

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 840 173**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C04B 26/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2017 PCT/EP2017/081906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18108707**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2017 E 17811300 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3555168**

54 Título: **Adhesivo de resina epoxídica con alta resistencia a la compresión**

30 Prioridad:

14.12.2016 EP 16204079

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

06.07.2021

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**GERBER, ULRICH;
KELCH, STEFFEN y
MAYER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 840 173 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

Adhesivo de resina epoxídica con alta resistencia a la compresión

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de los adhesivos de resina epoxídica endurecidos en frío.

Estado de la técnica

10 Los adhesivos de resina epoxídica que pueden endurecerse a temperatura ambiente se utilizan para muchas aplicaciones. Típicamente, disponen de altas resistencias, altas estabildades y una fuerte adhesión a diferentes sustratos. Para aplicaciones en la industria de la construcción, deben poder utilizarse en las condiciones del lugar de la obra; para ello, son importantes en particular una procesabilidad sencilla con una viscosidad no demasiado alta así como un endurecimiento rápido y fiable a temperatura ambiente a la intemperie, en particular incluso con frío y con alta humedad o en mojado. Los adhesivos de resina epoxídica con un alto contenido de cargas inorgánicas, en particular polvo de cuarzo y/o arena de cuarzo, también se denominan morteros adhesivos. Para ciertas aplicaciones, dichos adhesivos deberían presentar una alta resistencia a la compresión después del endurecimiento. En particular los adhesivos para el encolado de elementos de hormigón el uno encima del otro para formar estructuras verticales altas, por ejemplo, soportes o pilares de edificios de gran altura, puentes o torres de aerogeneradores, deben presentar una alta resistencia a la compresión, puesto que las juntas adhesivas inferiores están expuestas al gran peso de los elementos de hormigón que se encuentran por encima. Hoy en día, los aerogeneradores energéticamente eficientes requieren construcciones cada vez más altas. A este respecto, se utilizan elementos de hormigón de alta resistencia, mediante lo cual existe una necesidad de adhesivos con una resistencia a la compresión correspondientemente muy alta.

El documento US 6.068.885 describe una composición de resina epoxídica autonivelante de baja viscosidad, para reparar grietas en hormigón, que en los ejemplos alcanza una resistencia máxima a la compresión de 15 850 psi (aproximadamente 109 MPa). El documento WO 2014/186031 A1 describe un endurecedor de amina con resistencia química mejorada, comprendiendo el endurecedor un producto de adición de amina epoxídica de una resina epoxídica de novolaca y una amina, en particular una poliamina alifática.

El documento US 3.769.250 enseña composiciones de cemento hidráulicas, que contienen emulsiones epoxídicas acuosas y endurecedores mezclados. Estas composiciones presentan una estabilidad mejorada.

En el artículo técnico de N.F. Ariffin *et al.*, *Construction and Building Materials* 94 (2015) 315-322, se incorporan en mezclas de mortero resinas epoxídicas a base de bisfenol A sin endurecedores como aditivos poliméricos. Según la enseñanza del artículo técnico, esto da como resultado una mejora en las estabildades cuando se ajusta un contenido bajo de resina epoxídica de como máximo el 10 %.

El documento US 3.639.344 revela composiciones de revestimiento para subsuelos húmedos, conteniendo las composiciones resinas epoxídicas y un endurecedor a base de un producto de reacción de una poliamina alifática y un monoepóxido. Estos revestimientos también endurecen bajo el agua y forman adhesión a sustratos húmedos.

El documento EP 1 980 542 A2 describe productos de adición de polialquilenamina como endurecedores para sistemas epoxídicos a base de agua. El endurecedor descrito es el producto de reacción de un poliepóxido modificado con polialquilen-poliol de poliéter y una mezcla de polialquilenamina que comprende distintas poliaminas determinadas.

50 Descripción de la invención

El objetivo de la invención es poner a disposición un adhesivo de resina epoxídica que se puede utilizar en condiciones del lugar de la obra, presenta una resistencia a la compresión especialmente alta y es adecuado para el uso como mortero adhesivo.

55 Sorprendentemente, este objetivo se puede resolver con un adhesivo tal como se describe en la reivindicación 1. El adhesivo comprende cargas inorgánicas y en el componente endurecedor al menos un producto de adición de (i) al menos un poliepóxido y (ii) al menos una amina de fórmula (I), y al menos un acelerador **B**, que presenta al menos un grupo dimetilamino. El componente endurecedor es fácil de fabricar, tiene poco olor y baja viscosidad.

60 El adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la invención tiene poco olor, es fácil de fabricar, se puede procesar bien incluso sin diluyente y tiene bajas emisiones. Desarrolla estabilidad muy rápidamente a temperatura ambiente y en frío y, después del endurecimiento, dispone de una alta estabilidad, una alta temperatura de transición vítrea y altas fuerzas de adherencia a sustratos tales como hormigón, materiales compuestos de acero o de fibra de carbono. Sorprendentemente, presenta a este respecto una resistencia a la compresión muy alta, que está muy por encima de los valores habituales para adhesivos de resina epoxídica similares.

El adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la invención también se puede utilizar en condiciones de frío y humedad, endureciéndose de forma fiable y desarrollando una buena adherencia incluso sobre sustratos húmedos, en particular hormigón húmedo. Es especialmente adecuado como mortero adhesivo para construcciones de torres o de tuberías de elementos de hormigón encolados los unos sobre los otros o los unos contra los otros, tal como ocurre en la construcción de aerogeneradores, sistemas de pozos, oleoductos o túneles tubulares.

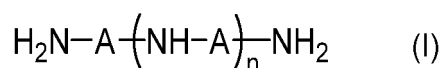
Aspectos adicionales de la invención son objeto de reivindicaciones independientes adicionales. Formas de realización especialmente preferentes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

10 Modo para la realización de la invención

Un objeto de la invención es un adhesivo de resina epoxídica que comprende

- un componente de resina que contiene al menos una resina epoxídica,
- un componente endurecedor que contiene

(a) al menos un producto de adición **AD** obtenido de la reacción de (i) al menos un poliepóxido con (ii) al menos una amina de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales,



en donde

n representa un número entero de 1 a 10, y

A representa en cada caso un resto hidrocarburo divalente con 2 a 8 átomos de C, estando separados los unos de los otros todos los átomos de nitrógeno en cada caso por una cadena de al menos dos átomos de C, y

(b) al menos un acelerador **B**, que presenta al menos un grupo dimetilamino,

comprendiendo el adhesivo de resina epoxídica en conjunto al menos el 50 % en peso de cargas inorgánicas.

Los nombres de sustancia que comienzan con "poli" tales como poliamina, polioli o poliepóxido designan sustancias que contienen por molécula formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen en su nombre.

Como "grupos amino primarios" se designa un grupo amino que está unido a un único resto orgánico y porta dos átomos de hidrógeno; como "grupos amino secundarios" se designa un grupo amino que está unido a dos restos orgánicos, que también pueden ser conjuntamente parte de un anillo, y que porta un átomo de hidrógeno; y como "grupos amino terciarios" se designa un grupo amino que está unido a tres restos orgánicos, que también pueden ser, de dos en dos de tres en tres, parte de uno o varios anillos, y que no porta ningún átomo de hidrógeno.

Como "hidrógeno de amina" se designan los átomos de hidrógeno de grupos amino primarios y secundarios.

Como "peso equivalente de hidrógeno de amina" se designa la masa de una amina o de una composición que contiene amina, que contiene un equivalente molar de hidrógeno de amina.

Como "diluyente" se designa una sustancia soluble en una resina epoxídica y que baja su viscosidad, que durante el endurecimiento de la resina epoxídica no se incorpora covalentemente en la matriz de resina.

Como "viscosidad" se designa la viscosidad dinámica o viscosidad de cizallamiento, que está definida por la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizallamiento (gradiente de velocidad) y se determina tal como se describe en los ejemplos de realización.

Como "peso molecular" se designa la masa molar (en gramo por mol) de una molécula. Como "peso molecular promedio" se designa el promedio en número M_n de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas, que se determina habitualmente por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a poliestireno como patrón. Como "temperatura ambiente" se designa una temperatura de 23 °C.

En el caso del adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la invención, no se trata preferentemente de un sistema acuoso. Con un adhesivo de resina epoxídica no acuosa se logran velocidades de endurecimiento, estabildades y resistencias a la compresión significativamente más altas y mejores propiedades de adherencia.

Preferentemente, el adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la invención contiene como máximo el 5 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 2 % en peso, en particular como máximo el 1 % en peso, de agua.

Preferentemente, tanto el componente de resina como el componente endurecedor contienen al menos una carga inorgánica. Un adhesivo de este tipo es especialmente adecuado para el uso como mortero adhesivo.

Uno poliepóxido adecuado para la reacción para formar el producto de adición **AD** es en particular un glicidil éter con una funcionalidad media con respecto a los grupos glicidoxi en el intervalo de 1,8 a 4, en particular en el intervalo de 2 a 4. Son adecuadas en particular resinas epoxídicas industriales disponibles comercialmente.

- 5 El poliepóxido es preferentemente un glicidil éter aromático mononuclear o polinuclear con una funcionalidad media en el intervalo de 2 a 4.

En particular, el poliepóxido es una resina epoxídica industrial, en particular un producto de glicidilación de:

- 10 - bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F, representando A acetona y representando F formaldehído, que sirvieron como eductos para la preparación de estos bisfenoles. En el caso de bisfenol F, también pueden estar presentes isómeros de posición, en particular derivados de 2,4'- o 2,2'-hidroxifenilmetano;
- 15 - derivados de dihidroxibenceno tales como resorcinol, hidroquinona o brencatequina;
- bisfenoles adicionales tales como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano (bisfenol C), bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc.-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B), 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 3,4-bis(4-hidroxifenil)hexano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano (bisfenol Z), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), bis(2-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano o 1,5-dihidroxinaftaleno; o
- 20 - novolacas, que son en particular productos de condensación de fenol o cresoles con formaldehído o paraformaldehído o acetaldehído o crotonaldehído o isobutiraldehído o 2-etilhexanal o benzaldehído o furfural.

- 25 De estos, resultan preferentes diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A/F, diglicidil éter de resorcinol o diglicidil éter de hidroquinona, o glicidil éter de novolaca, en particular grados técnicos comercialmente disponibles de los mismos.
- Tales poliepóxidos posibilitan altas estabilidades, en particular también altas resistencias a la compresión, y buenas propiedades de adherencia.

- 30 Resultan especialmente preferentes bisfenol-A-diglicidil éter, bisfenol-F-diglicidil éter o bisfenol-A/F-diglicidil éter, 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 la empresa 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 la empresa Olin), o glicidil éter de novolaca.

- De manera muy especialmente preferente, el poliepóxido es un glicidil éter de novolaca con una funcionalidad media en el intervalo de 2,5 a 3,9. Con ello, se alcanza un endurecimiento especialmente rápido, en particular incluso a temperaturas por debajo de 10 °C, elevadas resistencias a la compresión y elevadas temperaturas de transición vítrea.

- 40 Un glicidil éter de novolaca adecuado está derivado de novolacas que son productos de condensación de fenol o cresoles con formaldehído o paraformaldehído o acetaldehído o crotonaldehído o isobutiraldehído o 2-etilhexanal o benzaldehído o furfural. Un glicidil éter de novolaca de este tipo es típicamente líquido a temperatura ambiente, o muy viscoso hasta poco fluido, o sólido.

- 45 Resulta preferente un glicidil éter de novolaca que está derivado de novolacas de fenol-formaldehído, que también se designan como resinas epoxídicas-fenol-novolaca.

- Los glicidil éteres de novolaca están comercialmente disponibles, por ejemplo, por las empresas Olin, Huntsman, Momentive o Emerald Performance Materials. Tipos preferentes son D.E.N. ® 431, D.E.N. ® 438 o D.E.N. ® 439 (de la empresa Olin), Araldite® EPN 1179, Araldite® EPN 1180, Araldite® EPN 1182 o Araldite® EPN 1183 (de la empresa Huntsman), Epon® 154, Epon® 160 o Epon® 161 (de la empresa Momentive) o Epalloy® 8250, Epalloy® 8330 o Epalloy® 8350 (de la empresa Emerald Performance Materials).

- 55 Para la reacción para formar el producto de adición **AD** se utilizan al menos una amina de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales.

Preferentemente, N representa un número entero de 1 a 7, en particular de 1 a 6.

Preferentemente, A presenta de 2 a 6 átomos de C.

- 60 Preferentemente, A representa 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,3-pentileno, 2-metil-1,5-pentileno o 1,6-hexileno.

De manera especialmente preferente, A está seleccionado del grupo que consta de 1,2-etileno, 1,3-propileno y 1,6-hexileno.

En caso de que A represente 1,6-hexileno, n representa preferentemente 1.

- 65 Como amina de fórmula (I) resulta preferente dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA), heptaetilenoctamina (HEOA), dipropilenti-tri-aminas

(DPTA), N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina (N3-amina), N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (N4-amina), bis(6-aminoetil)amina (=bis(hexametilen)triamina o BHMT), N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina o N,N'-bis(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina.

5 De manera especialmente preferente, la amina de fórmula (I) está seleccionada del grupo que consta de TETA, TEPA, PEHA, HEHA, N4-amina y BHMT. Estas aminas posibilitan estabilidades especialmente altas, en particular resistencias a la compresión especialmente altas.

10 De estas resulta preferente TETA, TEPA, PEHA y/o HEHA. Con ello, se pueden alcanzar temperaturas de transición vítrea especialmente altas, presentando TETA la ventaja de que los productos de adición **AD** de baja viscosidad son accesibles, que contienen un contenido especialmente alto de unidades estructurales que resultan del poliepóxido, lo cual, con respecto al endurecimiento rápido, en particular incluso a temperaturas por debajo de 10 °C, resulta ventajoso, mientras que TEPA, PEHA y/o HEHA posibilitan adhesivos especialmente de bajo olor.

15 De estos, resulta preferente además N4-amina. Con ello, se pueden alcanzar resistencias a la compresión especialmente altas.

20 De estas, resulta preferente además BHMT. BHMT posibilita adhesivos que son especialmente flexibles y especialmente menos propensos a alteraciones de endurecimiento en frío, y componentes endurecedores con un peso equivalente de hidrógeno de amina relativamente alto, lo cual resulta ventajoso para la formulación de morteros adhesivos con alto contenido de carga.

La amina de fórmula (I) se utiliza, dado el caso, junto con aminas adicionales. A este respecto, el contenido de amina de fórmula (I) asciende preferentemente al menos al 50 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 60 % en peso, con respecto a la suma de las aminas utilizadas.

25 Preferentemente, la amina de fórmula (I) se utiliza en un grado técnico. A este respecto, se trata típicamente de una mezcla de aminas, la cual, además de las aminas de fórmula (I), contiene adicionalmente una o varias aminas adicionales, que no corresponden a la fórmula (I). Un grado técnico de este tipo resulta típicamente del proceso de preparación de la amina de fórmula (I), pudiendo ser distinto el contenido de amina de fórmula (I) según el tipo de preparación y el proceso de limpieza.

30 Preferentemente, se usa la amina de fórmula (I) junto con al menos una amina adicional, que no corresponde a la fórmula (I) y es un componente de un grado técnico de la amina de la fórmula (I), ascendiendo el contenido de amina de fórmula (I) en un grado técnico de este tipo preferentemente al menos al 50 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 60 % en peso.

35 A este respecto, la amina de fórmula (I) también puede estar presente como mezcla que contiene varias aminas diferentes de fórmula (I). En particular, en el caso de A = 1,2-etileno, la amina de fórmula (I) puede estar presente a partir de una mezcla de varias aminas con diferentes valores de n.

En particular, también se puede usar una mezcla de aminas de fórmula (I) con diferentes significados de A y n, en particular una mezcla de BHMT y TETA y/o TEPA.

40 El uso de un grado técnico de la amina de fórmula (I) para la preparación del producto de adición **AD** posibilita adhesivos de resina epoxídica rentables con resistencias a la compresión especialmente altas.

45 En el caso de TETA como amina de fórmula (I), un grado técnico contiene típicamente N,N,N-tris(2-aminoetil)amina, N,N'-bis(2-aminoetil)piperazina y/o N-(5-amino-3-azapentil)piperazina.

En el caso de TEPA como amina de fórmula (I), un grado técnico contiene típicamente N,N-bis(2-aminoetil)-N-(5-amino-3-azapentil)amina, N-(2-aminoetil)-N-(5-amino-3-azapentil)piperazina y/o N-(8-amino-3,6-diazaoctil)piperazina.

50 En el caso de BHMT como amina de fórmula (I), un grado técnico contiene típicamente oligómeros superiores de BHMT, 1,6-hexametilendiamina, 6-aminocapronitrilo y/o 6-aminocaproamida.

A este respecto, como "oligómeros superiores de 1,6-hexametilendiamina" se designan oligómeros con tres o más unidades de 1,6-hexametilendiamina.

Preferentemente, durante la reacción para formar el producto de adición **AD**, además de

- 55
- aminas de fórmula (I) y
 - aminas adicionales contenidas en un grado técnico de las aminas de fórmula (I) utilizadas,

no está presente ninguna amina adicional.

60 El producto de adición **AD** se obtiene en particular a partir de la reacción del poliepóxido con un exceso estequiométrico de amina de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales.

65 En particular, los grupos amino primarios de la amina de fórmula (I) y aminas adicionales presentes dado el caso están presentes en exceso estequiométrico en comparación con los grupos epóxido del poliepóxido durante la reacción para formar el producto de adición.

Durante la reacción para formar el producto de adición, la relación entre el número de grupos amino primarios presentes y el número de grupos epóxido presentes asciende preferentemente al menos a 3, en particular al menos a 4.

5 Preferentemente, la relación entre el número de grupos amino primarios presentes y el número de grupos epóxido presentes durante la reacción para formar el producto de adición se encuentra en el intervalo de 3 a 12, de manera especialmente preferente de 4 a 8, en particular de 4 a 6. De esta manera, se obtiene un producto de adición fluido a temperatura ambiente con viscosidad fácil de manipular, que presenta grupos amino primarios y secundarios y un alto contenido de unidades estructurales que resultan del poliepóxido.

10 Después de la preparación, la amina sin reaccionar se puede eliminar parcialmente, en particular por medio de destilación. Preferentemente, la amina sin reaccionar no se elimina del producto de adición.

Preferentemente, el producto de adición **AD** tiene una viscosidad a 25 °C de menos de 100 Pa·s, de manera especialmente preferente de menos de 50 Pa·s, en particular de menos de 30 Pa·s.

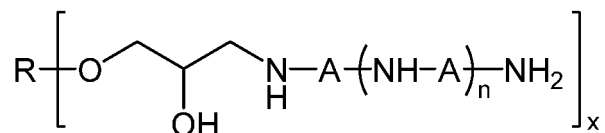
15 Preferentemente, la temperatura durante la reacción para formar el producto de adición se encuentra en el intervalo de 40 a 140 °C, en particular de 50 a 120 °C. A este respecto, la temperatura se mantiene adecuadamente en el intervalo mencionado hasta que los grupos epóxido se hacen reaccionar en gran medida.

20 La reacción puede realizarse, dado el caso, en presencia de un diluyente, designándose como diluyentes también los denominados disolventes. Preferentemente, la reacción se realiza sin el uso de un diluyente. Con ello, son accesibles de manera sencilla componentes endurecedores que están libres de diluyentes.

El producto de adición **AD** obtenido es típicamente una mezcla que contiene

- 25 - productos de adición simples, en los que cada unidad estructural derivada de aminas de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales está presente en cada caso solo de manera simplemente alquilada o aducida,
- productos de adición superiores, en los que al menos una unidad estructural derivada de aminas de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales está presente al menos de manera doblemente alquilada o aducida, y
- amina libre de fórmula (I) y, dado el caso, aminas libres adicionales.

30 Un producto de adición simple típico con una unidad estructural derivada de un poliepóxido con x grupos glicidoxi y unidades estructurales derivadas de aminas de fórmula (I) presenta la siguiente fórmula,



35 en donde

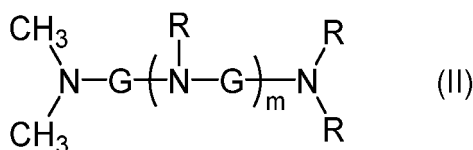
x representa un número entero de 2 a 4,

R representa el resto de un poliepóxido después de la eliminación de x grupos glicidoxi, y n y A presentan los significados ya mencionados.

40 El componente endurecedor comprende adicionalmente al menos un acelerador **B**, que presenta al menos un grupo dimetilamino.

45 Como acelerador **B** son adecuadas en particular bencildimetilamina, α-metilbencildimetilamina, N,N-dietil-N',N'-dimetil-1,3-propanodiamina, 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 los aceleradores de fórmula (II) descritos a continuación.

Un acelerador **B** especialmente preferente es un acelerador **B** de fórmula (II),



50

en donde

m representa 0 o 1 o 2 o 3 o 4,

55 G representa en cada caso un resto hidrocarburo divalente con 2 a 8 átomos de C, estando separados los unos

de los otros todos los átomos de nitrógeno en cada caso por una cadena de al menos dos átomos de C, y R representa en cada caso un resto hidrógeno o un resto metilo.

5 Un acelerador **B** de fórmula (II) posibilita adhesivos de resina epoxídica con buena procesabilidad, que son especialmente insensibles a alteraciones de endurecimiento en frío.

Preferentemente, m representa 0 o 1 o 2, en particular representa 1. Un acelerador de este tipo posibilita adhesivos de resina epoxídica de buena procesabilidad con un olor especialmente bajo.

Preferentemente, G presenta de 2 a 6 átomos de C.

10 Preferentemente, G representa 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,3-pentileno, 2-metil-1,5-pentileno o 1,6-hexileno.

De manera especialmente preferente, G representa 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,6-hexileno, en particular representa 1,3-propileno.

15 Preferentemente, al menos un resto R representa un resto hidrógeno. Un acelerador de este tipo se incorpora en la red de polímero durante el endurecimiento, lo cual evita una migración del adhesivo endurecido y, por lo tanto, resulta ventajoso desde el punto de vista ecológico y toxicológico.

De manera especialmente preferente, todos los restos R representan un resto hidrógeno. Un acelerador de este tipo posibilita adhesivos de resina epoxídica especialmente fáciles de procesar con alta elasticidad.

20 Lo más preferentemente, m representa 1, G representa 1,3-propileno y todos los R representan en cada caso un resto hidrógeno. Este acelerador se incorpora rápida y completamente en el polímero de resina epoxídica endurecido durante el endurecimiento y posibilita adhesivos de muy bajo olor con una procesabilidad especialmente buena, muy alta resistencia a la compresión, apenas alteraciones de endurecimiento en frío y muy alta resistencia adhesiva a la tracción entre hormigón y acero.

25 Aceleradores **B** adecuados de fórmula (II) son en particular N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriamina, N,N,N',N',N"-pentametil-N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetil-1,6-hexandiamina, 2-(2-(dimetilamino)etilamino)etilamina, 2-(3-(dimetilamino)propilamino)etilamina, 3-(2-(dimetilamino)etilamino)propilamina, 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina (DMAPAPA), bis(2-(N,N-dimetilamino)etil)amina o bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina.

30 Resulta especialmente preferente N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina (DMAPAPA) o bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina. Estos aceleradores están fácilmente disponibles, tienen bajo olor y posibilitan una alta resistencia a la compresión, altas fuerzas de adherencia y apenas alteraciones de endurecimiento en frío.

40 Lo más preferentemente como acelerador **B** es 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina (DMAPAPA). La DMAPAPA tiene poco olor, es toxicológicamente inocua, fácilmente disponible comercialmente y diluye el producto de adición **AD** de manera especialmente eficiente. Se incorpora rápida y completamente en el polímero de resina epoxídica endurecido durante el endurecimiento y posibilita adhesivos de muy bajo olor con una procesabilidad especialmente buena, muy alta resistencia a la compresión, apenas alteraciones de endurecimiento en frío y muy alta resistencia adhesiva a la tracción entre hormigón y acero.

45 Preferentemente, el acelerador **B** no está presente durante la preparación del producto de adición **AD**.

50 El componente endurecedor puede contener, adicionalmente al producto de adición **AD** y al acelerador **B**, poliaminas adicionales. Como amina adicional son adecuadas poliaminas que presentan en promedio al menos dos, en particular al menos tres, hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido por molécula, en particular las siguientes aminas:

- diaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, en particular 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2(4),4-trimetilhexametildiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, DETA, TETA, TEPA, PEHA, HEHA, DPTA, N3-amina, N4-amina, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina o N,N'-bis(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina; bis(6-aminohekil)amina (BHMT), 1,2-, 1,3- o 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, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA), 2- o 4-metil-1,3-diaminociclohexano o mezclas de los mismos, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis(aminometil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano, 1,3-bis(aminometil)benceno (MXDA), 1,4-

- bis(aminometil)benceno, 2,5-bis(aminometil)furano o 2,5-bis(aminometil)tetrahidrofurano;
- triaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas, en particular 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3,5-tris(aminometil)benceno, 1,3,5-tris(aminometil)ciclohexano, tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, tris(3-aminopropil)amina o N,N-bis(2-aminoetil)-N(5-amino-3-azapentil)amina;
 - 5 - di- o triaminas primarias alifáticas que contienen grupos éter, en particular 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 u oligómeros superiores de estas diaminas, bis(3-aminopropil)politetrahidrofuranos u otras politetrahidrofurandiaminas, diaminas que contienen grupos éter cicloalifáticas de la propoxilación y posterior aminación de 1,4-dimetilolciclohexano, disponibles en particular
 - 10 como Jeffamine® RFD-270 (de la empresa Huntsman), o polioxialquilendi- o -triaminas, que representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilendi- o -trioles y pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Jeffamine® (de la empresa Huntsman), con el nombre comercial Polyetheramine (de la empresa BASF) o con el nombre comercial PC Amine® (de la empresa Nitroil). En particular, polioxialquilendi- o -triaminas adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-205, Jeffamine® EDR-104,
 - 15 Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176, Jeffamine® T-403, o aminas correspondientes de las empresas BASF o Nitroil;
 - poliaminas con uno o dos grupos amino secundarios, en particular productos de la alquilación reductora de poliaminas alifáticas primarias con aldehídos o cetonas, en particular N-bencil-1,3-bis(aminometil)benceno, N,N'-dibencil-1,3-bis(aminometil)benceno, N-bencil-1,2-propanodiamina, N-bencil-1,2-etanodiamina, o poliaminas
 - 20 parcialmente estirenadas tales como, por ejemplo, MXDA estirenado (disponible como Gaskamine® 240 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical);
 - poliaminas que presentan grupos amino terciarios con grupos amino alifáticos primarios, que están libres de grupos dimetilamino, tales como en particular N,N-dietildi(1,3-propil)triamina (DEAPA), N,N-dietildi(1,2-etil)triamina, 1-(N,N-dietilamino)-4-aminopentano, N-aminoetilpiperazina, N-aminopropilpiperazina, N,N'-bis(aminopropil)piperazina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, N,N-bis(3-aminopropil)etilamina, N,N-bis(3-aminopropil)propilamina, N,N-bis(3-aminopropil)ciclohexilamina, N,N-bis(3-aminopropil)-2-etilhexilamina o
 - 25 productos de la doble cianoetilación y posterior reducción de aminas grasas, que están derivadas de ácidos grasos naturales, en particular N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina o N,N-bis(3-aminopropil)alquilamina de sebo, disponibles como Triameen® Y12D o Triameen® YT (de la empresa Akzo Nobel).

30 Preferentemente, estas poliaminas adicionales no son componente del producto de adición **AD**, es decir, no estaban presentes durante la preparación del producto de adición **AD** y no contienen ningún porcentaje aducido a unidades estructurales de poliepóxido.

35 Como poliamina adicional resulta preferente una polioxialquilendiamina o -triamina tal como en particular Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 o Jeffamine® T-403 (de la empresa Huntsman), Con ello, se puede aumentar la elasticidad del adhesivo después del endurecimiento.

40 Adicionalmente, el componente endurecedor puede contener compuestos reactivos adicionales frente a epóxidos, en particular los siguientes:

- monoaminas primarias tales como en particular hexilamina, bencilamina o furfurilamina;
- poliaminas aromáticas, tales como en particular m- y p-fenilendiamina, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA), 2,4'- y/o 2,6-toluilendiamina, mezclas de 3,5-dimetiltio-2,4'- y -2,6-toluilendiamina (disponibles como Ethacure® 300 de la empresa Albermarle), mezclas de 3,5-dietil-2,4'- y -2,6-toluilendiamina (DETDA), 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DEA), 3,3',5,5'-tetraetil-2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (M-CDEA), 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-MIPA), 3,3',5,5'-tetrakisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (M-DIPA), 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 4-amino-N-(4-aminofenil)bencenosulfonamida, ácido 5,5'-metilendiantranílico, dimetil-(5,5'-metilendiantranilato), 1,3-propileno-
- 45 bis(4-aminobenzoato), 1,4-butileno-bis(4-aminobenzoato), poli(óxido de tetrametileno)-bis(4-aminobenzoato) (disponible como Versalink® de la empresa Air Products), 1,2-bis(2-aminofeniltio)etano, 2-metilpropil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato) o *terc.*-butil-(4-cloro-3,5-diaminobenzoato);
- productos de adición de poliaminas adicionales con epóxidos o resinas epoxídicas, en particular productos de adición de las aminas anteriormente mencionadas con dipropilenglicol- o polipropilenglicol diglicidiléteres, o
- 50 productos de adición de MXDA y/o IPDA con diepóxidos tales como en particular diglicidil éteres de bisfenol A y/o de bisfenol F, o productos de adición de MPMD o 1,2-propilendiamina con monoepóxidos tales como en particular cresil glicidil éter en una relación molar de aproximadamente 1:1, o productos de reacción de aminas y epiclorhidrina, en particular aquel de 1,3-bis(aminometil)benceno, comercialmente disponible como Gaskamine® 328 (de la empresa Mitsubishi Gas Chemical).
- 55 - poliamidoaminas, en particular productos de reacción de un ácido carboxílico mono- o polivalente, o sus ésteres o anhídridos, en particular de un ácido graso dímero, con una poliamina alifática, cicloalifática o aromática utilizada en exceso estequiométrico, en particular una polialquilenammina tal como, por ejemplo, DETA o TETA, en particular las poliamidoaminas comercialmente disponibles Versamid® 100, 125, 140 o 150 (de la empresa Cognis), Aradur® 223, 250 u 848 (de la empresa Huntsman), Euretek® 3607 o 530 (de la empresa Huntsman) o Beckpox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 o EH 663 (de la empresa Cytec); o
- 60 - bases de Mannich obtenidas a partir de la reacción de fenoles con aldehídos, en particular formaldehído, y
- 65

- aminas alifáticas o cicloalifáticas, en particular fenalcaminas, es decir, bases de Mannich de cardanol (alqu(en)ilfenoles y -resorcinoles de cadena larga obtenidos por tratamiento térmico de extractos de aceite de cáscara de anacardo, que contiene como componente principal 3-(pentadeca-8,11,14-trienil)fenol), en particular los tipos comerciales Cardolite® NX-5607 o NX-5608 (de la empresa Cardolite), o Aradur® 3440, 3441, 3442 o 3460 (de la empresa Huntsman), o Beckopox® EH 614, EH 621, EH 624, EH 628 o EH 629 (de la empresa Cytec);
- polímeros de polisulfuro terminados en mercaptano líquidos, conocidos con el nombre comercial Thiokol® (de la empresa Morton Thiokol; por ejemplo, disponible de la empresa SPI Supplies, o de la empresa Toray Fine Chemicals), en particular los tipos LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 o LP-2; así como además conocidos con el nombre comercial Thioplast® (de la empresa Akzo Nobel), en particular los tipos G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 o G 4;
 - derivados de polioxialquileno terminados en mercaptano, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de polioxialquilendi- o -trioles o bien con epiclorhidrina o con un óxido de alquileno, seguido de hidrogenosulfuro de sodio, comercialmente disponible, por ejemplo, como Gabepro® GPM-800 (de la empresa Gabriel Performance Products) o con el nombre comercial Capcure® (de la empresa Cognis), en particular los tipos WR-8, LOF o 3-800;
 - poliésteres de ácidos tiocarboxílicos, por ejemplo, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano o di-(3-mercaptopropionato) de glicol, o productos de esterificación de polioxialquilendioles o -trioles, trimetilolpropano etoxilado o dioles de poliéster con ácidos tiocarboxílicos tales como ácido tioglicólico o ácido 2- o 3- mercaptopropiónico; o
 - otros compuestos que presentan grupos mercapto, tales como en particular 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2,2'-(etilendioxi)-dietanotiol (trietilenglicol-dimercapto) o etanoditiol.
- Preferentemente, el componente endurecedor presenta un contenido de producto de adición **AD** en el intervalo del 20 al 80 % en peso, en particular del 30 al 80 % en peso, con respecto a los compuestos reactivos con grupos epóxido contenidos en el componente endurecedor.
- Preferentemente, el componente endurecedor presenta un contenido de acelerador **B** en el intervalo del 5 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 65 % en peso, en particular del 15 al 60 % en peso, con respecto a los compuestos reactivos con grupos epóxido contenidos en el componente endurecedor.
- De manera especialmente preferente, el componente endurecedor presenta un contenido de DMAPAPA en el intervalo del 10 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 60 % en peso, con respecto a los compuestos reactivos con grupos epóxido contenidos en el componente endurecedor. Un alto contenido de DMAPAPA posibilita altas resistencias a la compresión, estando reducidas las temperaturas de transición vítrea alcanzadas en el caso de contenidos por encima de aproximadamente el 70 % en peso.
- Un componente endurecedor especialmente preferente contiene
- del 30 al 80 % en peso de producto de adición **AD**,
 - del 15 al 60 % en peso de DMAPAPA, y
 - del 0 al 40 % en peso de poliaminas adicionales,
- con respecto a los compuestos reactivos con grupos epóxido contenidos en el componente endurecedor. Como poliamina adicional es adecuada en particular una polioxialquilendiamina o -triamina.
- El componente endurecedor está preferentemente en su mayor parte libre de aminas con un peso molecular por debajo de 120 g/mol. Preferentemente, contiene menos del 2 % en peso, en particular menos del 1 % en peso, de aminas con un peso molecular por debajo de 120 g/mol, Así, tiene especialmente poco olor.
- El componente endurecedor puede contener al menos un acelerador. Como acelerador son adecuadas sustancias que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, en particular ácidos o compuestos hidrolizables para formar 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-dodecilbencenosulfónico, éster de ácido sulfónico, otros ácidos orgánicos o inorgánicos tales como en particular ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido anteriormente mencionados; aminas terciarias tales como, en particular, los aceleradores **B** ya mencionados, o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, trietanolamina, imidazoles tales como en particular N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, sales de aminas terciarias de este tipo, sales de amonio cuaternario, tales como en particular cloruro de benciltrimetilamonio, amidinas tales como en particular 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, guanidinas tales como en particular 1,1,3,3-tetrametilguanidina, fenoles, en particular bisfenoles, resinas fenólicas o bases de Mannich tales como en particular las ya mencionadas como acelerador **B** 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 trifeniolfosfitos, o compuestos que presentan grupos mercapto. Como acelerador resultan preferentes ácidos, aminas terciarias o bases de Mannich. Lo más preferente es ácido salicílico o 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol o 2,4,6-tris(N,N-dimetil-4-amino-2-azabutil)fenol o una combinación de

los mismos.

Preferentemente, un componente endurecedor, que contiene DMAPAPA como acelerador **B**, no contiene ningún acelerador adicional. Un adhesivo de este tipo tiene baja viscosidad, posibilita un endurecimiento rápido y alta resistencia y es especialmente inocuo desde el punto de vista toxicológico, puesto que la DMAPAPA se incorpora al polímero de resina epoxídica endurecido durante el endurecimiento.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la preparación del componente endurecedor del adhesivo de resina epoxídica que comprende las etapas

- preparar el producto de adición **AD** por medio de la reacción de al menos un poliepóxido con al menos una amina de fórmula (I) y, dado el caso, aminas adicionales, estando presentes los grupos amino primarios en un exceso estequiométrico en comparación con los grupos epóxido, a una temperatura en el intervalo de 40 a 140 °C, en particular de 50 a 120 °C, hasta que todos los grupos epóxido se han hecho reaccionar,
- mezclar el producto de adición **AD** obtenido con al menos un acelerador **B**, que presenta al menos un grupo dimetilamino,
- añadir, dado el caso, al menos una carga inorgánica y, dado el caso, sustancias adicionales.

Durante la reacción para formar el producto de adición **AD**, la relación entre el número de grupos amino primarios presentes y el número de grupos epóxido presentes se encuentra preferentemente en el intervalo de 3 a 12, de manera especialmente preferente de 4 a 8, en particular de 4 a 6.

A este respecto, los poliepóxidos ya mencionados, aminas de fórmula (I), aceleradores **B** y sustancias adicionales son adecuados o preferentes, tal como se ha descrito anteriormente.

El producto de adición **AD** se puede mezclar directamente después de la preparación con el acelerador **B**, o se puede almacenar en un envase adecuado durante unos días hasta varios meses, antes que se mezcle con el acelerador **B** y se procese para formar el componente endurecedor descrito.

Preferentemente, el producto de adición **AD** presenta, antes de la mezcla con el acelerador **B**, una viscosidad a 25 °C de menos de 100 Pa·s, de manera especialmente preferente de menos de 50 Pa·s, en particular de menos de 30 Pa·s.

El componente de resina del adhesivo de resina epoxídica contiene al menos una resina epoxídica.

Como resina epoxídica son adecuadas resinas epoxídicas industriales habituales. Estas se obtienen de modo conocido, por ejemplo a partir de la oxidación de las olefinas correspondientes o a partir de la reacción de epíclorhidrina con los polioles, polifenoles o aminas correspondientes.

Como resina epoxídica son especialmente adecuadas las denominadas resinas líquidas de poliepóxido, en lo sucesivo denominadas "resina líquida". Estas presentan una temperatura de solidificación por debajo de 25 °C.

Asimismo posibles como resina epoxídica son las denominadas resinas sólidas, que presentan una temperatura de solidificación por encima de 25 °C y se pueden triturar para formar polvos vertibles a 25 °C.

Resinas epoxídicas adecuadas son en particular resinas epoxídicas aromáticas, en particular los productos de glicidilación de:

- bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F, representando A acetona y representando F formaldehído, que sirvieron como eductos para la preparación de estos bisfenoles. En el caso de bisfenol F, también pueden estar presentes isómeros de posición, en particular derivados de 2,4'- o 2,2'-hidroxifenilmetano;
- derivados de dihidroxibenceno tales como resorcinol, hidroquinona o brencatequina;
- bisfenoles o polifenoles adicionales tales como bis(4-hidroxi-3-metilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano (bisfenol C), bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-*terc.*-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B), 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 3,4-bis(4-hidroxifenil)hexano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano (bisfenol Z), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol P), 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD), 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(2-hidroxinaft-1-il)metano, bis(4-hidroxinaft-1-il)metano, 1,5-dihidroxinaftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)éter o bis(4-hidroxifenil)sulfona;
- productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen en condiciones ácidas, tales como fenol-novolacas o cresol-novolacas; también denominadas resinas epoxídicas de novolaca o glicidil éter de novolaca;
- aminas aromáticas, tales como anilina, toluidina, 4-aminofenol, 4,4'-metilendifenildiamina, 4,4'-metilendifenil-di-(N-metil)amina, 4,4'-[1,4-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina-P) o 4,4'-[1,3-fenilen-bis(1-metiletiliden)]bis(anilina) (bis(anilina-M)).

Resinas epoxídicas adecuadas adicionales son poliepóxidos alifáticos o cicloalifáticos, en particular

- glicidil éteres de alcoholes C₂ a C₃₀ di-, tri- o tetrafuncionales saturados o insaturados, ramificados o no

ramificados, cíclicos o de cadena abierta, en particular etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, polipropilenglicoles, dimetilolciclohexano, neopentilglicol, dibromoneopentilglicol, aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrol, sorbitol o glicerol, o glicerol alcoxlado o trimetilolpropano alcoxlado;

- 5 - resinas líquidas de bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F hidrogenado, o productos de glicidilación de bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F hidrogenado;
- derivados de N-glicidilo de amidas o bases nitrogenadas heterocíclicas, tales como cianurato de triglicidilo o isocianurato de triglicidilo, o productos de reacción de epiclorhidrina con hidantoína;
- 10 - resinas epoxídicas de la oxidación de olefinas, tales como en particular vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrieno, isopreno, 1,5-hexadieno, butadieno, polibutadieno o divinilbenceno.

Como resina epoxídica resulta preferente una resina líquida a base de un bisfenol, en particular un diglicidil éter de bisfenol A, bisfenol F o bisfenol A/F, como los que están disponibles comercialmente, por ejemplo, de las empresas Dow, Olin, Huntsman o Momentive. Estas resinas líquidas presentan una viscosidad baja para resinas epoxídicas y, en el estado endurecido, buenas propiedades como recubrimiento. Pueden contener porcentajes de resina sólida de bisfenol A o glicidil éter de novolaca.

20 El componente de resina puede contener un diluyente reactivo, en particular un diluyente reactivo que presenta al menos un grupo epóxido. Como diluyente reactivo son adecuados en particular los glicidil éteres de fenoles o alcoholes alifáticos o cicloalifáticos mono- o polivalentes, tal como en particular los poliglicidil éteres de di- o polioles ya mencionados, en particular diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol o glicidil éter de glicerol, poliglicerol o trimetilolpropano, o fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, guayacol glicidil éter, 4-metoxifenil glicidil éter, p-n-butilfenil glicidil éter, p-*terc.*-butilfenil glicidil éter, 4-nonilfenil glicidil éter, 4-dodecilfenil glicidil éter, cardanol glicidil éter, bencil glicidil éter, alil glicidil éter, butil glicidil éter, hexil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, o glicidil éter de alcoholes naturales tales como en particular alquil C₈ a C₁₀-glicidil éter o alquil C₁₂ a C₁₄-glicidil éter.

25 Preferentemente, el componente de resina contiene al menos un diluyente reactivo, en particular un diglicidil éter. Un diluyente reactivo de este tipo mejora la procesabilidad sin afectar demasiado a la estabilidad.

30 Preferentemente, el adhesivo de resina epoxídica comprende en conjunto del 50 al 95 % en peso, en particular del 50 al 90 % en peso, de cargas inorgánicas.

En una forma de realización preferente de la invención, el componente de resina contiene del 50 al 90 % en peso de cargas inorgánicas y el componente endurecedor contiene del 50 al 95 % en peso de cargas inorgánicas.

35 En una forma de realización adicional de la invención, el componente de resina y el componente endurecedor están en su mayor parte libres de cargas inorgánicas, estando presentes las cargas inorgánicas como componente de carga separado.

40 Como carga inorgánica es en particular adecuado carbonato de calcio triturado o precipitado, que está recubierto, dado el caso, con ácidos grasos, en particular estearatos, barita (espato pesado), talco, polvo de cuarzo, arena de cuarzo, carburo de silicio, hierro micáceo, dolomita, wollastonita, caolín, mica (silicato de potasio-aluminio), tamiz molecular, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, ácido silícico, cemento, yeso, ceniza volante. Las cargas inorgánicas resultan preferentes cargas de silicato, en particular polvo de cuarzo, arena de cuarzo, carburo de silicio, wollastonita o mica.

45 De manera especialmente preferente, el adhesivo de resina epoxídica contiene polvo de cuarzo y/o arena de cuarzo como carga inorgánica, en particular una combinación de polvo de cuarzo y arena de cuarzo. Un adhesivo de este tipo posibilita resistencias a la compresión especialmente elevadas.

50 Preferentemente, el adhesivo de resina epoxídica comprende en conjunto del 50 al 90 % en peso, en particular del 60 al 85 % en peso, de polvo de cuarzo y/o arena de cuarzo. Adicionalmente, el adhesivo contiene preferentemente al menos una carga inorgánica adicional, en particular un carbonato de calcio precipitado recubierto con ácido graso. Esto puede reducir la sedimentación de la carga de cuarzo en los componentes durante el período de almacenamiento.

55 El adhesivo de resina epoxídica puede contener constituyentes adicionales, pudiendo estar presentes estos como constituyente del componente de resina o del componente endurecedor o como constituyente de ambos componentes. Los constituyentes reactivos frente a grupo epóxido son preferentemente constituyente del componente endurecedor; los constituyentes reactivos frente a grupos amino son preferentemente constituyente del componente de resina.

60 Preferentemente, el adhesivo de resina epoxídica contiene al menos un agente tixotrópico. Como agentes tixotrópicos son adecuados en particular ácidos silícicos pirogénicos. Resultan especialmente adecuados agentes tixotrópicos que acumulan la tixotropía solamente por medio de la mezcla los componentes ("in situ"). Los agentes tixotrópicos *in situ* preferentes son combinaciones de ácidos silícicos pirogénicos con glicoles y/o polietileniminas, estando contenido el ácido silícico pirogénico en el primer componente y estando contenido el glicol o polietilenimina en el segundo componente. Como ácido silícico pirogénico resultan preferentes los tipos (hidrófilos) no modificados.

65

Como glicol resultan preferentes los polietilenglicoles. Como polietilenimina resultan preferentes las polietileniminas con un peso molecular medio en el intervalo de 800 a 2 000 000, en particular de 2000 a 750 000, de manera especialmente preferente de 5000 a 100 000, g/mol, como las ya que están disponibles comercialmente sin diluir o como solución acuosa, por ejemplo, con los nombres comerciales Lupasol® (de la empresa BASF) o Epomin® (de la empresa Nippon Shokubai). Asimismo, son adecuadas las combinaciones de ácidos silícicos pirogénicos con aditivos tales como en particular BYK®-R 605, BYK®-R 607 o BYK®-R 608 (todos de la empresa BYK Additives and Instruments). Resultan especialmente preferentes las combinaciones de ácido silícico pirogénico sin modificar, en particular los tipos Aerosil® 200 (de la empresa Evonik Industries), HDK® N20 (de la empresa Wacker Chemie), CAB-O-SIL® M-5 (de la empresa Cabot) o REOSIL® QS-102 (de la empresa Akpa Kimya), con polietileniminas, en particular los tipos Lupasol® WF, Lupasol® HF (todos de la empresa BASF) o Epomin® SP-200 (de la empresa Nippon Shokubai).

El adhesivo de resina epoxídica puede contener además al menos un diluyente, en particular xileno, 2-metoxietanol, dimetoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-isopropoxietanol, 2-butoxietanol, 2-fenoxietanol, 2-benciloxietanol, alcohol bencílico, etilenglicol, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol dibutil éter, etilenglicol difenil éter, dietilenglicol, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-n-butil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol di-n-butil éter, propilenglicol butil éter, propilenglicol fenil éter, dipropilenglicol, dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol di-n-butil éter, N-metilpirrolidona, difenilmetano, diisopropilnaftaleno, fracciones de petróleo tales como, por ejemplo, los tipos Solvesso® (de la empresa Exxon), alquilfenoles tales como *terc.*-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol y cardanol (de aceite de cáscara de anacardo, que contiene como constituyente principal 3-(8,11,14-pentadecatrienil)fenol, disponible, por ejemplo, como Cardolite NC-700 de la empresa Cardolite Corp., Estados Unidos), fenol estirenado, bisfenoles, resinas de hidrocarburo aromáticas, en particular tipos que contienen grupos fenol, fenol alcoxilado, en particular fenol etoxilado o propoxilado, en particular 2-fenoxietanol, adipatos, sebacatos, ftalatos, benzoatos, ésteres de ácido fosfórico o sulfónico orgánicos o sulfonamidas.

Preferentemente, el adhesivo no contiene o solo contiene un bajo contenido de diluyentes. Preferentemente, contiene como máximo el 10 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 5 % en peso, en particular como máximo el 2 % en peso, de diluyente. En particular, está libre de diluyentes. Un adhesivo de resina epoxídica de este tipo es especialmente resistente a la presión y especialmente bajo en emisiones.

Dado el caso, el adhesivo contiene ingredientes adicionales, en particular seleccionados de las siguientes sustancias auxiliares y aditivos:

- aceleradores, en particular los ya mencionados;
- fibras, en particular fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de metal, fibras de cerámica o fibras de plástico tales como fibras de poliamida o fibras de polietileno;
- pigmentos, en particular dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxido de cromo (III);
- modificadores de la reología, en particular espesantes o agentes antisedimentación;
- mejoradores de la adherencia, en particular organoalcoxilanos;
- estabilizadores frente a la oxidación, calor, luz o radiación UV;
- sustancias ignífugas,
- sustancias tensioactivas, en particular humectantes, agentes de nivelación, agentes de desaireación o antiespumantes; y
- biocidas, tales como, por ejemplo, algicidas o fungicidas.

En el adhesivo de resina epoxídica, la relación del número de hidrógenos de amina reactivos frente a grupos epóxido con respecto al número de grupos epóxido se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,5, en particular de 0,8 a 1,2.

Los componentes del adhesivo de resina epoxídica se almacenan en envases separados los unos de los otros. Un envase adecuado para almacenar el componente de resina o endurecedor es en particular una barrica, un barril, una bolsa, un cubo, un bote, un cartucho o un tubo. Los componentes son almacenables, es decir, que se pueden guardar antes de su uso durante varios meses hasta un año y más tiempo sin que sus respectivas propiedades cambien en una medida relevante para su utilización. Para la aplicación del adhesivo de resina epoxídica se mezclan entre sí el componente de resina y el componente endurecedor y el componente de carga presente dado el caso poco antes de o durante la aplicación. La relación de mezcla entre los componentes se selecciona preferentemente de manera que los grupos reactivos frente a grupos epóxido del componente endurecedor se encuentran en una relación adecuada respecto a los grupos epóxido del componente de resina, tal como se ha descrito anteriormente. En partes en peso, la relación de mezcla entre el componente de resina y el componente endurecedor se encuentra habitualmente en el intervalo de 1:10 a 10:1. en particular de 10:1 a 1:1.

La mezcla de los componentes se realiza por medio de un procedimiento adecuado. El mezclado puede realizarse de manera continua o por lotes. En caso de que el mezclado se realice antes de la aplicación, tiene que prestarse atención a que entre el mezclado de los componentes y la aplicación no transcurra demasiado tiempo, puesto que con ello pueden producirse fallos, por ejemplo, un desarrollo ralentizado o incompleto de la adherencia. El mezclado se realiza en particular a temperatura ambiente, que se encuentra típicamente en el intervalo de aproximadamente 0 a 40 °C, preferentemente de aproximadamente 5 a 30 °C.

Durante el mezclado de los componentes comienza el endurecimiento mediante reacción química. A este respecto, los grupos epóxido reaccionan con los grupos amino que portan hidrógeno de amina y grupos reactivos frente a grupos epóxido adicionales dado el caso presentes con apertura de anillo para formar unidades de aminoalcohol. Grupos epóxido adicionales reaccionan entre sí con polimerización aniónica, en particular catalizada por grupos

5 dimetilamino. Como resultado de estas reacciones, se endurece el adhesivo para formar un material reticulado. El experto sabe que los grupos amino primarios son difuncionales frente a grupos epóxido.

El endurecimiento se realiza en particular a temperatura ambiente. Se extiende normalmente a lo largo de algunas horas a días, hasta que ha concluido en su mayor parte en las condiciones dadas. A este respecto, factores de influencia importantes son la temperatura, la estequiometría y la presencia de aceleradores.

10

Como resultado de la reacción de endurecimiento, se obtiene un adhesivo endurecido.

Por lo tanto, un objeto adicional de la invención es un adhesivo endurecido, obtenido a partir del adhesivo de resina epoxídica descrito después de la mezcla de los componentes y su endurecimiento.

15

Después del mezclado de los componentes, el adhesivo presenta normalmente una consistencia pastosa. Durante la aplicación, el adhesivo recién mezclado se aplica sobre al menos uno de los sustratos que se va a encolar dentro de su tiempo de apertura y los dos sustratos se ensamblan para formar un encolado dentro del tiempo de apertura del adhesivo.

20

A este respecto, el "tiempo de apertura" es el intervalo de tiempo entre la mezcla de los componentes y el momento a partir del cual ya no está garantizada ninguna deformabilidad suficiente del adhesivo y/o ningún desarrollo insuficiente de adherencia a los sustratos.

25

El adhesivo recién mezclado se aplica en particular por medio de pincel, rodillo, espátula, rasqueta, paleta, o desde un tubo, cartucho o dispositivo de dosificación.

30

El adhesivo de resina epoxídica se usa preferentemente a temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C, preferentemente de 5 a 80 °C, en particular de 10 a 50 °C, de manera especialmente preferente a temperatura ambiente a la intemperie, en refugios cubiertos o en edificios, preferentemente en el intervalo de 0 a 40 °C, en particular de 5 a 30 °C.

El adhesivo de resina epoxídica es especialmente adecuado para usos en la industria de la construcción, en particular

35

- para el refuerzo de obras de construcción por medio de láminas de acero o láminas de plásticos de material compuesto reforzados con fibra de carbono (CFK, por sus siglas en alemán),

40

- para construcciones que contienen piezas prefabricadas de hormigón encoladas, en particular puentes o torres de hormigón para, por ejemplo, aerogeneradores, pozos, tuberías o túneles, o para construcciones que contienen piedras naturales encoladas, elementos cerámicos o piezas de fibrocemento, acero, hierro fundido, aluminio, madera o poliéster,

45

- para el anclaje de tacos o barras de acero en taladros,
- para la fijación de, por ejemplo, barandillas, parapetos o marcos de puertas,
- para reparaciones tales como en particular el relleno de bordes, agujeros o juntas en reparaciones de hormigón,
- para el pegado de láminas de cloruro de polivinilo (PVC), poliolefina flexibilizada (Combiflex®), polietileno clorosulfonado modificado por adhesión (Hypalon®) sobre hormigón o acero.

50

Ámbitos de aplicación adicionales se refieren a la unión estructural en la industria de la construcción o de la fabricación, en particular como mortero adhesivo, adhesivo de montaje, adhesivo de refuerzo tal como en particular para el encolado de láminas de CFK o acero sobre hormigón, mampostería o madera, como adhesivo de elementos para, por ejemplo, elementos de puentes, adhesivo de elementos tipo sándwich, adhesivo para elementos de fachada, adhesivo de reforzamiento, adhesivo para carrocería o adhesivo para estructura semimonocoque para palas de rotor de turbinas eólicas.

55

Asimismo, el adhesivo es adecuado para rellenar cavidades tales como grietas, hendiduras o taladros, llenándose o inyectándose el adhesivo en la cavidad y, después del endurecimiento, rellenándola y uniéndola y uniendo o encolando entre sí en unión en arrastre de fuerza los flancos de la cavidad.

60

El adhesivo es especialmente adecuado para aplicaciones en las cuales a bajas temperaturas, en particular en el intervalo de 0 a 10 °C, debería realizarse un rápido desarrollo de estabilidad, tal como, por ejemplo, durante el montaje de puentes u otras construcciones a la intemperie.

65

El adhesivo es muy especialmente adecuado para aplicaciones en las cuales se debería lograr una resistencia a la compresión especialmente alta, en particular como mortero adhesivo para el encolado de elementos de hormigón de alta resistencia el uno encima del otro entre sí para formar construcciones a modo de torre.

Un objeto adicional de la invención es el uso del adhesivo de resina epoxídica descrito en un procedimiento de encolado que comprende las etapas

- mezclar los componentes con un método adecuado y o bien
 - aplicar el adhesivo mezclado sobre al menos uno de los sustratos que se va a encolar,
 - ensamblar los sustratos para formar un encolado dentro del tiempo de apertura del adhesivo,

5
o

- aplicar el adhesivo mezclado en una cavidad o intersticio entre dos sustratos,
- dado el caso, insertar un ancla en la cavidad o intersticio dentro del tiempo de apertura del adhesivo,

10
seguido del endurecimiento del adhesivo.

A este respecto, como "ancla" se designa en particular un hierro de refuerzo, una varilla roscada o un perno. Uno de este tipo se encola o ancla en particular en un muro, pared, techo o en una cimentación de manera que una parte del mismo está encolado en unión en arrastre de fuerza y una parte del mismo sobresale y se puede cargar constructivamente.

15

A este respecto, la aplicación y el endurecimiento del adhesivo se realiza preferentemente a temperatura ambiente, en particular a una temperatura en el intervalo de 0 a 40 °C, en particular de 5 a 30 °C. Esto posibilita un manejo especialmente fácil del adhesivo y resulta ventajoso en particular a la intemperie, en obras de construcción y en naves industriales sin calefacción.

20

La aplicación del adhesivo mezclado se realiza sobre al menos un sustrato, siendo especialmente adecuados los siguientes:

25

- vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, solado de cemento, solado de anhidrita, solado de magnesita, ladrillo, teja, yeso o piedra natural tal como granito o mármol;
- metales o aleaciones tales como aluminio, hierro, acero o metales no ferrosos, o metales de superficie mejorada o aleaciones tales como metales galvanizados o cromados;
- madera, con resinas, por ejemplo, resinas fenólicas, de melamina o epoxídicas, materias derivadas de la madera aglomeradas u otros denominados materiales compuestos poliméricos;
- plásticos, en particular PVC duro o blando, ABS, policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster, PMMA, resinas epoxídicas, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM o EPDM, pudiendo estar tratados en superficie los plásticos, dado el caso, por medio de plasma, corona o llama;
- plásticos reforzados con fibras, tales como plásticos de material compuesto reforzados con fibra de carbono (CFK), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFK) o compuestos de moldeo de láminas (SMC, por sus siglas en inglés);
- sustratos recubiertos, tales como metales o aleaciones con recubrimiento de polvo;
- pinturas o lacas.

40

Los sustratos se pueden tratar previamente en caso necesario antes de la aplicación del adhesivo. Los tratamientos previos de este tipo comprenden en particular procedimientos de purificación físicos y/o químicos, por ejemplo, pulido, tratamiento con chorro de arena, perdigonado con bolas, cepillado y/o eliminación por soplado, así como además tratamiento con limpiadores o disolventes o la aplicación de un agente adherente, de una solución de agente adherente o de una imprimación.

45

Los sustratos minerales porosos están pretratados preferentemente de manera que está presente una superficie de poro abierto, en su mayor parte libre de polvo, sin capa de cemento.

A partir del uso del adhesivo se produce un artículo encolado. A este respecto, se trata en particular de una casa, un baño, una cocina, una escalera, un tejado, un balcón, una terraza, una plataforma de aparcamiento, un puente, un pozo, una tubería, un túnel, un elemento de tipo sándwich de una estructura de construcción ligera, un panel solar tal como módulos fotovoltaicos o de energía solar térmica, una fachada, un aparato doméstico, una pala de rotor de una turbina eólica, una torre de hormigón, un automóvil, un autobús, un camión, un vehículo ferroviario, un barco, un avión, un helicóptero, o una pieza adosada de los mismos.

55

De manera especialmente preferente, el adhesivo de resina epoxídica se usa para la producción de una unión adhesiva con una resistencia a la compresión de al menos 120 MPa, preferentemente al menos 125 MPa, determinado según la norma ASTM D695 en probetas endurecidas durante 7 días a temperatura ambiente a una velocidad de ensayo de 1,3 mm/min, tal como se describe en los siguientes ejemplos.

60

Preferentemente, esta unión adhesiva es componente de una torre de hormigón de un aerogenerador.

Ejemplos

65 A continuación están expuestos ejemplos de realización que explicarán con más detalle la invención descrita. Evidentemente, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

"AHEW" representa el peso equivalente de hidrógeno de amina.

"EEW" representa el peso equivalente de epóxido.

Como "clima normalizado" se designa una temperatura de 23 ± 1 °C y una humedad ambiental relativa del 50 ± 5 %.

"CN" representa "clima normalizado".

5

La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de cono-placa termostatzado Rheotec RC30 (diámetro de cono 50 mm, ángulo de cono 1°, distancia punta de cono-placa 0,05 mm) a una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1} .

Sustancias comerciales usadas:

10

BA-DGE: diglicidil éter de bisfenol A, EEW aprox. 190 g/eq (Araldite® GY 250, de la empresa Huntsman).

15

BuD-DGE: diglicidil éter de 1,4-butanodiol, EEW aprox. 122 g/eq (Araldite® DY-D, de la empresa Huntsman).

D.E.N.® 431: resina epoxídica de novolaca (glicidil éter fenólico de novolaca), EEW aprox. 175 g/eq, funcionalidad 2,8 (de la empresa Olin).

20

D.E.N.® 438: resina epoxídica de novolaca (glicidil éter fenólico de novolaca), EEW aprox. 180 g/eq, funcionalidad 3,6 (de la empresa Olin).

Solvesso: disolvente a base de hidrocarburos aromáticos (Solvesso® 150 ND, de la empresa ExxonMobil).

25

BHMT-(50-78%): grado técnico de bis(6-aminohehil)amina con una pureza en el intervalo del 50 al 78 % en peso, AHEW aprox.

30

TETA: 48 g/eq (Dytek® BHMT Amine (50-78 %), de la empresa Invista) trietilentetramina (TETA), AHEW aprox. 27 g/eq (técnico, de la empresa Huntsman).

TEPA: tetraetilenpentamina (TEPA), AHEW aprox. 30 g/eq (técnico, de la empresa Huntsman).

35

PEHA: pentaetilenhexamina, AHEW aprox. 34 g/eq (técnico, de la empresa Delamine).

Etilenamina E-100: mezcla que contiene TEPA, PEHA, HEHA y porcentajes de mayor peso molecular, AHEW aprox. 37 g/eq (de la empresa Huntsman).

40

DMAPAPA: 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina, AHEW 53 g/eq (DMAPAPA, de la empresa Arkema).

DMAPA: 3-(N,N-dimetilamino)propilamina, AHEW 51 g/eq (DMAPA, de la empresa Huntsman).

45

PM-DETA: N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriammina, (Lupragen® N 301, de la empresa BASF).

BisDMAPA: bis(3-(N,N-dimetilamino)propil)amina, AHEW 187,3 g/eq (3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina, de la empresa Sigma-Aldrich).

50

Acc. 2950: mezcla técnica que contiene 2,4,6-tris(N,N-dimetil-4-amino-2-azabutil)fenol, AHEW aprox. 75 g/eq (acelerador 2950, de la empresa Huntsman).

K 54: 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (Ancamine® K 54, de la empresa Air Products).

55

D-230: polioxipropilendiamina, peso molecular medio aprox. 230 g/mol, AHEW aprox. 60 g/eq (Jeffamine® D-230, de la empresa Huntsman).

MXDA: 1,3-bis(aminometil)benceno, AHEW 34 g/eq (de la empresa Mitsubishi Gas Chemical).

60

Polvo de cuarzo: tamaño de grano de 0 a 75 µm

Arena de cuarzo: tamaño de grano de 0,1 a 0,3 mm

Preparación de productos de adición AD:

65

Producto de adición A1:

5 Se dispusieron 77,5 g de BHMT-(50-78 %) bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 22,5 g de D.E.N.® 438 precalentado a 100 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 80 y 100 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido de color oscuro con una viscosidad a 25 °C de 19,8 Pa·s y un AHEW teórico de 67,1 g/eq.

Producto de adición A2:

10 Se dispusieron 75,0 g de BHMT-(50-78 %) bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 25,0 g de D.E.N.® 431 precalentado a 60 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 80 y 100 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido de color oscuro con una viscosidad a 25 °C de 11,7 Pa·s y un AHEW teórico de 70,4 g/eq.

15 **Producto de adición A3:**

20 Se dispusieron 70,0 g de TETA bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 60 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 30,0 g de D.E.N.® 431 precalentado a 60 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 60 y 90 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 70 y 90 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 2,7 Pa·s y un AHEW teórico de 41,3 g/eq.

Producto de adición A4:

25 Se dispusieron 69,4 g de TETA bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 30,6 g de D.E.N.® 438 precalentado a 100 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 70 y 90 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 6,9 Pa·s y un AHEW teórico de 41,7 g/eq.

30

Producto de adición A5:

35 Se dispusieron 75,0 g de TEPA bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 25,0 g de D.E.N.® 438 precalentado a 100 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 80 y 100 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 9,0 Pa·s y un AHEW teórico de 42,4 g/eq.

Producto de adición A6:

40 Se dispusieron 79,0 g de PEHA bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 21,0 g de D.E.N.® 438 precalentado a 100 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 80 y 100 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 16,5 Pa·s y un AHEW teórico de 45,3 g/eq.

45

Producto de adición A7:

50 Se dispusieron 80,5 g de etilamina E-100 bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 19,5 g de D.E.N.® 438 precalentado a 100 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 80 y 100 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 80 y 100 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 22,5 Pa·s y un AHEW teórico de 48,4 g/eq.

55 **Producto de adición A8:**

60 Se dispusieron 77,8 g de TETA bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 60 °C. Con agitación, se añadieron lentamente 22,2 g de BA-DGE precalentado a 60 °C, habiéndose mantenido la temperatura de la mezcla de reacción entre 60 y 90 °C por enfriamiento. Después, la mezcla de reacción se dejó entre 70 y 90 °C durante 1 hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido claro amarillento con una viscosidad a 25 °C de 0,4 Pa·s y un AHEW teórico de 33,7 g/eq.

Preparación de adhesivos de resina epoxídica:

65 **Ejemplos 1 a 22**

Para cada ejemplo se preparó un componente de resina (**comp. de resina**) al mezclarse los ingredientes del componente de resina especificados en las tablas 1 a 3 en las cantidades especificadas (en partes en peso) por medio de una mezcladora centrífuga (SpeedMixer™ DAC 150, empresa FlackTek Inc.) y se almacenó con exclusión de humedad.

5 Además, para cada ejemplo se preparó un componente endurecedor (**comp. endurecedor**) al mezclarse los productos de adición especificados en las tablas 1 a 3 y los ingredientes adicionales del componente endurecedor en las cantidades especificadas (en partes en peso) por medio de la mezcladora centrífuga y se almacenó con exclusión de humedad. A este respecto, primero se mezclaron todos los ingredientes sin el polvo de cuarzo y la
10 arena de cuarzo, se determinó la viscosidad por esta mezcla, y a continuación se añadieron polvo de cuarzo y arena de cuarzo y se mezclaron.

Para cada ejemplo, el componente de resina y el componente endurecedor se procesaron luego por medio de la mezcladora centrífuga para formar una pasta homogénea y esta se examinó de inmediato de la siguiente manera:

15 La **resistencia a la compresión (2d CN; 7d CN)** se determinó al haberse aplicado el adhesivo mezclado en un molde de silicona en el clima normalizado para formar paralelepípedos de las dimensiones 12,7 x 12,7 x 25,4 mm y haberlos endurecido en el clima normalizado. Después de 2 y 7 días, en cada caso varios de estos paralelepípedos se sacaron del molde y se comprimieron según la norma ASTM D695 a una velocidad de ensayo de 1,3 mm/min hasta que se destruyeron, habiéndose leído el valor de la resistencia a la compresión en cada caso con la fuerza
20 máxima. Se prepararon paralelepípedos adicionales de este tipo al haberse enfriado los componentes a 5 °C antes del mezclado, luego mezclarse, aplicarse para formar paralelepípedos y endurecerse a 5 °C y aproximadamente el 70 % de humedad ambiental relativa. Después de 7 días, algunos de los paralelepípedos se sacaron del molde y se examinaron para determinar la resistencia a la compresión como se describe (7d 5 °C), mientras que paralelepípedos adicionales se almacenaron adicionalmente durante 7 días en el clima normalizado y solamente
25 entonces se sacaron del molde y se examinaron para determinar la resistencia a la compresión como se describe (**7d 5 °C+7d CN**). Una gran discrepancia entre el valor después de 7d 5 °C+7d CN y el valor después de 7d CN es un signo de alteraciones de endurecimiento en frío.

30 Se determinaron las propiedades mecánicas al haberse aplicado el adhesivo mezclado en un molde de silicona en el clima normalizado para formar barras en forma de haltera con un grosor de 10 mm, una longitud de 150 mm, con una longitud de alma de 80 mm y una anchura de alma de 10 mm, y haberse endurecido, haberse sacado estos del molde después de un tiempo de endurecimiento de 7 días y, con ello, haberse medido la **resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura** de acuerdo con la norma EN ISO 527 a una velocidad de tracción de 1 mm/min.

35 Para medir la resistencia a la tracción y al cizallamiento en acero (**LSS** acero, por sus siglas en inglés) se produjeron varias pegaduras, habiéndose aplicado el adhesivo mezclado entre dos chapas de acero desengrasadas con heptano en un espesor de capa de 0,5 mm con una superficie adhesiva superpuesta de 10 x 25 mm. Después de un tiempo de almacenamiento de 7 días en el clima normalizado, se determinó la resistencia a la tracción y al cizallamiento según la norma DIN EN 1465 a una velocidad de tracción de 10 mm/min. Para medir la resistencia a la
40 tracción y al cizallamiento en material compuesto de fibra de carbono (CFK) (**LSS** CFK) se produjeron varias pegaduras, habiéndose aplicado el adhesivo mezclado entre dos láminas de Sika® CarboDur® S512 desengrasadas con heptano en un espesor de capa de 0,5 mm con una superficie adhesiva superpuesta de 10 x 50 mm. Después de un tiempo de almacenamiento de 7 días en CN, se determinó la resistencia a la tracción y al cizallamiento como se describe.

45 Para medir la estabilidad a la tracción adhesiva entre hormigón y acero (**tracción adhesiva**) se produjeron varias pegaduras al haberse aplicado en cada caso unos gramos del adhesivo mezclado sobre una losa de hormigón limpiada con un cepillo de acero y haberse pegado encima un cilindro de acero con un diámetro de 20 mm sobre su base, limpiado con acetona, habiendo ascendido el grosor de la junta adhesiva a 2 mm. Las pegaduras se
50 almacenaron en un clima normalizado. Después de 7 días, se separaron siguiendo el ejemplo de la norma DIN EN 4624 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min hasta que se rompieron con el fin de determinar la resistencia de la pegadura a la fuerza máxima.

El valor de **Tg** (temperatura de transición vítrea) se determinó por medio de DSC en muestras de adhesivo endurecido, que se habían almacenado durante 7 días en un clima normalizado, con un aparato Mettler Toledo DSC 3+ 700 y el programa de medición (1) -10 °C durante 2 min, (2) -10 a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K/min (= 1er ciclo), (3) 200 a -10 °C con una velocidad de enfriamiento de -50 K/min, (4) -10 °C durante 2 min, (5) -10 a 180 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K/min (= 2.º ciclo).

60 Los resultados están especificados en las tablas 1 a 3.

Los ejemplos designados con "(Ref.)" son ejemplos comparativos.

ES 2 840 173 T3

Tabla 1: Composición y propiedades de los ejemplos 1 a 8.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Comp. de resina								
BA-DGE	59,9	59,4	61,2	58,1	58,4	60,1	58,1	59,6
BuD-DGE	11,2	11,2	11,5	10,9	10,9	11,3	10,9	11,2
Solvesso	3,8	3,7	3,8	3,6	3,7	3,7	3,6	3,7
Polvo de cuarzo	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0
Arena de cuarzo	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Comp. de endurecedor								
Producto de adición	A1 17,6	A2 18,0	A2 16,5	A2 20,6	A2 18,9	A2 18,7	A2 20,6	A2 14,7
DMAPAPA	7,5	7,7	-	-	-	-	-	6,3
DMAPA	-	-	4,7	-	-	-	-	-
PM-DETA	-	-	-	4,1	-	-	-	-
BisDMAPA	-	-	-	-	4,9	-	-	-
Acc. 2950	-	-	-	-	-	3,7	-	-
K 54	-	-	-	-	-	-	4,1	-
TETA	-	-	2,4	2,7	3,2	2,5	2,7	-
D-230	-	-	-	-	-	-	-	4,5
Polvo de cuarzo	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Arena de cuarzo	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Viscosidad¹ (25 °C) [Pa·s]	0,57	0,68	n.d.	n.d.	n.d.	3,11	1,88	n.d.
Resistencia a la compresión								
[MPa] (2d CN)	131	131	123	124	129	126	133	131
(7d CN)	138	137	132	132	138	131	133	132
(7d 5 °C)	115	109	105	103	114	86	84	89
(7d 5 °C+7d CN)	133	131	131	128	126	98	99	125
Resist. a la tracción [MPa]	34	33	30	31	29	29	29	23
Alargamiento de rotura	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,3 %
LSS acero [MPa]	10,1	9,2	8,4	9,0	7,3	6,8	6,5	10,1
LSS CFK [MPa]	10,6	14,0	13,1	15,6	12,4	n.d.	n.d.	n.d.
Tracción adhesiva [MPa]	24,1	23,1	13,2	9,2	16,8	n.d.	n.d.	n.d.
Tg 1er/2.º ciclo [°C]	58 / 73	59 / 68	60 / 66	59 / 63	61 / 62	60 / 92	59 / 92	n.d.

"Resist. a la tracción" representa "resistencia a la tracción", "n.d." representa "no determinado".

¹ Viscosidad del componente endurecedor sin polvo de cuarzo ni arena de cuarzo

Tabla 2: Composición y propiedades de los ejemplos 9 a 16.

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
Comp. de resina								
BA-DGE	64,2	65,0	64,3	63,9	63,1	64,2	63,6	63,0
BuD-DGE	12,1	12,2	12,1	12,0	11,8	12,1	11,9	11,8
Solvesso	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9
Polvo de cuarzo	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0
Arena de cuarzo	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Comp. de endurecedor								
Producto de adición	A3 11,8	A4 16,0	A4 12,7	A4 10,0	A4 5,3	A5 12,8	A6 13,3	A7 13,8
DMAPAPA	7,9	2,8	6,9	10,1	15,8	6,9	7,2	7,5
Polvo de cuarzo	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Comp. de endurecedor								
Arena de cuarzo	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Viscosidad¹ (25 °C) [Pa·s]	0,48	1,99	0,36	0,15	0,02	0,39	0,44	0,57
Resistencia a la compresión								
[MPa] (2d CN)	135	120	131	133	134	132	133	130
(7d CN)	137	123	134	145	142	133	134	130

(continuación)

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15	16
(7d 5 °C)	110	84	101	107	116	n.d.	n.d.	n.d.
(7d 5 °C+7d CN)	122	109	118	119	125	n.d.	n.d.	n.d.
Resist. a la tracción [MPa]	29	29	24	35	30	36	33	31
Alargamiento de rotura	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
LSS acero [MPa]	10,8	7,5	9,3	8,6	11,2	8,5	8,0	7,5
LSS CFK [MPa]	14,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tracción adhesiva [MPa]	24,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tg 1er/2.º ciclo [°C]	62 / 78	60 / 84	63 / 79	57 / 71	55 / 59	62 / 82	61 / 82	59 / 79

"Resist. a la tracción" representa "resistencia a la tracción", "n.d." representa "no determinado".

¹ Viscosidad del componente endurecedor sin polvo de cuarzo ni arena de cuarzo

Tabla 3: Composición y propiedades de los ejemplos 17 a 21.

Ejemplo	17	18 (Ref.)	19 (Ref.)	20 (Ref.)	21 (Ref.)
Comp. de resina					
BA-DGE	65,1	61,3	66,0	60,2	61,4
BuD-DGE	12,2	11,5	12,4	11,3	11,5
Solvesso	4,1	3,8	4,1	3,8	3,8
Polvo de cuarzo	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0
Arena de cuarzo	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Comp. de endurecedor					
Producto de adición	A8 12,1	A2 19,9	A3 15,8	A2 18,5	A1 18,6
DMAPAPA	5,6	-	-	-	-
TETA	-	3,5	1,7	-	-
AEP	-	-	-	6,2	-
MXDA	-	-	-	-	4,7
Polvo de cuarzo	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Arena de cuarzo	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Viscosidad¹ (25 °C) [Pa·s]	0,13	2,44	2,76	1,51	1,61
Resistencia a la compresión					
[MPa] (2d CN)	126	102	109	108	103
(7d CN)	133	113	114	114	111
(7d 5 °C)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(7d 5 °C+7d CN)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia a la compresión					
Resist. a la tracción [MPa]	30	31	21	26	21
Alargamiento de rotura	0,2 %	0,2 %	0,1 %	0,2 %	0,1 %
LSS acero [MPa]	9,5	4,9	4,0	8,5	6,1
Tg 1er/2.º ciclo [°C]	56 / 87	51 / 66	55 / 92	n.d.	n.d.

"Resist. a la tracción" representa "resistencia a la tracción", "n.d." representa "no determinado".

¹ Viscosidad del componente endurecedor sin polvo de cuarzo ni arena de cuarzo

9. Adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el componente endurecedor presenta un contenido de 3-(3-(dimetilamino)propilamino)propilamina en el intervalo del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 60 % en peso, con respecto a los compuestos reactivos con grupos epóxido contenidos en el componente endurecedor.
- 5
10. Adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** como carga inorgánica está contenido polvo de cuarzo y/o arena de cuarzo.
- 10
11. Adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** comprende del 50 al 90 % en peso de polvo de cuarzo y/o arena de cuarzo.
12. Adhesivo endurecido obtenido a partir del adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 después de la mezcla de los componentes y su endurecimiento.
- 15
13. Uso del adhesivo de resina epoxídica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en un procedimiento para el encolado que comprende las etapas
- 20
- mezclar los componentes con un método adecuado y o bien
 - aplicar el adhesivo mezclado sobre al menos uno de los sustratos que se va a encolar,
 - ensamblar los sustratos para formar un encolado dentro del tiempo de apertura del adhesivo,
- o
- 25
- aplicar el adhesivo mezclado en una cavidad o intersticio entre dos sustratos,
 - dado el caso, insertar un ancla en la cavidad o intersticio dentro del tiempo de apertura del adhesivo,
- seguido del endurecimiento del adhesivo.
- 30
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 para producir una unión adhesiva con una resistencia a la compresión de al menos 120 MPa, preferentemente al menos 125 MPa, determinado según la norma ASTM D695 en probetas endurecidas durante 7 días a temperatura ambiente a una velocidad de ensayo de 1,3 mm/min, tal como se describe en los ejemplos.