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

MAYER, CHRISTOPH y
MEIER, TOBIAS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 3 030 121 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

Composición epoxi de dos componentes endurecida

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las composiciones de resina epoxi de dos componentes, en especial adecuadas como adhesivos.

10 Técnica anterior

Los adhesivos a base de epoxi desempeñan un papel importante en las uniones industriales, por ejemplo, para ensamblar elementos estructurales o para unir materiales compuestos. Los adhesivos a base de epoxi en general son baratos, poseen propiedades de adhesión muy favorables sobre muchos sustratos, tales como metales y materiales fibrosos, y presentan elevada fuerza cohesiva y adhesiva. Estos adhesivos a base de epoxi a menudo se formulan en forma de dos componentes, en donde la resina epoxi está contenida en un primer componente y los endurecedores para dicha resina epoxi, a menudo aminas, están contenidos en un segundo componente. Al separar estas especies reactivas en envases distintos, se obtienen composiciones altamente estables durante el almacenamiento que se curan con rapidez cuando los dos componentes se mezclan antes de la aplicación del adhesivo a base de epoxi. Este enfoque también permite obtener sistemas de curado rápido y muy reactivos que pueden curarse a temperatura ambiente y que no podrían formularse con estas propiedades utilizando un enfoque de un componente debido a limitaciones de estabilidad durante el almacenamiento. En aplicaciones industriales en especial, una velocidad de curado rápida y un desarrollo rápido de la resistencia suelen ser prerequisites para cualquiera aplicación.

Las composiciones de resina epoxi en su forma más básica, es decir, cuando consisten en una resina epoxi y un endurecedor, en general poseen una resistencia mecánica muy elevada, pero son muy frágiles, lo que significa que cuando la resina epoxi curada se somete a una fuerza de impacto, por ejemplo, la fuerza que se desarrolla por causa de una colisión o de una vibración fuerte, la resina se fractura y, por tanto, la unión se destruye.

Para solucionar este problema, los adhesivos a base de epoxi a menudo contienen modificadores del impacto, también denominados modificadores de la resistencia al impacto o potenciadores de la tenacidad.

Los modificadores del impacto tienen un largo historial de uso para mejorar la resistencia de los adhesivos sometidos a fuerzas de impacto.

Las gomas líquidas, por ejemplo, tienen un historial relativamente largo de uso como potenciadores de la tenacidad. Algunos ejemplos de gomas líquidas empleadas son las gomas basadas en copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, que pueden obtenerse con el nombre comercial de Hycar®, por ejemplo.

El documento EP B 0 338 985 describe composiciones de resina epoxi resistentes al impacto que comprenden no sólo gomas líquidas a base de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, sino también gomas líquidas a base de prepolímeros de poliuretano preparados a partir de poliéter polioles específicos y HDI, en donde la cadena de dichos prepolímeros se cierra con un fenol o con una lactama. De una manera muy similar, las publicaciones EP 2 128 182 A1, EP 3 064 518 A1, EP 2 145 924 A1, EP 1 916 269 A1, WO 2017/044359 A1, EP 2 110 397 A1, EP 1 916 270 A1 y EP 1 916 272 A1 divulgan composiciones de resina epoxi de un componente que contienen modificadores del impacto a base de polímeros de poliuretano preparados a partir de poliTHF y/o polibutadieno u otros polioles y HDI o IPDI como el poliisocianato.

El documento EP 2 365 046 A1 divulga una composición de resina epoxi de dos componentes que contiene, entre otras sustancias, un modificador del impacto a base de poliuretano basado en una mezcla de poliTHF/polibutadieno polioles e IPDI como el diisocianato y cuyas cadenas están cerradas por cardanol.

El documento WO A 2005/007766 divulga composiciones de resina epoxi resistentes al impacto que comprenden un producto de la reacción de un prepolímero con la cadena cerrada por grupos isocianato y de un agente de cierre de cadena seleccionado del grupo de bisfenol, fenol, alcohol bencílico, aminofenol o bencilamina.

El documento WO A 03/093387 divulga composiciones de resina epoxi resistentes al impacto que comprenden aductos de ácidos dicarboxílicos con glicidil éteres o de isómeros de bis(aminofenil)sulfona o de alcoholes aromáticos, con glicidil éteres.

El documento EP 1 972 646 A1 divulga composiciones de resina epoxi resistentes al impacto que comprenden polímeros de poliuretano terminados en grupos epoxi, en donde, en primer lugar, se prepara un prepolímero a partir de un di-/triisocianato, un polímero de polioliol y un bisfenol alcoxlado, y, a continuación, se hace reaccionar con un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario.

Los documentos WO A 2004/055092 y WO A 2005/007720 divulgan composiciones de resina epoxi con mejor

resistencia al impacto, que comprenden un producto de la reacción de prepolímero de poliuretano terminado en grupo isocianato con un monohidroxiépóxido de bajo peso molecular. Estas composiciones de resina epoxi tienen mejor resistencia al impacto a baja temperatura en comparación con las que comprenden prepolímeros de poliuretano terminados en fenol, pero siguen sin ser ideales.

Todos estos modificadores del impacto mencionados anteriormente son sustancias de alta viscosidad y esto no resulta ventajoso para la producción de determinadas formulaciones. Específicamente, la adición de líquidos de alta viscosidad sólo es viable a alto coste cuando se utiliza para mejorar la tenacidad de sistemas epoxi sólidos, que casi siempre se logra por medio de procedimientos que implican la formulación en extrusoras.

Por tanto, es necesario un modificador del impacto que se prepare con facilidad y que no aumente significativamente la viscosidad del adhesivo epoxi cuando se emplea en cantidades eficaces, pero que siga impartiendo una tenacidad que sea superior a la mayoría de los sistemas epoxi modificados para la resistencia al impacto conocidos. Además, resulta deseable obtener dicha composiciones epoxi de dos componentes con la resistencia al impacto y la tenacidad mejoradas mencionadas que, no obstante, puedan curarse a temperatura ambiente.

Divulgación de la invención

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición de resina epoxi de dos componentes con excelente resistencia al desprendimiento por impacto y tenacidad, pero que, al mismo tiempo, presente baja viscosidad, y esto se logra empleando materias primas baratas y fácilmente disponibles para los modificadores del impacto contenidos en la misma.

Sorprendentemente, se descubrió que, al usar nuevos modificadores del impacto a base de un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenílmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI), y cardanol, pueden obtenerse composiciones epoxi de dos componentes con alta tenacidad y baja viscosidad que son adecuadas como adhesivos de alta resistencia. Los modificadores del impacto de acuerdo con la presente invención aumentan la resistencia al desprendimiento por impacto con tanta eficacia que son suficientes cantidades muy bajas para lograr una tenacidad significativa, y el aumento de la viscosidad de la composición es muy moderado.

La invención se refiere, en un primer aspecto, a una composición de resina epoxi de dos componentes que consiste en:

- un primer componente **K1** que comprende al menos una resina epoxi **A** que contiene, en promedio, más de un grupo epoxi por molécula; y
- un segundo componente, **K2**, que comprende un endurecedor **B** para resinas epoxi;

en donde la composición de resina epoxi de dos componentes contiene entre el 2 y el 35 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 25 % en peso, en especial entre el 5 y el 15 % en peso, sobre el peso total de la composición, de al menos un modificador del impacto **I** en cualquiera de los componentes **K1** y **K2** o en ambos;

que se caracteriza porque dicho modificador del impacto **I** es un producto de reacción de al menos un diol polimérico, al menos un poliisocianato y cardanol,

en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, y en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenílmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

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

Modos para llevar a cabo la invención

El término "polímero", tal como se utiliza en el presente documento, por una parte se refiere a un colectivo de macromoléculas uniformes desde el punto de vista químico producido por una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación), en donde, sin embargo, las macromoléculas se diferencian con respecto a su grado de polimerización, su peso molecular y la longitud de la cadena. Por otra parte, el término también comprende derivados de dicho colectivo de macromoléculas que surgen de polirreacciones, es decir, compuestos que se obtienen por reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser uniformes o no uniformes desde el punto de vista químico. Además, el término también comprende los denominados prepolímeros, es decir, preaductos orgánicos reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la formación de macromoléculas.

El término "diol polimérico" describe un polímero que contiene, al menos en promedio, dos grupos hidroxilo, en general en los extremos de la cadena polimérica.

- 5 El prefijo "poli" en nombres de sustancias, tales como "poliol", "poliisocianato", "poliéter" o "poliamina" en el presente documento significa que la respectiva sustancia contiene formalmente más de uno del grupo funcional presente en su nombre, por molécula.

- 10 "Peso molecular" o el sinónimo "masa molar" se define en el presente documento como la masa molar (en gramos por mol) de una molécula. El "peso molecular promedio" o "masa molar promedio" es la expresión que se emplea para indicar la masa molar promedio P_n de una mezcla oligomérica o polimérica de moléculas, que suele determinarse mediante una GPC frente al poliestireno como patrón.

- 15 Un "grupo hidroxilo primario" es la expresión aplicada a un grupo OH unido a un átomo de C con dos hidrógenos.

- El "modificador del impacto" o "modificador de la resistencia al impacto" en el presente documento significa un aditivo que se incluye en una matriz de resina epoxi que, incluso en pequeñas cantidades, por ejemplo, en adiciones del 1-15 % en peso, produce un aumento definido en la tenacidad de la matriz curada y, por tanto, puede soportar tensiones de flexión, de tracción, de choque o de impacto más elevadas antes de que la matriz se agriete o se fracture. En general, se emplea la resistencia al desprendimiento por impacto de acuerdo con la norma ISO 11343 como medida de la resistencia al impacto. En el presente documento, la energía de fractura (*BE*) se indica como el área bajo la curva de medición (del 25 % al 90 %, de acuerdo con la norma ISO 11343). En general, puede emplearse la resistencia al desprendimiento por impacto de acuerdo con la norma ISO 11343 como otra medida de la resistencia al impacto.

- 25 La expresión "módulo elástico" se refiere, a menos que se especifique lo contrario, al módulo de elasticidad (en el intervalo de alargamiento del 0,05-0,25 %) medido de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527.

- El "tiempo abierto" es la expresión que se emplea en el presente documento para denominar el tiempo durante el cual las partes que se van a unir deben ajustarse entre sí después de haber mezclado los componentes.

- 30 El término "resistencia" en el presente documento se refiere a la resistencia del adhesivo curado, en donde la resistencia se refiere especialmente a la resistencia a la tracción y al módulo de elasticidad (módulo E), en especial en el intervalo de alargamiento del 0,05 al 0,25 %.

- 35 La "temperatura ambiente" en el presente documento significa una temperatura de 23 °C.

- En el presente documento, el uso de la expresión "independientemente entre sí" referida a sustituyentes, restos o grupos debe interpretarse como que dichos sustituyentes, restos o grupos con la misma denominación pueden estar presentes simultáneamente en la misma molécula con diferentes definiciones.

- 40 La expresión "temperatura ambiente" ("TA") se refiere a una temperatura de 23 °C, si no se indica lo contrario.

- Todos los estándares y normas industriales citados se refieren a las versiones más recientes en el momento en que se presentó por primera vez la presente solicitud de patente, a menos que se indique lo contrario.

- 45 El término "peso" en el presente documento se refiere a la masa de un compuesto o una composición medida en kilogramos.

- 50 La composición de resina epoxi de dos componentes consiste en dos componentes. El primer componente, **K1**, el componente de resina, contiene todos los compuestos con funcionalidad epoxi.

- El segundo componente, **K2**, el componente endurecedor, contiene especies químicas que son capaces de reaccionar con epoxi cuando se está formando un producto químicamente curado o reticulado. En la mayoría de los casos, estos compuestos endurecedores son aminas.

- 55 Los componentes **K1** y **K2** se mezclan entre sí antes o durante la aplicación, lo cual inicia las reacciones de reticulación o curado y, en último término, produce un producto endurecido y curado.

- 60 La composición de resina epoxi de dos componentes contiene un primer componente **K1**, que comprende al menos una resina epoxi **A** que contiene, en promedio, más de un grupo epoxi por molécula. Preferentemente, la cantidad de dicha resina epoxi **A** en la composición de dos componentes se encuentra entre el 5 y el 85 % en peso, en particular entre el 25 y el 65 % en peso, preferentemente entre el 35 y el 55 % en peso, sobre el peso total de la composición de dos componentes.

- 65 Dentro del componente **K1**, dicha resina epoxi **A** está contenida preferentemente en una cantidad entre el 10 y el 90 % en peso, en particular entre el 35 y el 85 % en peso, preferentemente entre el 45 y el 80 % en peso, sobre el peso total

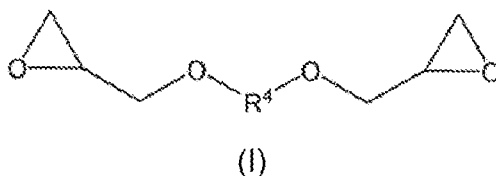
del componente **K1**.

La resina epoxi **A** contenida en el primer componente **K1** de la composición de dos componentes puede ser cualquier resina epoxi convencional di- o multifuncional que se emplee en este campo. Las resinas epoxi adecuadas pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de la reacción de un compuesto de epóxido, tal como, por ejemplo, epíclorohidrina, con un alcohol alifático o aromático polifuncional, es decir, un diol, un triol o un poliol. Puede usarse una o más resinas epoxi.

La resina epoxi **A** que contiene, en promedio, más de un grupo epoxi por molécula es preferentemente una resina epoxi líquida y/o una resina epoxi sólida.

La expresión "resina epoxi sólida" es muy conocida por los expertos en la técnica de los epóxidos y se emplea en contraposición a "resinas epoxi líquidas". La temperatura de transición vítrea de las resinas sólidas es superior a la temperatura ambiente, es decir, pueden triturarse hasta obtener polvos fluidos a temperatura ambiente.

Como resina epoxi líquida o resina epoxi sólida, es adecuado, en particular, un diglicidil éter, por ejemplo, de fórmula (I):

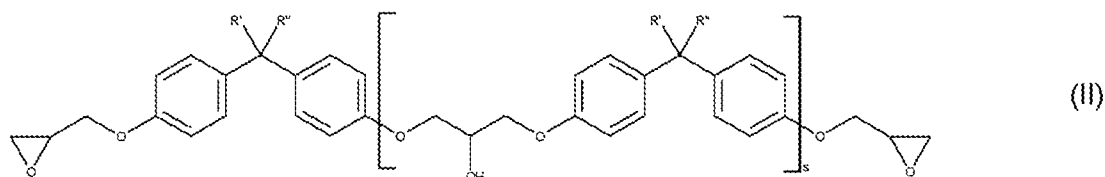


en donde R^4 es un residuo alifático divalente o aromático mononuclear o aromático dinuclear.

Algunos ejemplos de dichos diglicidil éteres son, en particular, diglicidil éteres de alcoholes C_2 - C_{30} difuncionales de cadena abierta o cíclicos, ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, tales como, por ejemplo, etilenglicol, butanodiol, hexanodiol u octanodiol diglicidil éter, ciclohexano dimetanol diglicidil éter, neopentilglicol diglicidil éter; diglicidil éteres de poliéter polioles difuncionales de peso molecular de bajo a elevado, por ejemplo, polietilenglicol diglicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter; diglicidil éteres de difenoles, y opcionalmente trifenoles, difuncionales, que se entiende que son no solo fenoles puros, sino también fenoles sustituidos.

El tipo de sustitución puede ser muy variado. En particular, se entiende que esto significa una sustitución directamente en el núcleo aromático al cual está unido el grupo OH fenólico. Además, se entiende que los fenoles incluyen no sólo compuestos aromáticos mononucleares, sino también compuestos aromáticos o heteroaromáticos polinucleares o condensados que contienen el grupo OH fenólico directamente en los compuestos aromáticos o heteroaromáticos. Como bisfenoles y, opcionalmente, trifenoles, son adecuados, por ejemplo, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (= bisfenol-S), naftorresorcinol, dihidroxinaftaleno, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis(hidroxifenil)-1,3-fenilen-bis(1-metiletilideno)] (= bisfenol-M), 4,4'-[bis(hidroxifenil)-1,4-fenilen-bis(1-metiletilideno)] (= bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles preparados haciendo reaccionar fenoles o cresoles con diisopropilidenbenceno, floroglucina, ésteres de ácidos biliares, novolacs de fenol o cresol con funcionalidad -OH de 2,0 a 3,5 y todos los isómeros de los compuestos mencionados.

Las resinas epoxi sólidas **A** preferidas tienen la fórmula (II):



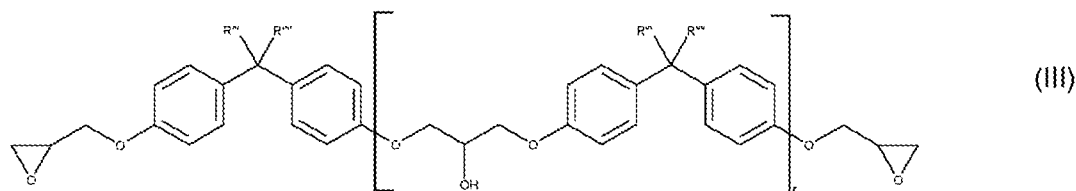
En esta fórmula, los sustituyentes R' y R'' son cada uno independientemente H o CH_3 . Además, el índice s tiene un valor de $>1,5$, en particular de 2 a 12.

Estas resinas epoxi sólidas están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Dow, Huntsman o Hexion.

Los compuestos de fórmula (II) con un índice s de entre 1 y 1,5 son denominados por los expertos en la materia resinas

epoxi semisólidas. Para la presente invención, también se consideran resinas sólidas. Sin embargo, se prefieren las resinas epoxi en el sentido más restringido, es decir, el índice s tiene un valor de $>1,5$.

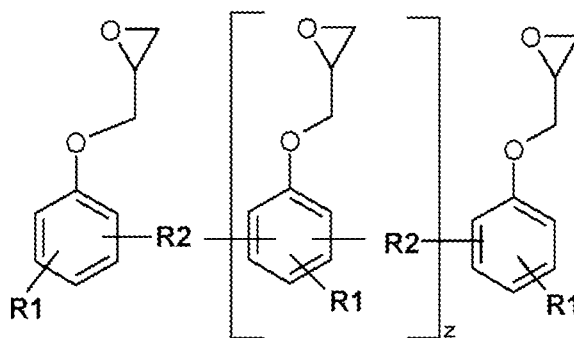
Las resinas epoxi líquidas **A** tienen la fórmula (III):

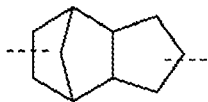


En esta fórmula, los sustituyentes R''' y R'''' son cada uno independientemente H o CH_3 . Además, el índice r tiene un valor de 0 a 1. Preferentemente, r tiene un valor inferior a 0,2.

Por tanto, éstas son preferentemente diglicidil éteres de bisfenol A (DGEBA), de bisfenol F y de bisfenol A/F (en el presente documento, la denominación "A/F" se refiere a una mezcla de acetona con formaldehído que se emplea como reactante en su preparación). Dichas resinas líquidas están disponibles, por ejemplo, como Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman) o D.E.R.™ 331, D.E.R.™ 330 (Olin) o Epikote 828 (Hexion).

Además, los denominados novolacs son resinas epoxi **A** adecuadas. En particular, tienen la siguiente fórmula:



siendo $R_2 =$  o CH_2 , $R_1 = H$ o metilo, y $z =$ de 0 a 7.

En particular, son novolacs de fenol o cresol ($R_2 = CH_2$).

Dichas resinas epoxi están disponibles en el mercado con los nombres comerciales EPN o ECN, así como as Tactix® 556 de Huntsman o dentro de la línea de productos D.E.N.™ de Dow Chemical.

Preferentemente, la resina epoxi **A** es una resina epoxi líquida de fórmula (III). En una realización aún más preferida, la composición de resina epoxi de termocurado contiene al menos una resina epoxi líquida de fórmula (III), así como al menos una resina epoxi sólida de fórmula (II).

Se prefieren especialmente el diglicidil éter de bisfenol A, el diglicidil éter de bisfenol F o el diglicidil éter de bisfenol A/F, en particular Araldite® GY 240, Araldite® GY 250, Araldite® GY 281, Araldite® GY 282, Araldite® GY 285, Araldite® PY 304 o Araldite® PY 720 (todos de Huntsman), o D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 336, D.E.R.® 351, D.E.R.® 352, D.E.R.® 354 o D.E.R.® 356 (todos de Olin), o diglicidil éter de novolac.

Se prefiere el diglicidil éter de novolac que se deriva de novolacs de fenol-formaldehído, que también se denominan resinas de novolac de epoxi fenol.

Estos diglicidil éteres de novolac están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Olin, Huntsman, Momentive o Emerald Performance Materials. Los tipos preferidos son D.E.N.® 431, D.E.N.® 438 o D.E.N.® 439 (de Olin), Araldite® EPN 1179, Araldite® EPN 1180, Araldite® EPN 1182 o Araldite® EPN 1183 (de Huntsman), Epon® 154, Epon® 160 o Epon® 161 (de Momentive) o Epalloy® 8250, Epalloy® 8330 o Epalloy® 8350 (de Emerald Performance

Materials).

Además, pueden estar presentes diluyentes reactivos mono-, di- y multifuncionales (por ejemplo, butanodiol diglicidil éter) en el componente **K1** de la composición.

5

Estos diluyentes reactivos son, en particular:

- 10 • glicidil éteres de alcoholes C₄-C₃₀ monofuncionales de cadena abierta o cíclicos, ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, en particular seleccionados del grupo que consiste en butanol glicidil éter, hexanol glicidil éter, 2-etilhexanol glicidil éter, alil glicidil éter, tetrahidrofurfuril y furfuril glicidil éter, trimetoxisilil glicidil éter.
- 15 • glicidil éteres de alcoholes C₂-C₃₀ difuncionales de cadena abierta o cíclicos, ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, en particular seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, butanodiol, hexanodiol u octanodiol glicidil éteres, ciclohexano dimetanol diglicidil éter y neopentilglicol diglicidil éter.
- 20 • glicidil éteres de alcoholes tri- o polifuncionales, de cadena abierta o cíclicos, ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, tales como aceite de ricino, trimetilolpropano epoxidizado, pentaeritritol epoxidizado o poliglicidil éteres de polioles alifáticos, tales como sorbitol, glicerol o trimetilolpropano.
- glicidil éteres de compuestos de fenol y anilina, en particular seleccionados del grupo que consiste en fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, p-terc-butil-fenil glicidil éter, nonilfenol glicidil éter, 3-n-pentadecenil glicidil éter (procedente del aceite de la cáscara del anacardo), N,N-diglicidil anilina y triglicidil p-aminofenol.
- 25 • aminas epoxidizadas, tales como N,N-diglicidil ciclohexilamina.
- ácidos mono- o dicarboxílicos epoxidizados, en particular seleccionados del grupo que consiste en glicidil neodecanoato, glicidil metacrilato, glicidil benzoato, diglicidil ftalato, tetra- y hexahidroftalato y ésteres diglicidílicos de ácidos grasos diméricos y ésteres diglicidílicos del ácido tereftálico y trimelítico.
- 30 • poliéter polioles epoxidizados di- o trifuncionales, de peso molecular de bajo a elevado, en particular polietilenglicol diglicidil éter o polipropilenglicol diglicidil éter.

35 Se prefieren especialmente el hexanodiol diglicidil éter, el cresil glicidil éter, el p-terc-butilfenil glicidil éter, el polipropilenglicol diglicidil éter y el polietilenglicol diglicidil éter.

De forma ventajosa, la proporción total del diluyente reactivo es del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 8 % en peso, sobre el peso de la composición de dos componentes total.

40 La composición de resina epoxi de dos componentes contiene un segundo componente **K2** que comprende preferentemente entre el 5 y el 40 % en peso, más preferentemente entre el 6 y el 35 % en peso, en particular entre el 7 y el 30 % en peso, lo más preferentemente entre el 10 y el 25 % en peso, sobre el peso total de la composición de dos componentes, de un endurecedor **B** para resinas epoxi.

45 Dentro del componente **K2**, dicho endurecedor **B** está contenido preferentemente en una cantidad entre el 10 y el 100 % en peso, más preferentemente entre el 15 y el 80 % en peso, en particular entre el 20 y el 75 % en peso, lo más preferentemente entre el 30 y el 70 % en peso, sobre el peso total del componente **K2**.

50 El endurecedor **B** puede ser cualquier endurecedor adecuado para resinas epoxi, incluidas poliaminas alifáticas, poliaminas aromáticas, aductos de amina-epoxi con funcionalidad poliamino, ketiminas, resinas de poliamida, polimercaptanos, anhídridos, y aminas latentes, tales como diciandiamida.

55 El endurecedor **B** es preferentemente un compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados del grupo que consiste en poli(etileniminas), poliamidoaminas, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en grupos amino, y poliaminas.

Algunos ejemplos de endurecedores **B** adecuados incluyen, por ejemplo:

- 60 ♦ diaminas primarias arilalifáticas o cicloalifáticas, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propandiamina, 1,3-propandiamina, 2-metil-1,2-propandiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, 1,3-butandiamina, 1,4-butandiamina, 1,3-pentandiamina (DAMP), 1,5-pentandiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentandiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexandiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptandiamina, 1,8-octandiamina, 1,9-nonandiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-ecandiamina, 1,12-dodecandiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano (H₁₂-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)metano (M-
- 65

MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforonadiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-bicyclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 1,8-mentandiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]ecano y 1,3- y 1,4-xililendiamina;

◆ diaminas primarias alifáticas que contienen grupos éter, por ejemplo, bis(2-aminoetil) éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)politetrahydrofuranos y otras politetrahydrofurandiaminas con pesos moleculares que varían, por ejemplo, de 350 a 2000, así como polioxialquilendiaminas. En general, éstas últimas son productos de la aminación de polioxialquilenoles y pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre de Jeffamine® (de Huntsman), con el nombre de Polyetheramin (de BASF) o con el nombre de PC Amine® (de Nitroil). Las polioxialquilendiaminas especialmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400 y Polyetheramin D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;

◆ poliaminas con grupos amino secundarios, por ejemplo, dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), bis-hexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentandiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentandiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentandiamina, N,N'-dibutiletildiamina; N,N'-di-terc-butil-etilendiamina, N,N'-dietil-1,6-hexandiamina, 1-(1-metiletilamino)-3-(1-metiletilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentandiamina, N,N'-dialquil-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)ciclohexil)metano, 4,4'-trimetildipiperidina, polieteraminas N-alquiladas, por ejemplo, Jeffamine® de los tipos SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (de Huntsman);

◆ productos de adición de amina/poliepóxido, en particular productos de adiciones de las poliaminas mencionadas con diepóxidos con una relación molar de al menos 2/1, en particular con una relación molar de 2/1 a 6/1;

◆ poliamidoaminas, que son los productos de reacción de un ácido carboxílico mono- o polibásico o de los ésteres o anhídridos de los mismos, en particular los productos de reacción de un ácido graso dímero y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática empleada en un exceso estequiométrico, en particular una polialquilenammina, tal como, por ejemplo, DETA o trietilentetramina (TETA), en particular las poliamidoaminas disponibles en el mercado Versamid® 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur® 223, 250 y 848 (de Huntsman), Euretek® 3607, Euretek® 530 (de Huntsman), Beckpox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec);

◆ polietileniminas (PEI). Son aminas poliméricas ramificadas que surgen de la polimerización de etilenimina. Una polietilenimina adecuada suele tener un peso molecular promedio en el intervalo de 250 a 25 000 g/mol y contiene grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Las polietileniminas pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial de Lupasol® (de BASF), por ejemplo, los tipos Lupasol® FG, Lupasol® G20 y Lupasol® PR 8515.

◆ aminas basadas en la cáscara del anacardo. Son productos de reacción procedentes del cardanol, el componente principal del líquido de la cáscara del anacardo ("cashew nutshell liquid", CNSL) y aminas, que conducen a estructuras de fenalcamina. Son materias primas renovables con muy buenas propiedades para su uso como el endurecedor **B**.

Las poliaminas adecuadas son, en particular, polioxialquilendiaminas con pesos moleculares inferiores a 500 g/mol (Jeffamine® D-230, Jeffamine® D400, Jeffamine® EDR-148), 4,7,10-trioxatridecan-1-13-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diaminas, etilendiamina y/o 3(4),8(9)-bis(aminometil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (TCD-Diamin®, fabricado por Celanese Chemicals). Se ha demostrado que, en particular las polietileniminas con un peso molecular Pm inferior a 100 000 g/mol, en particular inferior a 50 000 g/mol, son especialmente adecuadas.

En particular, las poliaminas, que preferentemente son diaminas o triaminas, se seleccionan del grupo que consiste en diaminas o triaminas alifáticas que contienen grupos éter, en particular polioxialquilendiaminas y -triaminas; en particular polioxietilendiaminas y -triaminas, polioxipropilendiaminas y -triaminas; polioxibutilendiaminas y -triaminas, polibutadienos y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en grupos amino o una mezcla de las mismas.

En particular, éstas son polioxialquilenpoliaminas con dos o tres grupos amino y que están disponibles en el mercado, por ejemplo, con el nombre de Jeffamine® (de Huntsman Chemicals), con el nombre de Polyetheramin (de BASF) o con el nombre de PC Amine® (de Nitroil) y mezclas de las poliaminas mencionadas.

En realizaciones preferidas de la composición de dos componentes de acuerdo con la presente invención, dicho endurecedor **B** comprende poliaminas di- y/o trifuncionales, en particular polieteraminas.

Además, el componente endurecedor **K2** puede comprender un acelerante. Los acelerantes adecuados son sustancias que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, en particular ácidos o compuestos

hidrolizables a ácidos, en particular ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecibencenosulfónico, ésteres de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como, en particular, ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácidos mencionados; aminas terciarias, tales como, en particular, el mencionado acelerante **B**, o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, trietanolamina, imidazoles, tales como, en particular, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, sales de dichas aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, en particular cloruro de benciltrimetilamonio, amidinas, en particular 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enos, guanidinas, en particular 1,1,3,3-tetrametilguanidina, fenoles, en particular bisfenoles, resinas de fenol o bases de Mannich, tales como, en particular, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o 2,4,6-tris(N, N-dimetil-4-amino-2-azabutil)fenol, fosfitos, tales como, en particular, di- o trifenilfosfitos, o compuestos que contienen mercapto. Los acelerantes preferidos son ácidos, aminas terciarias o bases de Mannich.

Entre éstos, los más preferidos son el ácido salicílico o el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o el 2,4,6-tris(N,N-dimetil-4-amino-2-azabutil)fenol o una combinación de los mismos.

También preferidos como acelerantes son, en particular, compuestos que comprenden al menos un grupo dimetilamino, en particular bencildimetilamina, α -metilbencildimetilamina, N,N-dietyl-N',N'-dimetil-1,3-propandiamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-(N,N-dimetilamino)propan-1-ol, 2- o 4- (dimetilaminometil)fenol, 2,4- o 2,6-bis(N,N-dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(N,N-dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(N,N-dimetil-4-amino-2-azabutil)fenol o, en particular, N,N,N',N'-tetra-metil-1,2-etandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, N,N,N',N',N''-pentametildipropilentríamina, N,N,N',N',N''-pentametil-N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, N,N-dimetil-1,2-etandiamina, N,N-dimetil-1,3-propandiamina, N,N-dimetil-1,4-butandiamina, N,N-dimetil-1,6-hexandiamina, 2-(2-(dimetilamino)etilamino)etilamina, 2-(3-(dimetilamino)propilamino)etilamina, 3-(2-(dimetilamino)etilamino)propilamina, 3-(3-(dimetilaminopropilamino)propilamina (DMPAPA), bis(2-(N,N-dimetilamino)etil) amina o bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina.

Se prefieren especialmente la N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina, la 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina (DMPAPA) o la bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina. Estos acelerantes están fácilmente disponibles, tienen poco olor y permiten conseguir elevadas resistencias a la compresión, elevadas fuerzas adhesivas y apenas presentan problemas de curado a temperaturas frías. El acelerante más preferido es la 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina (DMPAPA). La DMPAPA tiene poco olor, es segura desde el punto de vista toxicológico y está disponible en el mercado.

Además, la composición de dos componentes comprende entre el 2 y el 35 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 25 % en peso, en particular entre el 5 y el 15 % en peso, sobre el peso total de la composición de dos componentes, de al menos un modificador del impacto **I** en cualquiera de los componentes **K1** y **K2** o en ambos. Esta cantidad se refiere al modificador del impacto activo puro sin disolventes ni otros aditivos sólidos o líquidos que se emplean habitualmente para mejorar el almacenamiento, la manipulación, la dispersión, la dilución u otros fines.

Preferentemente, el modificador del impacto **I** está contenido en el componente **K1**, en particular exclusivamente en el componente **K1**. Dentro de esta realización, la cantidad del modificador del impacto **I** es preferentemente entre el 3 y el 45 % en peso, preferentemente entre el 5 y el 30 % en peso, en particular entre el 10 y el 20 % en peso, sobre el peso total del componente **K1**.

El modificador del impacto **I** es un producto de reacción de al menos un diol polimérico, al menos un poliisocianato y cardanol, en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, y en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

En esta reacción, el diol polimérico preferentemente se hace reaccionar en una primera etapa con el poliisocianato para producir un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato. A continuación, los grupos isocianato de dicho prepolímero de poliuretano se cierran en sus extremos con cardanol para producir el modificador del impacto **I** final. Dicho modificador del impacto **I** preferentemente no contiene más grupos isocianato en cantidades mensurables. En particular, se prefiere que al menos un 75 %, en particular al menos un 90 %, preferentemente al menos un 99 % del resto de los grupos isocianato de dicho prepolímero estén cerrados en sus extremos con cardanol después de la reacción.

Es posible producir un prepolímero con cantidades significativas de extensiones de cadenas cuando se hacen reaccionar el diol polimérico y el poliisocianato. También es posible producir un prepolímero prácticamente sin extensiones de cadenas cuando se hacen reaccionar el diol polimérico y el poliisocianato. Los expertos en la materia de la química del poliuretano son capaces de controlar la cantidad de extensiones de cadenas, por ejemplo, ajustando la relación molar relativa del diol polimérico al poliisocianato. Con un exceso molar significativo del poliisocianato, las reacciones de extensión de cadena se reducirán, con lo que se obtienen prepolímeros con funcionalidad isocianato prácticamente sin cadenas poliméricas con extensión de cadena. Cuando la relación molar del diol polimérico y el poliisocianato, en particular diisocianato, se aproxima a 1:1, se producirán significativas extensiones de cadenas. En

general, se prefiere un exceso molar de poliisocianato. Sin embargo, cuando se emplea un gran exceso de poliisocianato, es posible que haya que retirar el poliisocianato que no ha reaccionado después de que haya producido la reacción, por ejemplo, mediante destilación o derivatización química.

5 En particular, el prepolímero que contiene el grupo isocianato para el modificador del impacto I se obtiene a partir de la reacción de al menos un poliisocianato monomérico, en particular diisocianato, y al menos un diol adecuado, en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, y en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

10 La reacción se lleva a cabo preferentemente excluyendo la humedad a una temperatura en el intervalo de 20 a 160 °C, en particular de 40 a 140 °C, y, si procede, en presencia de catalizadores adecuados.

La relación NCO/OH se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,1/1 a 10/1, preferentemente de 1,3/1 a 10/1.

15 El poliisocianato monomérico remanente en la mezcla de reacción después de la reacción de los grupos OH puede retirarse, en particular mediante destilación.

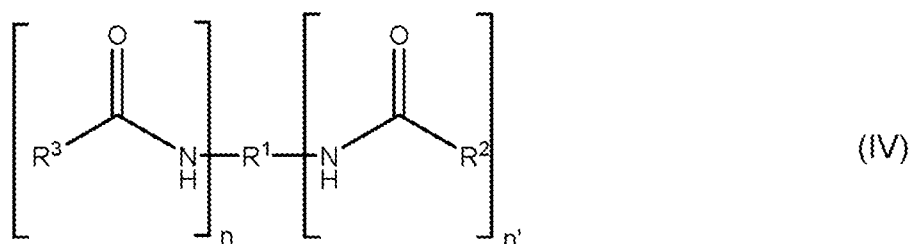
En el caso de que el exceso de poliisocianato monomérico se retire mediante destilación, la relación NCO/OH en la reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 3/1 a 10/1, en particular de 4/1 a 7/1, y el prepolímero que contiene el grupo isocianato resultante después de la destilación preferentemente contiene un máximo del 0,5 % en peso, en especial preferentemente un máximo del 0,3 % en peso de poliisocianato monomérico.

20

En el caso de que el exceso de poliisocianato monomérico no se retire del prepolímero, la relación NCO/OH en la reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,3/1 a 2,5/1. Dicho prepolímero contiene, en particular, un máximo del 3 % en peso, preferentemente un máximo del 2 % en peso de poliisocianato monomérico.

25

Los modificadores del impacto I preferidos son un polímero de fórmula (IV):



30 En esta fórmula, n y n', independientemente entre sí, tienen cada uno valores de 0 o 1, preferentemente 1, con la condición de que al menos uno, preferentemente ambos de n y n' no son 0;

R¹ es un prepolímero de poliuretano lineal que contiene al menos n+n' grupos isocianato terminales, tras la eliminación de n+n' grupos isocianato terminales;

35

R² y R³ son residuos de cardanol tras la eliminación del átomo de H del hidroxilo y se unen a través del átomo de oxígeno.

El cardanol (número de registro CAS: 37330-39-5) es un lípido fenólico obtenido a partir del ácido anacárdico, el componente principal del líquido de la cáscara del anacardo (CNSL), un subproducto del procesamiento del fruto del anacardo. El nombre de la sustancia deriva de la contracción del género *Anacardium*, que incluye el árbol de anacardo, *Anacardium occidentale*. La estructura se muestra en la fórmula (V):

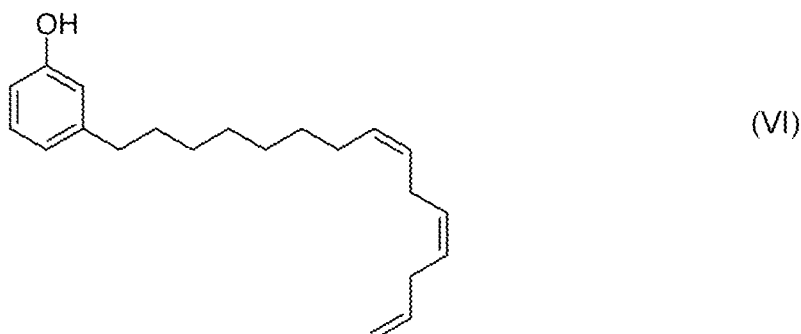
40



45 $R = C_{15}H_{31-n}; n = 0, 2, 4, 6$

El nombre de cardanol se emplea para los derivados descarboxilados obtenidos por descomposición térmica de cualquiera de los ácidos anacárdicos naturales. Estos incluyen más de un compuesto, puesto que la composición de la cadena lateral varía con respecto a su grado de insaturación. El cardanol triinsaturado, el componente principal (41 %), se muestra a continuación en la fórmula (VI). El resto del cardanol es un 34 % de cardanol monoinsaturado, un 22 % de cardanol biinsaturado y un 2 % de cardanol saturado.

50



El grupo OH fenólico del cardanol reacciona con facilidad con los grupos isocianato del prepolímero con funcionalidad isocianato para producir el modificador del impacto I.

Cabe destacar y es sorprendente que el cardanol es el único reactivo fenólico que puede utilizarse en la producción del modificador del impacto I de la presente invención. Otros reactivos fenólicos similares, en particular el nonilfenol, no producen un modificador del impacto con las mismas propiedades beneficiosas que el modificador del impacto I.

Además, el cardanol tiene la ventaja de proceder de recursos naturales y renovables y de que es barato.

El cardanol está disponible en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial de Cardolite® NC-700 de Cardolite Corporation.

En el proceso de preparación del prepolímero cuyos extremos están cerrados por cardanol para producir el modificador del impacto I, se emplea al menos un diol polimérico, en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol. Los dioles poliméricos adecuados son, en especial, los siguientes dioles comerciales o cualquier mezcla deseada de los mismos:

- polioxialquilendioles, también denominados poliéter dioles u oligoeteroles, que son productos de la polimerización del óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno o mezclas de los mismos. Se prefieren los polioxialquilendioles con bajo grado de insaturación (medido de acuerdo con la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioli (meq/g)), preparados, por ejemplo, con la ayuda de catalizadores de complejos de cianuro metálico doble ("double metal cyanide catalysts", catalizadores DMC). Son especialmente adecuados los polioxietilendioles y los polioxipropilendioles. Además, son especialmente adecuados los denominados polioxipropilendioles terminados en óxido de etileno (con extremos cerrados con OE). Éstos últimos son copolímeros de polioxietileno-polioxipropileno que se obtienen, por ejemplo, por alcoxilación posterior de polioxipropilendioles con óxido de etileno tras completar la reacción de polipropoxilación y, por tanto, poseen grupos hidroxilo primarios.

Se prefieren en primer lugar, en especial, los polioxipropilendioles y codioles de polioxietileno-polioxipropileno líquidos a temperatura ambiente, en especial polioxipropilendioles con un peso molecular medio en el intervalo de 300 a 15 000 g/mol, en particular de 1000 a 10 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 5500 g/mol. Se prefieren especialmente los dioles con una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,3.

Los dioles más preferidos para la síntesis del modificador del impacto I son, en particular, polioxipropilendioles y codioles de polioxietileno-polioxipropileno líquidos a temperatura ambiente, en especial polioxipropilendioles con un peso molecular medio en el intervalo de 300 a 15 000 g/mol, en particular de 1000 a 10 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 5500 g/mol. Con estos dioles puede obtenerse una resistencia al desprendimiento por impacto especialmente elevada. Por tanto, en todas las realizaciones, dicho diol es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, en especial un polioxipropilendiol con un peso molecular medio en el intervalo de 300 a 15 000 g/mol, en particular de 1000 a 10 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 5500 g/mol. Se prefieren especialmente los dioles con una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,3.

En el proceso de preparación del prepolímero cuyos extremos están cerrados por cardanol para producir el modificador del impacto I, se emplea al menos un poliisocianato, en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

El poliisocianato adecuado para la síntesis del modificador del impacto I es el diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI poliméricos

o PMDI), en particular formas que son líquidas a temperatura ambiente, así como MDI con fracciones de oligómeros o derivados de los mismos. El contenido en MDI (= diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenílmetano y mezclas arbitrarias de estos isómeros) de dichas formas líquidas de MDI es, en particular, del 50 al 95 % en peso, en especial del 60 al 90 % en peso.

5 Por tanto, en todas las realizaciones, dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenílmetano y mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI). Los modificadores del impacto I a base de MDI permiten obtener una resistencia al desprendimiento por impacto especialmente elevada.

10 El modificador del impacto I es un polímero lineal obtenido por la reacción de dicho diol, dicho diisocianato y cardanol. Al usar diisocianatos, se obtienen polímeros estrictamente lineales, lo que conduce a una resistencia al desprendimiento por impacto especialmente elevada de la composición de dos componentes. Al usar un diol (y no un triol u otros polioles de funcionalidad superior), el modificador del impacto I es, en cualquier caso, un polímero predominantemente lineal. Sin embargo, cuando se emplean poliisocianatos de funcionalidad muy elevada, por
15 ejemplo, con funcionalidades de 3 o superior, puede producirse un cierto grado de ramificación, en función de las condiciones de reacción durante la síntesis del prepolímero con funcionalidad isocianato, que no resulta beneficiosa para el efecto del modificador del impacto I.

20 El modificador del impacto I preferentemente tiene un peso en equivalentes de epoxi aparente de >500 g/eq, en particular >1000 g/eq, preferentemente >1500 g/eq, en particular >2000 g/eq.

La composición de resina epoxi de dos componentes preferentemente contiene dicho modificador de la resistencia al impacto I en una cantidad entre el 5 y el 15 % en peso, sobre el peso total de la composición de dos componentes.

25 Además, la composición de dos componentes preferentemente comprende entre el 0 y el 80 % en peso, en particular entre el 5 y el 55 % en peso, preferentemente entre el 15 y el 35 % en peso, sobre el peso total de la composición de dos componentes, de al menos una carga en uno o ambos componentes **K1** y **K2**.

30 El uso de cargas resulta ventajoso, porque mejoran la resistencia al envejecimiento del adhesivo e influyen ventajosamente en las propiedades mecánicas y/o propiedades de aplicación.

35 Como cargas, resultan adecuadas cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo, carbonatos de calcio triturados o precipitados, opcionalmente recubiertos con ácidos grasos, en particular estearatos, sulfato de bario (espato pesado), talcos, harinas de cuarzo, arenas de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines, mica (silicato de aluminio y potasio), tamices moleculares, alúminas, hidróxidos de aluminio, sílices (pirógenas o precipitadas), cristobalita, cementos, yesos, cenizas volantes, negros de carbono, grafito, polvos de metales, tales como aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvos de PVC o esferas huecas, tales como esferas de vidrio sólidas o huecas y esferas huecas orgánicas.

40 También adecuados como cargas son los minerales en capas, en particular minerales en capas con intercambio de iones orgánicos. El mineral en capas con intercambio de iones puede ser un mineral en capas con intercambio de cationes o con intercambio de aniones. También es posible que el adhesivo contenga simultáneamente un mineral en capas con intercambio de cationes y un mineral en capas con intercambio de aniones. Estos minerales en capas pueden tener la ventaja adicional de actuar como inhibidores de la corrosión. Como mineral en capas, se prefiere un silicato en capas.
45

Además, la composición de resina epoxi de dos componentes puede comprender otros aditivos. Éstos son, por ejemplo:

- 50 • disolventes, auxiliares de formación de película o extensores, tales como tolueno, xileno, metil etil cetona, 2-etoxietanol, acetato de 2-etoxietilo, alcohol bencílico, etilenglicol, dietilenglicol butil éter, dipropilenglicol butil éter, etilenglicol butil éter, etilenglicol fenil éter, N-metilpirrolidona, propilenglicol butil éter, propilenglicol fenil éter, difenílmetano, diisopropilnaftaleno, fracciones de aceites minerales, tales como, por ejemplo, los tipos Solvesso (de Exxon), resinas de hidrocarburos aromáticos, en particular los tipos que contienen grupos fenol, sebacatos, ftalatos, ésteres fosfóricos y sulfónicos orgánicos y sulfonamidas;
- 55 • diluyentes reactivos, por ejemplo, diluyentes reactivos de epoxi que se han mencionado anteriormente, aceite de soja o aceite de lino epoxidizados, compuestos que contienen grupos acetoacetato, en particular polioles acetoacetilados, butirolactona, así como isocianatos y siliconas con grupos reactivos;
- 60 • polímeros, tales como, por ejemplo, poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), polímeros que contienen grupos carboxílicos, poliamidas, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-estireno, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en particular del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo, en particular polietilenos clorosulfonados y polímeros
65 que contienen flúor, melaminas modificadas con sulfonamida y ceras de lignito limpias;

- fibras, por ejemplo, de plástico, carbono o vidrio;
- pigmentos, por ejemplo, dióxido de titanio u óxidos de hierro o pigmentos orgánicos;
- modificadores de la reología, tales como, en particular, espesantes, por ejemplo, silicatos en láminas, tales como bentonitas, derivados del aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compost de urea, ácidos silícicos pirógenos, éteres de celulosa y polioxietilenos hidrofóbicamente modificados;
- promotores de la adhesión, por ejemplo, organoalcoxisilanos, tales como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano o los correspondientes organosilanos con grupos etoxi o grupos (poli)eteroxi en lugar de grupos metoxi;
- estabilizantes de la oxidación, la corrosión, el calor, la luz y la radiación UV;
- retardantes de llama, en particular compuestos tales como alúmina ($\text{Al}(\text{OH})_3$, también denominada ATH por "aluminum trihydrate", trihidrato de aluminio), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, también denominado MDH por "magnesium dihydrate", dihidrato de magnesio), sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3$), borato de cinc, borato de melamina y cianurato de melamina; compuestos que contienen fósforo, tales como fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), polifosfato de amonio, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de trioctilo, fosfato de mono-, bis- y tris(isopropilfenilo), resorcinol-bis(fosfato de difenilo), oligómero de difosfato de resorcinol, difosfito de tetrafenilresorcinol, difosfato de etilendiamina y bisfenol A bis(fosfato de difenilo); compuestos que contienen halógeno, tales como cloroalquifosfatos, en particular fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(cloropropilo) y fosfato de tris(dicloroisopropilo), difenil éteres polibromados, en particular decabromodifenil éter, óxido de difenilo polibromado, fosfato de tris[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo], tetrabromo bisfenol A, bis(2,3-dibromopropil éter) de bisfenol A, resinas epoxi bromadas, etilen-bis(tetrabromoftalimida), etilen-bis(dibromonorbomanodicarboximida), 1,2-bis-(tribromofenoxi)etano, isocianurato de tris(2,3-dibromopropilo), tribromofenol, hexabromociclododecano, bis(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano y cloroparafinas; así como combinaciones de un compuesto que contiene halógeno y trióxido de antimonio (Sb_2O_3) o pentóxido de antimonio (Sb_2O_5);
- tensioactivos, tales como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes de control del flujo, agentes desaireantes y agentes desespumantes;
- biocidas, tales como, por ejemplo, algicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento fúngico.

A los expertos en la materia les resultan evidentes y conocen los aditivos que pueden añadirse al componente de resina **K1** y aquellos que pueden añadirse al componente endurecedor **K2**. En este caso, en particular, es necesario garantizar que dichos aditivos no alteren, o alteren solo ligeramente, la estabilidad durante el almacenamiento. Por tanto, a los expertos en la materia les resultará evidente que una poliamina reaccionará con los epóxidos en el componente de resina **K1** y, en consecuencia, sólo puede estar presente en el componente endurecedor **K2**.

En realizaciones preferidas, la composición de resina epoxi de dos componentes contiene aditivos en uno o ambos componentes **K1** y **K2**, preferentemente seleccionados de la lista que consiste en promotores de la adhesión, agentes humectantes y agentes desgasificantes, en una cantidad de entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,25 y el 4 % en peso, en particular entre el 0,5 y el 3 % en peso, sobre la composición de dos componentes total.

Una realización preferida de la composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con la presente invención consiste en:

- dicho primer componente **K1**, que comprende entre el 25 y el 85 % en peso, sobre el componente **K1**, de dicha al menos una resina epoxi **A**, y entre el 0 y el 15 % en peso, sobre el componente **K1**, de al menos un diluyente reactivo con funcionalidad epoxi, y entre el 0 y el 25 % en peso, sobre el componente **K1**, de al menos una carga, y entre el 5 y el 25 % en peso, sobre el componente **K1**, de dicho modificador del impacto **I**;
- dicho segundo componente **K2**, que comprende entre el 30 y el 70 % en peso, sobre el componente **K2**, de dicho endurecedor **B** para resinas epoxi, y entre el 25 y el 65 % en peso, sobre el componente **K2**, de al menos una carga, y entre el 0,5 y el 7 % en peso, sobre el componente **K2**, de al menos un acelerante para el curado de resinas epoxi.

En la composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con la invención, la proporción del número de grupos amina que son reactivos hacia grupos epoxi con relación al número de grupos epoxi está preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,5, en particular de 0,8 a 1,2.

- 5 Preferentemente, la proporción de mezclado en volumen o peso de los dos componentes **K1** y **K2** se ajusta de modo que se establece la proporción mencionada del número de grupos amina que son reactivos hacia grupos epoxi con relación al número de grupos epoxi.

- 10 Como alternativa, las respectivas cantidades de resina epoxi **A** y endurecedor **B** dentro del componente **K1** y **K2**, respectivamente, se ajustan de modo que la proporción del número de grupos amina que son reactivos hacia grupos epoxi con relación al número de grupos epoxi, mencionada anteriormente, se establece en una proporción de mezclado concreta, por ejemplo, como define el aparato de aplicación. Una proporción de mezclado preferida es, por ejemplo, de 100:100 a 100:10 en volumen y/o aproximadamente de 100:120 a 100:10 en peso. Otra proporción de mezclado preferida es de aproximadamente 1:1 en volumen. Esta proporción de mezclado tiene la ventaja de que puede lograrse un mezclado más preciso y homogéneo y, además, el proceso de mezclado y medición se simplifica, por ejemplo, empleando una pistola de doble cartucho con un mezclador estático incorporado y dos pistones que se mueven simultáneamente.

- 20 Los componentes **K1** y **K2** de la composición de resina epoxi de dos componentes se almacenan, antes del mezclado y la aplicación, en recipientes distintos. Un recipiente adecuado para el almacenamiento del componente de resina **K1** o del endurecedor **K2** es, en particular, un barril, una bolsa, un cubo, una lata, un cartucho o un tubo. Los componentes son estables durante el almacenamiento, lo que significa que pueden almacenarse durante varios meses a un año o más antes del uso sin que sus respectivas propiedades cambien en un grado que afecte a su uso. Para la aplicación de la composición de resina epoxi, el componente de resina y de endurecedor **K1** y **K2** y otro componente opcionalmente presente se mezclan poco antes o durante la aplicación.

- 30 El mezclado de los componentes tiene lugar por medio de un procedimiento adecuado. El mezclado puede ser continuo o discontinuo. Si el mezclado tiene lugar antes de la aplicación, debe tenerse la precaución de que el mezclado de los componentes y la aplicación no lleve mucho tiempo, puesto que esto puede conducir a alteraciones, por ejemplo, a un desarrollo de la adhesión lento o incompleto. El mezclado tiene lugar, en particular, a temperatura ambiente, que suele estar en el intervalo de aproximadamente 0 a 40 °C, preferentemente de aproximadamente 5 a 30 °C.

- 35 Cuando se mezclan los componentes, el curado se inicia por una reacción química. En este caso, los grupos epóxido reaccionan con los grupos amino que portan hidrógenos de amino y cualquier otro grupo que sea reactivo hacia grupos epóxido y tengan anillos abiertos para obtener unidades de amino alcohol. A continuación, los grupos epóxido reaccionan entre sí por polimerización aniónica, en particular catalizada por grupos dimetilamino. Como resultado de estas reacciones, el adhesivo se cura para obtener un material reticulado. Los expertos en la materia saben que los grupos amino primarios son "difuncionales" hacia grupos epóxidos, lo que significa que pueden reaccionar con dos grupos epoxi diferentes.

- 40 El curado tiene lugar a temperatura elevada, por ejemplo, entre 20 y 180 °C, en particular entre 30 y 100 °C, preferentemente entre 50 y 80 °C, o, en otras realizaciones, a temperatura ambiente, en especial a temperatura de la sala. Otras realizaciones también se curan a temperaturas más bajas, por ejemplo, entre 0 y 20 °C, preferentemente entre 5 y 15 °C. El curado suele extenderse a lo largo de unas pocas horas a días hasta que se completa en gran medida en las condiciones dadas. El curado a temperaturas más altas en general es más rápido. Los factores importantes que influyen en la velocidad de curado son la temperatura, la estequiometría y la presencia de acelerantes.

Como resultado de la reacción de curado, se obtiene un adhesivo curado.

- 50 Preferentemente, la aplicación y el curado del adhesivo tienen lugar a temperatura ambiente, en particular a una temperatura en el intervalo de 0 a 40 °C, en particular de 5 a 30 °C. Esto permite una manipulación especialmente sencilla del adhesivo y resulta especialmente ventajoso, por ejemplo, en el exterior, en emplazamientos de construcción y en edificios industriales sin calefacción.

- 55 La composición de resina epoxi de dos componentes preferentemente presenta, después del curado, un módulo elástico de al menos 2000 MPa, medido de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527, y una resistencia al desprendimiento por impacto de al menos 10 N/mm, en realizaciones preferidas al menos 15 N/mm, en especial al menos 20 N/mm, medida de acuerdo con la norma ISO 11343.

- 60 La composición de resina epoxi de dos componentes es adecuada como adhesivo sobre muchos materiales de sustrato.

Por ejemplo, los materiales adecuados incluyen:

- 65
 - metales o aleaciones, tales como aluminio, hierro, acero o metales no ferrosos, o metales o aleaciones con superficie refinada, tales como metales galvanizados o chapados con cromo;

- madera, materiales compuestos de madera y resina, tales como resinas fenólicas, de melamina o epoxi, materiales de madera aglomerados o los denominados materiales compuestos poliméricos;

5 • piedra, material cerámico, vidrio, azulejos;

10 • plásticos, en particular poli(cloruro de vinilo) (PVC) duro o blando, poliolefina flexibilizada (Combiflex®), polietileno clorosulfonado modificado con modificación de la adhesión (Hypalon®), ABS, policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, resinas epoxi, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM o EPDM, y los plásticos opcionalmente pueden ser tratados en superficie con plasma, corona o llamas; y

15 • plásticos reforzados con fibras, tales como plásticos compuestos reforzados con fibra de carbono ("Carbon Fiber Reinforced Composite Plastics", CFRP), plásticos reforzados con fibra de vidrio ("Glass Fiber Reinforced Plastics", GRP) o compuestos de moldeado de láminas ("Sheet Molding Compounds", SMC).

Otro aspecto de la presente invención es el uso de un producto de reacción de al menos un diol polimérico, al menos un poliisocianato y cardanol como modificador del impacto o potenciador de la tenacidad en una composición de resina epoxi de dos componentes.

20 El modificador del impacto corresponde al modificador del impacto I como se describió anteriormente, y sus realizaciones preferidas son, en este aspecto, las mismas que para el modificador del impacto I en general, como se describió con más detalle anteriormente. Las realizaciones preferidas de dicha composición de resina epoxi de dos componentes son las mismas que las definidas a lo largo del presente documento.

25 En realizaciones preferidas de dicho uso, dicho diol polimérico se selecciona del grupo que consiste en poliéter dioles, poliéster dioles, policarbonato dioles, poli(met)acrilato dioles y polibutadieno dioles.

30 En las mismas realizaciones u otras preferidas de dicho uso, dicho diol polimérico tiene un peso molecular promedio P_n , medido por GPC frente a un patrón de poliestireno, de entre 300 y 15 000 g/mol, en particular de entre 1000 y 10 000 g/mol, preferentemente de entre 2000 y 5500 g/mol.

Otro aspecto de la presente invención es un artículo unido adhesivamente, en donde el adhesivo para la unión adhesiva es una composición de resina epoxi de dos componentes como se describió con más detalle anteriormente.

35 Ejemplos

Los ejemplos que aparecen a continuación ilustran la invención con más detalle, pero no limitan el alcance de la invención de ningún modo y simplemente ilustran algunas de las posibles realizaciones. Las "condiciones convencionales" o "clima normal" ("norm climate", "NK") se refieren a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa (h.r.) del 50 %.

Procedimientos de ensayo

Se emplearon los siguientes procedimientos de ensayo:

45 Resistencia a la tracción ("Tensile Strength", TS), alargamiento de rotura ("Elongation at Break", EOB) y módulo elástico (módulo E) (norma DIN EN ISO 527)

50 Estas propiedades mecánicas se determinaron aplicando y curando el adhesivo mezclado en el clima convencional en un molde de silicona para formar barras con forma de mancuerna (muestra de tipo 1A de la norma DIN EN ISO 527) con un espesor de 4 mm, una longitud de 150 mm, una longitud del troquel de 80 mm y una anchura del troquel de 10 mm. Después de 4 horas de tiempo de curado a una temperatura de 70 °C, las muestras de ensayo se liberaron del molde. Las muestras se midieron en condiciones convencionales a una velocidad de tracción de 1 mm/min (módulo E) o 10 mm/min (TS, EOB), respectivamente. La resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo de elasticidad del 0,05-0,25 % se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527.

Resistencia al desprendimiento por impacto ("Impact Peel Strength", IPS) (norma ISO 11343)

60 Las muestras de ensayo se prepararon a partir de las composiciones de ejemplo descritas y con acero DC04 electrogalvanizado (eloZn) con unas dimensiones de 90 x 20 x 0,8 mm, siendo la superficie de adhesión de 30 x 20 mm con un espesor de la capa de 0,3 mm. Se curaron durante 4 h a 70 °C. La resistencia al desprendimiento por impacto se midió a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 11343 con una velocidad de impacto de 2 m/s. También se determinó el tipo de fallo. "FA" significa fallo adhesivo, "FC" significa fallo cohesivo.

Viscosidad

Se determinó la viscosidad de las respectivas composiciones de dos componentes recién mezcladas empleando un viscosímetro con una configuración de placa-placa con un diámetro de placa de 25 mm. Las muestras se midieron a 23 °C, con un tamaño de hueco de 1 mm y con una tensión de cizallamiento de 10 s⁻¹. Las muestras se precizaron durante 40 segundos y se midieron durante 80 segundos (8 puntos de medición).

Ejemplo de composiciones de resina epoxi de dos componentes

Se preparó una serie de ejemplos composiciones de dos componentes empleando las sustancias enumeradas en la tabla 1. Las tablas 2 a 4 muestran ejemplos de composiciones que consisten en los componentes **K1** y **K2**. Todas las cantidades son en porcentaje en peso sobre el respectivo componente **K1**. Para los componentes **K2**, están disponibles en el mercado componentes endurecedores de adhesivos epoxi de dos componentes en Sika Schweiz AG.

Los componentes individuales **K1** en cada experimento se prepararon añadiendo los ingredientes en su respectiva cantidad a un mezclador centrífugo y mezclándolos homogéneamente.

Tabla 1: Productos químicos e ingredientes empleados.

Abreviatura	Descripción	Nombre comercial (proveedor)
BADGE	Bisfenol A diglicidil éter (resina epoxi principal)	D.E.R.@331 (Olin)
Desmocup 11	Polímero ramificado con grupos éter y uretano; los grupos isocianato están bloqueados con nonilfenol (modificador del impacto)	Desmocup® 11 (Covestro)
Desmocup 12	Polímero lineal con grupos éter y uretano; los grupos isocianato están bloqueados con nonilfenol (modificador del impacto)	Desmocup® 12 (Covestro)
Desmocup 14	Polímero ramificado con grupos éter y uretano; los grupos isocianato están bloqueados con cardanol (modificador del impacto)	Desmocup® 14 CNB (Covestro)
Araldite DY-D	Diglicidil éter de butanodiol (diluyente reactivo con funcionalidad epoxi)	Araldite® DY-D (Huntsman)
Silane A-187	Gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (promotor de la adhesión)	Silquest® A-187 (Momentive)
Sílice	Sílice pirogénica, hidrófoba (carga)	-
Creta	Creta triturada natural (carga)	-
WTG-1050 (B)	Componente endurecedor comercial a base de amina de Sikadur® WTG-1280 LD, un adhesivo epoxi de dos componentes reforzado para la unión de palas de aerogeneradores	Sikadur® WTG-1050 (B) (Sika Schweiz AG)
WTG-1280 (B)	Componente endurecedor comercial a base de amina de Sikadur® WTG-1280, un adhesivo epoxi de dos componentes reforzado para la unión de palas de aerogeneradores	Sikadur® WTG-1280 (B) (Sika Schweiz AG)

Para los ensayos, se preparó una mezcla homogénea de cada respectivo componente **K1** y **K2** en cada ejemplo de composición de dos componentes usando un mezclador y aplicándola directamente sobre la superficie del sustrato empleado para preparar las piezas de ensayo. Inmediatamente después de mezclar los componentes **K1** y **K2**, se empleó el protocolo de ensayo.

Los datos de los ensayos se muestran para cada composición en las tablas 2 a 5 al final de cada tabla.

Síntesis del ejemplo de modificador del impacto **I1**

En una atmósfera de nitrógeno se calentaron 5687 g de poliol Acclaim® 4200 (Bayer MaterialScience), 712 g (2 equivalentes) de MDI con el nombre comercial de Desmodur 44 MC L (Covestro) y 0,6 g de catalizador DABCO 33 LV (Air Products) con agitación constante a 80 °C y se dejaron a esta temperatura para producir un prepolímero terminado en NCO. Después de una hora de tiempo de reacción, el contenido en NCO libre se determinó mediante valoración. Se había alcanzado un contenido de grupos isocianato del 1,9 % en peso. Posteriormente, se añadieron 910 g cardanol con el nombre comercial de Cardolite NC-700 (Cardolite) y se continuó la agitación durante 2 horas más a 80 °C. La reacción se detuvo en cuanto no fue posible detectar isocianato libre mediante espectroscopía IR (números de onda 2275-2230 cm⁻¹).

Síntesis del ejemplo de modificador del impacto **I2**

- 5 Se trataron 150 g de prepolímero terminado en isocianato, producido a partir de un 60 % en peso de PolyTHF® 2000 (BASF) y un 40 % en peso de Poly BD® R45V (Cray Calley), diisocianato de isoforona (Evonik) (0,75 equivalentes) y catalizador de dilaurato de dibutil estaño, con 1 equivalente de Epikote® 828LVEL (Hexion) seco. A continuación, se añadieron 8,11 mmol de anhídrido ftálico (Sigma Aldrich), la mezcla de reacción se mezcló y se hizo reaccionar a 110 °C al vacío añadiendo el catalizador.

Síntesis del ejemplo de modificador del impacto I3

- 10 Se sintetizó el modificador del impacto I3 de manera idéntica a la descrita para el modificador del impacto I1, con la única excepción de que se empleó una cantidad equimolar de IPDI en lugar de MDI.

Síntesis del ejemplo de modificador del impacto I4

- 15 Se sintetizó el modificador del impacto I4 de manera idéntica a la descrita para el modificador del impacto I3, con las excepciones de que se emplearon, como poliol, dos equivalentes de una mezcla de un 60 % en peso de PolyTHF® 2000 (BASF) y un 40 % en peso de Poly BD® R45V (Cray Calley) en lugar de Acclaim® 4200 y que se empleó una cantidad equimolar de IPDI en lugar de MDI.

- 20 Síntesis del ejemplo de modificador del impacto I5

Se sintetizó el modificador del impacto I5 de manera idéntica a la descrita para el modificador del impacto I1, con la única excepción de que se emplearon, como poliol, dos equivalentes de una mezcla de un 60 % en peso de PolyTHF® 2000 (BASF) y un 40 % en peso de Poly BD® R45V (Cray Calley) en lugar de Acclaim® 4200.

Tabla 2: Detalles de las composiciones C1 y C2.

Componente K1	C1 (Ref.)	C2
BADGE	63	63
Modificador del impacto I1	-	20
Modificador del impacto I2	20	-
Silane A-187	1	1
Araldite DY-D	6	6
Sílice	5	5
Creta	5	5
TOTAL	100	100
Componente K2	WTG-1280 (B) - proporción de mezclado (p/p) 100:70 (K1:K2)	
Datos del ensayo		
Módulo E [MPa]	2990	2390
IPS [N/mm]	19,3	26,4

Tabla 3: Detalles de las composiciones C3 a C6.

Componente K1	C3 (Ref.)	C4	C5	C6 (Ref.)
BADGE	63	63	68	83
Modificador del impacto I1	-	20	15	-
Modificador del impacto I2	20	-	-	-
Silane A-187	1	1	1	1
Araldite DY-D	6	6	6	6
Sílice	5	5	5	5

ES 3 030 121 T3

(continuación)

Creta	5	5	5	5
<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Componente K2	WTG-1050 (B) - proporción de mezclado (p/p) 100:47 (K1:K2)			
Datos del ensayo				
Módulo E [MPa]	3140	2290	2680	3930
IPS [N/mm]	21,2	27,2	21,8	0,3
Viscosidad [Pa s]	89,5	62,03	55,3	41,3

Tabla 4: Detalles de las composiciones C7 a C10.

Componente K1	C7	C8 (Ref.)	C9 (Ref.)	C10 (Ref.)
BADGE	68	68	68	68
Modificador del impacto I1	14	-	-	-
Desmocap 11	-	14	-	-
Desmocap 12	-	-	14	-
Desmocap 14	-	-	-	14
Araldite DY-D	6	6	6	6
Silane A-187	1	1	1	1
Sílice	5	5	5	5
Creta	6	6	6	6
<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Componente K2	WTG-1280 (B) - proporción de mezclado (p/p) 100:70 (K1:K2)			
Datos del ensayo				
IPS [N/mm]	14,2 ± 0,5	3,1 ± 0,1	7,4 ± 0,7	2,0 ± 1,4
TS [MPa]	37,9 ± 1,5	45,4 ± 1,4	47,1 ± 0,5	39,2 ± 12,5
EOB [%]	4,1 ± 1,6	3,4 ± 1,3	3,9 ± 0,5	2,6 ± 1,1
Módulo E [MPa]	2180 ± 70	3030 ± 70	3210 ± 70	3070 ± 210

Tabla 5: Detalles de las composiciones C11 a C14.

Componente K1	C11	C12 (Ref.)	C13 (Ref.)	C14 (Ref.)
BADGE	68	68	68	68
Modificador del impacto I1	14	-	-	-
Modificador del impacto I3	-	14	-	-
Modificador del impacto I4	-	-	14	-
Modificador del impacto I5	-	-	-	14
Silane A-187	1	1	1	1
Araldite DY-D	6	6	6	6
Sílice	7	7	7	7
Creta	4	4	4	4

ES 3 030 121 T3

(continuación)

<i>TOTAL</i>	100	100	100	100
Componente K2	WTG-1050 (B) - proporción de mezclado (p/p) 100:47 (K1:K2)			
Datos del ensayo				
Módulo E [MPa]	2910	3070	3280	3490
IPS [N/mm]	17,0	11,0	5,2	8,2

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi de dos componentes, que consiste en:

- un primer componente **K1** que comprende al menos una resina epoxi **A** que contiene, en promedio, más de un grupo epoxi por molécula; y

- un segundo componente **K2**, que comprende un endurecedor **B** para resinas epoxi;

en donde la composición de resina epoxi de dos componentes contiene entre el 2 y el 35 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 25 % en peso, en especial entre el 5 y el 15 % en peso, sobre el peso total de la composición, de al menos un modificador del impacto **I** en cualquiera de los componentes **K1** y **K2** o en ambos;

que se caracteriza porque dicho modificador del impacto **I** es un producto de reacción de al menos un diol polimérico, al menos un poliisocianato y cardanol, en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, y en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

2. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque dicho diol polimérico tiene un peso molecular promedio P_n , medido por GPC frente a un patrón de poliestireno, de entre 300 y 15 000 g/mol, en particular de entre 1000 y 10 000 g/mol, preferentemente de entre 2000 y 5500 g/mol.

3. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque dicho modificador del impacto **I** tiene un peso en equivalentes de epoxi aparente de >500 g/eq, en particular >1000 g/eq, preferentemente >1500 g/eq, en particular >2000 g/eq.

4. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la composición de resina epoxi de dos componentes contiene dicha resina epoxi **A** en una cantidad entre el 5 y el 85 % en peso, sobre el peso total de la composición.

5. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la composición de resina epoxi de dos componentes contiene dicho endurecedor **B** en una cantidad entre el 5 y el 40 % en peso, sobre el peso total de la composición.

6. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la composición de resina epoxi de dos componentes contiene al menos una carga en una cantidad entre el 20 y el 50 % en peso, sobre el peso total de la composición.

7. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque dicho endurecedor **B** comprende poliaminas di- y/o trifuncionales, en particular polietereaminas.

8. La composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque la composición de resina epoxi de dos componentes consiste en:

- dicho primer componente **K1**, que comprende entre el 25 y el 85 % en peso, sobre el componente **K1**, de dicha al menos una resina epoxi **A**, y entre el 0 y el 15 % en peso, sobre el componente **K1**, de al menos un diluyente reactivo con funcionalidad epoxi, y entre el 0 y el 25 % en peso, sobre el componente **K1**, de al menos una carga, y entre el 5 y el 25 % en peso, sobre el componente **K1**, de dicho modificador del impacto **I**;

- dicho segundo componente **K2**, que comprende entre el 30 y el 70 % en peso, sobre el componente **K2**, de dicho endurecedor **B** para resinas epoxi, y entre el 25 y el 75 % en peso, sobre el componente **K2**, de al menos una carga, y entre el 0,5 y el 7 % en peso, sobre el componente **K2**, de al menos un acelerante para el curado de resinas epoxi.

9. El uso de un producto de reacción de al menos un diol polimérico, al menos un poliisocianato y cardanol como modificador del impacto o potenciador de la tenacidad en una composición de resina epoxi de dos componentes, en donde dicho diol polimérico es un polioxipropilendiol o un copolímero de polioxietilendiol-polioxipropilendiol, y en donde dicho poliisocianato es diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas arbitrarias de estos isómeros (MDI).

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, que se caracteriza porque dicho diol polimérico tiene un peso molecular promedio P_n , medido por GPC frente a un patrón de poliestireno, de entre 300 y 15 000 g/mol, en particular de entre 1000 y 10 000 g/mol, preferentemente de entre 2000 y 5500 g/mol.

11. Un artículo unido adhesivamente, en donde el adhesivo para la unión adhesiva es una composición de resina epoxi de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.