



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 906**

51 Int. Cl.:
C09J 4/00 (2006.01)
C08F 222/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05813561 .7**
96 Fecha de presentación : **10.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1951831**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Materiales de revestimiento, sellado hermético y adhesivos con partículas de vidrio como material de relleno.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.04.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Loth, Helmut;**
Friese, Carsten;
Klein, Johann y
Schmidt, Olivier

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 356 906 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

Materiales de revestimiento, sellado hermético y adhesivos con partículas de vidrio como material de relleno.

La presente invención hace referencia a compuestos endurecibles, química o físicamente adecuados como materiales de revestimiento, sellado hermético o adhesivos, que contienen al menos un aglutinante que se elige del grupo compuesto por monómeros, prepolímeros o polímeros reticulables o polimerizables, y al menos un material de relleno.

5 Los materiales adhesivos, impermeabilizantes y de revestimiento contienen, en general además de aglutinantes, pigmentos y disolventes como materiales de relleno. Estos materiales de relleno se emplean con objetivos distintos. Por ejemplo, la viscosidad de las composiciones se puede ajustar según el tipo y la cantidad de materiales de relleno empleados. Muchas veces la fluidez se puede ver afectada por los materiales de relleno, es decir, éstos actúan como medios que controlan la reología. Tras el endurecimiento de los materiales adhesivos,
10 impermeabilizantes y de revestimiento, los materiales de relleno influyen en las propiedades físicas y químicas del producto final endurecido. Así por ejemplo, la solidez, la elasticidad, la resistencia a la abrasión, el comportamiento al fuego y otras propiedades de las masas poliméricas endurecidas se ven influidas por el tipo y la cantidad de los materiales de relleno que contienen.

15 Un material de relleno importante es el dióxido de silicio finamente dividido. Se emplea, por ejemplo, en los compuestos de caucho de silicona o lacas. Sin embargo, el dióxido de silicio tiene algunos inconvenientes. Por un lado este material es relativamente caro y por otro lado en la práctica en muchos compuestos solamente se emplea en un porcentaje de aproximadamente un 20% en peso. Si se emplean cantidades más grandes la viscosidad del compuesto aumenta tanto que ya no se puede manipular.

20 El cometido de la presente invención consiste en presentar los materiales adhesivos, impermeabilizantes y de revestimiento del tipo mencionado al principio, en los cuales el dióxido de silicio es sustituido al menos parcialmente por otro material de relleno, que es más económico y al mismo tiempo mejora considerablemente las características técnicas de los compuestos. Sorprendentemente se ha descubierto que este cometido se puede resolver de manera que al menos una parte del material de relleno conste de vidrio espumado triturado, que se encontrará en los compuestos en una cantidad determinada y en un tamaño de partícula determinado.

25 El objetivo de la presente invención son pues los materiales adhesivos, impermeabilizantes y de revestimiento del tipo mencionado al principio, que se caracterizan por que su contenido en material de relleno es del 0,2 al 0,7% en peso respecto al peso total de los compuestos y por que al menos una parte del material de relleno se compone de partículas de vidrio con un tamaño de partícula de 100 nm hasta 20 µm, que se han obtenido triturando el vidrio espumado alcalino o neutro. Por lo que el material de relleno consta de un 10 hasta un 100% en peso de las partículas de vidrio mencionadas, preferiblemente de un 50 hasta un 100% en peso, y muy preferiblemente de hasta un 100% en peso.

30 El concepto de vidrio alcalino o neutro se entiende del modo siguiente: Cuando se colocan las partículas de vidrio en agua y se crea una dispersión con un porcentaje del 4% de partículas de vidrio, el pH tiene un valor determinado. Si este pH es 7, se trata de un vidrio neutro, y en el caso de que el valor del pH sea mayor a 7 se obtienen vidrios alcalinos. Un valor de pH neutro se puede conseguir también mezclando vidrio alcalino y vidrio ácido. Dicha mezcla se conoce como vidrio neutro en el sentido de la presente invención.

35 Para crear o fabricar las partículas de vidrio se puede emplear o bien el vidrio reciclado o el vidrio nuevo fabricado expresamente para la fabricación de partículas de vidrio. En este último caso es posible regular o maniobrar con un objetivo determinado las propiedades de las partículas de vidrio en función de la composición del vidrio. Así se pueden añadir al vidrio aditivos que influyan positivamente en las propiedades de las partículas de vidrio como material de relleno.

40 En la solicitud de patente pública alemana DE 102 52 693 A1, se describen las partículas de vidrio que se obtienen triturando el vidrio espumado y su fabricación. Se trata de partículas de vidrio moldeadas regular o irregularmente, en forma de placas y/o tridimensionales. Se fabrican de manera que al menos se añade un agente o medio propulsor bajo la presión del vidrio en estado fundido, a continuación se reduce la presión y después de todo ello se tritura la espuma que se ha formado al reducir la presión y se obtienen las partículas de vidrio.

45 Si en el caso de los compuestos conforme a la invención se sustituye por completo el ácido silícico altamente disperso habitualmente empleado por las partículas de vidrio mencionadas, se puede emplear el polvo de vidrio hasta un contenido de aproximadamente el 70% en peso. Se ha observado sorprendentemente que el polvo de vidrio no conduce a una alteración de la matriz polimérica de los compuestos endurecidos, sino que las propiedades físicas y químicas de los mismos mejoran de múltiples formas.

50 En una configuración preferida de la presente invención se ha modificado químicamente la superficie de las partículas de vidrio. De este modo es posible influir de un modo favorable en las interacciones entre las partículas de vidrio y la matriz polimérica envolvente en el producto endurecido. Por ejemplo, se puede silanizar la superficie.

55 Otras configuraciones preferidas se deducen de las subreivindicaciones.

A continuación se explican con detalle las composiciones preferidas, a las que se han incorporado conforme a la invención las partículas de vidrio que se acaban de mencionar.

Las composiciones pueden contener preferiblemente ésteres de ácido 2-cianoacrilico como monómeros reticulables. En este caso se trata de los llamados adhesivos de cianoacrilato. Son adhesivos de reacción de un solo componente a base de ésteres de ácido 2-cianoacrilico de un solo monómero. Han conquistado el mercado por su endurecimiento rápido externo, que según el sustrato requiere solo pocos segundos. Las propiedades resultantes cumplen muchos de los requisitos exigidos en la práctica industrial. Mediante la adición de partículas de vidrio conforme a la presente invención mejora la viscoelasticidad, la resistencia al despellejado, la resistencia térmica, la resistencia a la cortadura por tracción y la resistencia a la tracción de las sustancias adhesivas de cianoacrilato.

Los ésteres de ácido 2-cianoacrilico adecuadas en sustancias adhesivas de cianoacrilato tienen la fórmula general siguiente



Las sustancias adhesivas de cianoacrilato pueden contener además, ésteres de ácido 2-ciano-pentadiénico así como sufrir la adición de una cantidad eficaz de al menos un alquileno-bis-(2-pentadienoato). Este tipo de adhesivos de cianoacrilato se conocen de la DE 196 40 202-A1. Presentan una resistencia térmica elevada.

Otra configuración preferida de la presente invención viene dada por los compuestos que contienen cianoacrilato. Por ejemplo, en la DE 198 80 965 T1 se han descrito compuestos que tienen un componente de cianoacrilato, un componente de metaloceno y un componente a base de un fotoiniciador.

Los adhesivos de cianoacrilato conforme a la invención pueden contener además de un componente de cianoacrilato un primer componente acelerador o activador, que se elige del grupo compuesto por calixarenos y oxalixarenos, éteres corona que contienen silicio, ciclodextrinas y combinaciones de los mismos y un segundo componente acelerador que se elige del grupo compuesto por los poli (etilenglicol) di (met) acrilatos, los compuestos etoxilados y combinaciones de los mismos. Estos adhesivos se endurecen especialmente rápido. Se han descrito en la patente americana US 6 294 629 B1.

Otra configuración preferida la forman los compuestos adhesivos de un solo componente que incluyen un monómero de cianoacrilato, al menos un medio o agente plastificante y al menos un silano, con la condición de que el átomo de silicio no forme parte del anillo corona del silano. Estos adhesivos son especialmente adecuados para pegar vidrio y se han descrito en la patente europea EP 0 918 832 B1.

Otra configuración preferida de los adhesivos de cianoacrilato conforme a la invención es aquella que contiene un éster como aditivo, de manera que como éster se emplea al menos un éster completo y/o parcial a base de ácidos carboxílicos alifáticos mono o polivalentes con 1-5 átomos de C unidos directamente unos con otros y un alcohol alifático monovalente hasta pentavalente con 1-5 átomos de C unidos directamente unos con otros, y donde el número de átomos de C unidos directamente unos con otros en los otros grupos alifáticos es de 3 como máximo, si un grupo alifático contiene 4 ó 5 átomos de C. Estos adhesivos se caracterizan por un contenido polimérico del 1-60% respecto al adhesivo. Se han descrito en la solicitud de patente DE 197 52 893 A1. Presentan una buena estabilidad al almacenamiento, resistencias útiles y una velocidad de secado prácticamente inalterada.

Otro ejemplo de un adhesivo conforme a la invención es un adhesivo de cianoacrilato fluorescente, que contiene una sal de pirilio. Este tipo de adhesivos son adecuados para pegar materiales similares o distintos de metal, elastómeros y plásticos, en particular para pegar piezas transparentes de poliestireno, polimetilmetacrilato y policarbonato. Se describen en la solicitud de patente DE 196 44 332 A1.

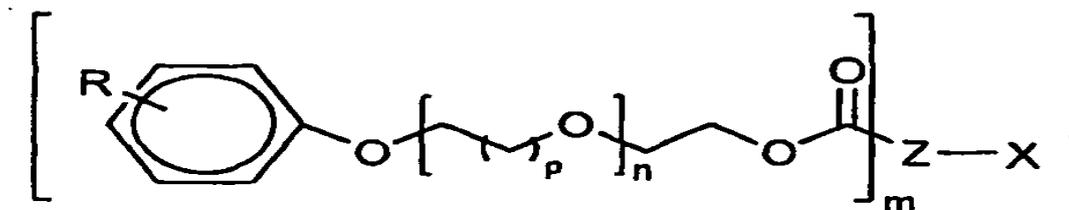
Otro ejemplo de un adhesivo conforme a la invención es un adhesivo de cianoacrilato con un éster como aditivo, que se caracteriza porque como éster se emplea al menos un éster completo y/o parcial a base de ácidos carboxílicos alifáticos mono o polivalentes con 1-5 átomos de C unidos directamente unos con otros y un alcohol alifático monovalente hasta pentavalente con 1-5 átomos de C unidos directamente unos con otros, de manera que el número de átomos de C unidos directamente unos con otros en los otros grupos alifáticos es de 3 como máximo, si un grupo alifático contiene 4 ó 5 átomos de C, de forma que el aditivo es un éster libre de metales alcalinos y aminas. Estos adhesivos se han descrito en la patente EP 0 904 328 B1.

Los adhesivos de cianoacrilato conforme a la invención pueden contener 2-oxo-1,3,2-dioxatiolano en cantidades de 50-5000 ppm como inhibidor ante una polimerización aniónica. Este inhibidor hace que se alargue el tiempo de secado drásticamente. Además impiden la decoloración del adhesivo durante el almacenamiento. Este tipo de adhesivos se han descrito en la patente europea EP 1034 223 B1.

Otro adhesivo adecuado contiene al menos un componente monomérico a base de cianoacrilato, que se elige del cianoacrilato de etilo o del metoxicianoacrilato y al menos un componente monomérico de cianoacrilato en una cantidad superior al 12% en peso respecto al peso total de la combinación, que se elige del grupo compuesto por el cianoacrilato de n-propilo, cianoacrilato de isopropilo, cianoacrilato de n-butilo, cianoacrilato de sec-butilo, cianoacrilato de iso-butilo, cianoacrilato de tert-butilo, cianoacrilato de n-pentilo, cianoacrilato de 1-metilbutilo, cianoacrilato de 1-etilpropilo, cianoacrilato de neopentilo, cianoacrilato de n-hexilo, cianoacrilato de 1-metil-pentilo,

cianoacrilato de n-heptilo, cianoacrilato de n-octilo, cianoacrilato de n-nonilo, cianoacrilato de n-decilo, cianoacrilato de n-undecilo, cianoacrilato de dodecilo, cianoacrilato de ciclohexilo, cianoacrilato de bencilo, cianoacrilato de fenilo, cianoacrilato de tetrahidrofurfurilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de propargilo, cianoacrilato de 2-butenilo, cianoacrilato de fenetilo, cianoacrilato de n-cloropropilo, cianoacrilato de etoxietilo, cianoacrilato de etoxipropilo, cianoacrilato de etoxiisopropilo, cianoacrilato de propoxietilo, cianoacrilato de isopropoxietilo, cianoacrilato de butoxietilo, cianoacrilato de metoxipropilo, cianoacrilato de metoxi-isopropilo, cianoacrilato de metoxi-butilo, cianoacrilato de propoximetilo, cianoacrilato de propoxietilo, cianoacrilato de propoxipropilo, cianoacrilato de butoximetilo, cianoacrilato de butoxietilo, cianoacrilato de butoxipropilo, cianoacrilato de butoxiisopropilo, cianoacrilato de butoxibutilo, cianoacrilato de iso-nonilo, cianoacrilato de isodecilo, cianoacrilato de ciclohexilo-metilo, cianoacrilato de naftilo, cianoacrilato de 2-(2'-metoxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-etoxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-propiloxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-butiloxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-pentiloxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-hexiloxi)-etoxi-etilo, cianoacrilato de 2-(2'-metoxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-etoxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-propiloxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-pentiloxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-hexiloxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-metoxi)-butiloxi-butilo, cianoacrilato de 2-(2'-etoxi)-butiloxi-butilo, cianoacrilato de 2-(2'-butiloxi)-butiloxi-butilo, cianoacrilato de 2-(3'-metoxi)-propiloxi-etilo, cianoacrilato de 2-(3'-metoxi)-butiloxi-etilo, 2-(3'-metoxi)-propiloxi-propilo, cianoacrilato de 2-(3'-metoxi)-butiloxi-propilo, 2-(3'-metoxi)-etoxi-propilo, cianoacrilato de 2-(2'-metoxi)-etoxi-butilo. La composición contiene además al menos un componente plastificante, que se encuentra en una cantidad de aproximadamente 15 hasta un 40% en peso respecto a toda la composición. Estos adhesivos se han descrito en la solicitud de patente WO 02/053666 A1.

Además los adhesivos pueden contener un componente de cianoacrilato y un elemento acelerador o activador, que se caracteriza por la estructura química siguiente



en la cual R es un radical que se elige del grupo formado por hidrógeno, radicales alquilo, radicales alcoxi, alquiltioéteres, halogenuros de alquilo, ácidos carboxílicos y ésteres de los mismos, ácido sulfónico, ácido sulfínico y ácido sulfúrico y sus ésteres, ácido fosfínico, ácido fosfónico y ácido fosfórico y sus ésteres, X es un radical hidrocarbonado aromático que puede ser sustituido por oxígeno o azufre, Z es un enlace simple o doble, n= 1-12, m = 1-4 y p= 1-3. Este tipo de adhesivos de cianoacrilato se han descrito en la patente americana US 6.835.789.

Otra configuración preferida de la invención equivale a un adhesivo a base de ésteres de ácido α -cianoacrilico, que contienen una sal de pirilio. Con esta es posible añadir un colorante a una elevada concentración de ésteres de ácido cianoacrilico, sin que empeore notablemente la estabilidad de almacenamiento y las propiedades de adherencia. Se pueden preparar soluciones madre con las cuales se pueden colorear los adhesivos de cianoacrilato sin problemas en función de su aplicación correspondiente. Este tipo de adhesivos se han descrito en la WO 98/18876.

Los adhesivos de cianoacrilato pueden contener 2-oxo-1,3,2-dioxatolano como inhibidor frente a la polimerización aniónica, tal como se ha descrito en la WO 99/25774. Con ello se contrarresta un alargamiento del periodo de secado tras el almacenamiento mediante un efecto inhibidor fiable y seguro.

Se consigue una viscosidad muy mejorada de los adhesivos de cianoacrilato endurecidos mediante un copolímero elastomérico como aditivo de viscosidad, el cual es un producto de reacción de una olefina C_{2-20} y de un éster de metacrilato, tal como se ha descrito en la US 6 822 052 B2.

La adherencia termoestable de cianoacrilato, en particular de los componentes eléctricos, electrónicos o bien ópticos se consigue por las composiciones adhesivas de cianoacrilato a base de ésteres de ácido monocianoacrilico de fórmula general



en la que R es un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, alcoxilalquilo, aralquilo o bien haloalquilo, donde la composición adhesiva contiene diisocianatos y bifenoles, tal como se ha descrito en la EP 1 005 513 B1.

Otra composición adhesiva preferida contiene un componente de cianoacrilato y un componente de aceleración, que consta básicamente de calixarenos, oxacalixarenos o bien una combinación de los mismos y al menos un éter corona. Los adhesivos de este tipo se describen en la patente americana 6 475 331 B1.

Otra composición adhesiva preferida de cianoacrilato con adherencia reducida a la piel presenta un contenido en al menos un compuesto de los grupos A hasta D siguientes y un acelerador de la polimerización aniónica:

- 5 A: Alcohol alifático con un grupo alifático, en el cual 6 ó más átomos de carbono están directamente unidos unos a otros;
- B: Ester de ácido carboxílico alifático con un grupo alifático, en el cual 6 ó más átomos de carbono están directamente unidos unos a otros;
- C: Ester de ácido carboxílico alifático con al menos dos grupos alifáticos, en los cuales 4 ó más átomos de carbono están directamente unidos unos a otros; y
- 10 D: Ester de ácido carboxílico de un compuesto carbocíclico, que presenta un grupo alifático en un radical de ácido carboxílico o en un radical de alcohol, en el cual 5 o más átomos de carbono están directamente unidos unos a otros.

Estos adhesivos se describen en la solicitud de patente pública DE 43 17 886 A1.

- 15 Un endurecimiento acelerado de los adhesivos de cianoacrilato se puede lograr mediante el empleo de compuestos orgánicos, que presentan el elemento estructural



como activadores, tal como se ha descrito en WO 00/39229.

- 20 Además de los adhesivos de cianoacrilato existen compuestos que tienen como aglutinante un aglutinante de poliuretano a base de al menos un poliisocianato y al menos un polioliol y/o poliamina dando lugar a una configuración asimismo preferida del compuesto conforme a la invención. Son adecuados para fabricar adhesivos y masas de moldeo. Las masas o la materia de moldeo pueden ser una masa compacta o materiales esponjosos cuando contienen además un agente o medio propulsor. En el caso de aglutinantes puede tratarse de aglutinantes de poliuretano de uno o dos componentes.

- 25 Loa aglutinantes de poliuretano de dos componentes constan esencialmente de un producto de reacción, de al menos un polioliol o poliamina con al menos un poliisocianato, donde para fabricar el material esponjoso, para la formación de poros se tiene que añadir al menos un ácido carboxílico y si fuera preciso agua, como medio propulsor. En lugar de polioliol o poliaminas y ácidos carboxílicos también se pueden emplear ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos aminocarboxílicos, cuya funcionalidad pueda ser incluso mayor a 1.

- 30 Los poliisocianatos son plurifuncionales. Los isocianatos plurifuncionales adecuados contienen en promedio 2 hasta como máximo 5 grupos NCO, preferiblemente 4 y en particular 2 ó 3 grupos NCO. Ejemplos de isocianatos adecuados son el diisocianato de fenilo, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI(H₁₂MDI) hidrogenado, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de di- y tetraalquil-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilmetano, diisocianato de 1,3'-fenileno, diisocianato de 1,4'-fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), si fuera preciso en una mezcla, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, diisocianato fenil perfluoroetano, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de etileno, éster etílico del ácido ftálico-bis-isocianato, además de poliisocianatos con átomos de halógeno capaces de reaccionar como el 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenil-diisocianato. El poliisocianato que contiene azufre se obtiene, por ejemplo, por reacción de 2 moles de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tioglicol o sulfuro de dihidroxihexilo. Otros diisocianatos importantes son el diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico.

- 45 Tienen cada día más interés los poliisocianatos parcialmente enmascarados, que facilitan la formación de poliuretanos autoreticulantes, por ejemplo, el diisocianato de toluileno dímero o los poliisocianatos que reaccionan parcial o totalmente con por ejemplo fenoles, butanol terciario, ftalamida, caprolactama.

- 50 En una configuración especial el componente de isocianato contiene isocianato de ácido graso dimérico en un porcentaje determinado. Como ácido graso dimérico se define una mezcla de preferiblemente ácidos dicarboxílicos C₃₆, que se fabrica por dimerización térmica o catalítica de los ácidos monocarboxílicos C₁₈ insaturados, como el ácido oleico, ácido graso de talol o el ácido linoleico. Este tipo de ácidos grasos diméricos son bien conocidos por el experto desde hace tiempo y se comercializan en la actualidad. El ácido graso dimérico puede transformarse en isocianatos de ácido graso dimérico. El diisocianato de ácido graso dimérico técnico posee en promedio al menos dos y menos de tres grupos isocianato por molécula de ácido graso dimérico. El componente de isocianato consta preferiblemente de a) hasta más de un 30% en peso, en particular al menos de forma predominante, preferiblemente en su totalidad, de isocianatos aromáticos como el MDI.
- 55

En general se prefieren los isocianatos aromáticos, los aductos oligomerizados con un grupo NCO terminal, de los ya mencionados isocianatos y polioles, poliaminas o aminoalcoholes. Sin embargo, también son capaces de reaccionar de forma rápida y en su totalidad incluso a temperatura ambiente, los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

5 Finalmente también se pueden emplear prepolímeros, es decir oligómeros con varios grupos isocianato. Se obtienen como es sabido en el caso de un excedente de poliisocianato monomérico en presencia de dioles, por ejemplo. También es posible la existencia de productos de isocianurización del HDI y productos de biuretización del HDI.

10 Como di- o poliisocianatos se emplean preferiblemente los isocianatos aromáticos, por ejemplo, el diisocianato de difenilmetano, o bien en forma de isómeros puros, como mezcla de isómeros de los isómeros 2,4'-4,4' o bien incluso el diisocianato de difenilmetano (MDI) fluidificado con carbodiimida, que por ejemplo se conoce por el nombre comercial Isonate 143 L®, así como el llamado "MDI-bruto", es decir, la mezcla de isómeros/oligómeros del MDI, como las que se obtienen, por ejemplo, bajo los nombres comerciales PAPI® o Desmodur VK®. Además se pueden emplear los llamados "quasi-prepolímeros", es decir, los productos de reacción del MDI o del diisocianato de toluileno (TDI) con dioles de bajo peso molecular, como por ejemplo, el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol.

20 Como polioles para el medio aglutinante son especialmente apropiados los compuestos líquidos polihidroxílicos con dos o tres grupos hidroxilo por molécula de poliéter y/o poliéster, como por ejemplo, los polipropilenglicoles trifuncionales y/o difuncionales en un intervalo de peso molecular de 200 a 6000, preferiblemente entre 400 y 3000. También se pueden emplear copolímeros estadísticos y/o de bloque del óxido de etileno y del óxido de propileno. Otro grupo de polioles de poliéter que se va a emplear preferiblemente son los politetrametilenglicoles, que por ejemplo se han fabricado por polimerización ácida del tetrahidrofurano. Por lo que el margen del peso molecular de los politetrametilenglicoles se sitúa entre 200 y 6000, preferiblemente entre 40 y 4000.

25 Son adecuados como polioles los poliésteres líquidos, que se han podido fabricar por condensación de los ácidos di- o tricarbónicos, como el ácido adípico, ácido sebacínico y ácido glutárico, con dioles o trioles de bajo peso molecular, como por ejemplo, el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1-4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

Otro grupo de polioles que se va a emplear conforme a la invención son los poliésteres a base de ϵ -caprolactona, conocidos como "policaprolactonas".

30 Pero también se pueden emplear polioles de poliéster de origen químico. Este tipo de polioles de poliéster se puede fabricar, por ejemplo, a través de la apertura completa del anillo de los triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene un ácido graso al menos parcialmente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 hasta 12 átomos de C y la posterior transesterificación parcial de los derivados de los triglicéridos en polioles de éster alquílico con 1 hasta 12 átomos de C en un radical alquilo. Otros polioles adecuados son los polioles de policarbonatos y los dioles diméricos (Fa. Henkel) así como el aceite de ricino y sus derivados. También los polibutadienos hidroxifuncionales como, por ejemplo, los que se obtienen bajo el nombre comercial "Polybd"® se pueden emplear como polioles para las composiciones conforme a la invención.

En particular el componente polioliol es una mezcla diol/triol de polioles de poliéter y poliéster.

40 Por "medio propulsor" se entienden no solamente los gases propulsores, sino también aquellas sustancias que por la acción del calor o de los productos químicos desarrollan o liberan gases impulsores. En este caso los ácidos carboxílicos reaccionan con los isocianatos en presencia de catalizadores con la descomposición del CO₂ en amidas.

45 Por "ácidos carboxílicos" se entienden los ácidos que contienen uno o varios – preferiblemente hasta tres - grupos carboxilo (-COOH) y al menos 2, preferiblemente 5 hasta 400 átomos de C. Los grupos carboxilo pueden estar enlazados a radicales alquilo o cicloalquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados o bien estar unidos a radicales aromáticos. Pueden contener otros grupos como grupos éter, éster, halógeno, amida, amino, hidroxilo y urea. Sin embargo, se prefieren los grupos carboxílicos que se pueden manejar fácilmente como líquidos a temperatura ambiente, como los ácidos grasos nativos o las mezclas de ácidos grasos, poliésteres con grupo COOH terminal, poliésteres o poliamidas, ácidos grasos dímeros y ácidos grasos trímeros. Ejemplos concretos de ácidos carboxílicos son: ácido acético, ácido valerianico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido miristínico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido isopalmítico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido cerotínico y ácido melisínico así como los ácidos insaturados una o varias veces como el ácido palmitoleínico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petroselinico, ácido erucaico, ácido linólico, ácido linolénico y ácido gadoleínico. Además podemos mencionar los siguientes: ácido adipínico, ácido sebacínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido oxálico, ácido mucónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácidos grasos insaturados di- o trimerizados, si fuera preciso en mezcla con ácidos grasos insaturados monómeros y si fuera preciso ésteres parciales de estos compuestos. Asimismo se pueden emplear ésteres de mezclas de ácidos policarboxílicos o ácidos carboxílicos, que poseen tanto grupos OH como COOH, como por ejemplo el éster de TMP [C₂H₅-C(CH₂OH)₃], glicerina, pentaeritrita, sorbitol, glicol o sus alcoxilatos con ácido adipínico, ácido sebacínico,

ácido cítrico, ácido tartárico o hidratos de carbono (azúcar, almidón, celulosa) parcialmente esterificados o injertados y productos con apertura del anillo de epóxidos con ácidos policarboxílicos.

Entre los "ácidos carboxílicos" se encuentran además de los ácidos amino-carboxílicos preferiblemente los "ácidos hidroxicarboxílicos". Por "ácidos hidroxicarboxílicos" se entienden los ácidos monohidroximonocarboxílicos, monohidroxipolicarboxílicos y polihidroxipolicarboxílicos, incluyendo los correspondientes ácidos hidroxialcoxicarboxílicos con 2 hasta 600, preferiblemente con 8 hasta 400 y en particular con 14 hasta 120 átomos de C, que contienen 1 hasta 9, preferiblemente 2 hasta 3, grupos hidroxilo o carboxilo en un radical H-C, en particular en un radical alifático. Los ácidos polihidroximonocarboxílicos y los ácidos polihidroxipolicarboxílicos que incluyen los correspondientes ácidos hidroxialcoxicarboxílicos se agruparán en los ácidos grasos polihidroxilados. Los ácidos grasos dihidroxilados preferiblemente empleados así como su fabricación se han descrito en DE-OS 33 18 596 y en EP 237 959, a los que aquí se hace referencia expresamente.

Los ácidos grasos polihidroxilados empleados provienen preferiblemente de ácidos grasos de origen natural. Por ello tienen en general un número exacto de átomos de carbono en la cadena principal y no se ramifican. Son especialmente apropiados aquellos con una longitud de cadena de 8 hasta 100, en particular de 14 hasta 22 átomos de C. Para fines técnicos se emplean ácidos grasos naturales mayoritariamente como mezclas técnicas. Estas mezclas contienen preferiblemente una parte de ácido oleico. Además pueden contener ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poli insaturados. En la fabricación de los ácidos grasos polihidroxilados que se pueden emplear conforme a la invención o bien ácidos grasos polihidroxialcoxilados se pueden emplear principalmente mezclas de diferente longitud de cadena, que pueden contener incluso un porcentaje saturado o bien ácidos alcoxicarboxílicos polihidroxilados con dobles enlaces. Aquí no solo son adecuados los ácidos grasos polihidroxilados puros, sino también los productos de la mezcla, que se obtienen de las grasas animales o de los aceites vegetales, que después de su tratamiento (separación en ésteres, etapas de limpieza) presentan contenidos superiores al 40% en ácidos grasos monoinsaturados, preferiblemente superiores al 60%. Ejemplos de ello son las materias primas naturales que se encuentran a la venta, como por ejemplo, el sebo vacuno con una distribución en cadena de un 67% de ácido oleico, 2% ácido esteárico, 1% ácido heptadecánico, 10% ácidos saturados de longitud de cadena C₁₂ hasta C₁₆, 12% ácido linoleico y 2% ácidos saturados >C₁₈ átomos de carbono o bien, por ejemplo, el aceite de girasol nuevo (NSb) con una composición de aproximadamente un 80% de ácido oleico, 5% ácido esteárico, 8% de ácido linoleico y aproximadamente un 7% de ácido palmítico. Estos productos pueden ser destilados brevemente para reducir el porcentaje en ésteres de ácidos grasos insaturados. También son posibles otras etapas o fases de limpieza (por ejemplo, una destilación prolongada).

Preferiblemente los ácidos grasos polihidroxilados empleados proceden de ácidos grasos insaturados, por ejemplo, del ácido 4,5-tetradecénico, 9,10-tetradecénico, 9,10-pentadecénico, 9,10-hexadecénico, 9,10-heptadecénico, 6,7-octadecénico, 9,10-octadecénico, 11,12-octadecénico, 11,12-eicosénico, 11,12-docosénico, 13,14-docosénico, 15,16-tetracosénico y 9,10-ximénico. De todos ellos el preferido es el ácido oleico (9,10-octadecénico). Son adecuados tanto los isómeros cis como trans de todos los ácidos grasos mencionados.

También son adecuados los ácidos grasos polihidroxilados que proceden de ácidos grasos insaturados menos frecuentes, como el ácido decil-12-énico, dodecil-9-énico, ricinoleico, petroselínico, vaccénico, eleosteárico, punícínico, 5-docosénico, cetoleínico, 5,13-docosadiénico y/o selacoleínico.

Además son adecuados los ácidos grasos polihidroxilados que se han fabricado a partir de productos de isomerización de los ácidos grasos insaturados naturales. Los ácidos grasos polihidroxilados así fabricados se diferencian solamente en la posición de los grupos hidroxilo o hidroxialcoxi en la molécula. En general se presentan como mezclas. Los ácidos grasos de origen natural son ciertamente preferidos como componentes de partida en la presente invención, en el sentido de materias primas naturales, lo que no significa que también son adecuados los ácidos carboxílicos con el número de C correspondiente, fabricados sintéticamente.

Un radical hidroxilo alcoxi de los ácidos grasos polihidroxilados procede del poliol, que ha sido empleado para la apertura del anillo del derivado epoxidado del ácido graso. Se previenen los ácidos grasos polihidroxilados, cuyo grupo hidroxilo alcoxi procede preferiblemente de alcoholes difuncionales primarios con hasta 24 átomos de carbono, en particular hasta 12 átomos de carbono. Los dioles adecuados son el propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, dodecanodiol, preferiblemente el 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, polipropilenglicol, polibutanodiol y/o polietilenglicol con un grado de polimerización de 2 hasta 40. Además son especialmente adecuados como compuestos dioles el propilenglicol y/o el politetrahidrofuranodiol así como sus productos de polimerización mixta. Esto es especialmente válido cuando estos compuestos presentan respectivamente un grado de polimerización de 2 hasta 20 unidades. Para la apertura del anillo se pueden emplear también trioles o incluso alcoholes polivalentes, por ejemplo, la glicerina y el trimetilolpropano así como sus aductos de óxido de etileno y/o óxido de propileno con pesos moleculares de hasta 1500. Se obtienen así ácidos grasos polihidroxilados con más de 2 grupos hidroxilo por molécula.

Para la apertura del anillo se puede emplear en lugar de un poliol como compuesto que contiene grupos hidroxilo un ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido ricinoleico, el ácido 12-hidroxiesteárico, el ácido láctico. Se forman entonces grupos éster en lugar de grupos éter. Además se pueden emplear también aminas, aminas que llevan grupos hidroxilo o bien ácidos aminocarboxílicos para la apertura del anillo.

Sin embargo, se fabrican preferiblemente ácidos grasos dihidroxilados, en particular, a partir de ácidos grasos insaturados y dioles. Son líquidos a temperatura ambiente y se pueden mezclar fácilmente con el resto de participantes de la reacción. Por ácidos grasos dihidroxilados se entiende en el sentido de la invención, tanto los productos con apertura de anillo de los ácidos grasos insaturados epoxidados con agua como también los correspondientes productos con apertura de anillo con dioles y sus productos de reticulación con otras moléculas epoxídicas. Los productos con apertura de anillo con dioles se pueden caracterizar de un modo más exacto que los ácidos grasos dihidroxi alcoxi. Por lo que preferiblemente los grupos hidroxilo o el grupo hidroxilo alcoxi está separado del grupo carboxilo por al menos 1, preferiblemente al menos 3, en particular al menos 6 unidades de CH₂.

Los ácidos grasos dihidroxilados preferidos son:

ácido 9,10 dihidroxipalmítico

ácido 9,10 dihidroxiesteárico

y el ácido 13,14-dihidroxibehénico así como sus 10,9- o bien 14,13-isómeros.

También son adecuados los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linoleico, linolénico y ricínico.

El ácido cinámico es un ejemplo concreto de un ácido carboxílico aromático.

Se prefieren los ácidos carboxílicos que se han fabricado a partir de grasas.

Si el desprendimiento de CO₂ ya se inicia a temperatura ambiente es conveniente emplear piridinas amino-sustituidas y/o imidazoles N-sustituidos como catalizadores. Son especialmente adecuados el 1-metilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, 1-alilimidazol, 1-fenilimidazol, 1,2,4,5-tetrametilimidazol, 1(3-aminopropil)imidazol, pirimidazol, 4-dimetilaminopiridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-morfolino-piridina, 4-metilpiridina y N-dodecil-2-metil-imidazol.

Los materiales de partida anteriormente mencionados para el aglutinante PU, es decir el poliisocianato, poliol, las poliamidas, ácidos carboxílicos y sustancias con al menos un grupo hidroxilo, amino o bien carboxilo así como los catalizadores, se emplean en las proporciones siguientes: Para un equivalente de isocianato se atribuyen 0,1 hasta 1, preferiblemente 0,1 hasta 0,8 equivalentes de una mezcla de ácido carboxílico y de alcohol y 0,0001 hasta 0,5, preferiblemente 0,001 hasta 0,1 equivalentes de catalizador de amina, por lo que la relación alcohol :ácido puede ser de 1:20. Para el caso de que ni el alcohol ni la poliamina intervengan en la reacción, es decir los isocianatos sean reemplazados por ácidos carboxílicos, sirve la regla: Para un equivalente de isocianato se dan 0,1 hasta 4, preferiblemente 0,8 hasta 1,4 equivalentes de ácido carboxílico y 0,0001 hasta 0,5, preferiblemente 0,001 hasta 0,1 equivalentes de catalizador de amina terciaria. En el caso de que se empleen ácidos policarboxílicos o ácidos hidroxilo- o amino-carboxílicos, se puede excluir la adición de polioles.

Para el caso de que los isocianatos polivalentes sean sustituidos predominantemente por ácidos hidroxycarboxílicos, las aminas se deben emplear en una concentración de 0,05 hasta 15, en particular de 0,5 hasta un 10% en peso, respecto a la suma de ácido hidroxycarboxílico e isocianato.

Además de los derivados de piridina e imidazol anteriormente mencionados se pueden añadir otros catalizadores, sobre todo compuestos organometálicos como las sales de zinc (II) de los ácidos carboxílicos, bases fuertes como los hidróxidos, alcoholatos y fenolatos alcalinos, por ejemplo, el mercaptido de di-n-octil-estaño, maleato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, mercaptido de

Dibutil-bisdodecil estaño, acetato de estaño-II, etilhexoato de estaño-II, dietilhexoato de estaño-II o ditiocarbaminato de plomo-fenil-etilo. Los catalizadores organometálicos se pueden emplear también solos si se emplean determinados ácidos carboxílicos, es decir, ácidos hidroxilo y aminocarboxílicos. Como catalizador de trimerización se conoce el DABCO TMR-2® y otros de Fa. Air Products, en los que se trata de sales de amonio cuaternarias disueltas en etilglicol.

Además también son adecuadas las aminas terciarias alifáticas, en particular en una estructura cíclica. Dentro de las aminas terciarias también son adecuadas aquellas que llevan grupos de isocianatos reactivos, en particular grupos hidroxilo y/o amino. Concretamente se conocen los siguientes:

Dimetilmonoetanolamina, dietilmonoetanolamina, Metiletilmonoetanolamina, trietanolamina, trimetanolamina, tributanolamina, tripropanolamina, trihexanolamina, tripentanolamina, triciclohexanolamina, dietanolmetilamina, dietanoletilamina, dietanolpropilamina, dietanolbutilamina, dietanolpentilamina, dietanolhexilamina, dietanolciclohexilamina, dietanolfenilamina así como sus productos de etoxilación y propoxilación, diaza-biciclo-octano (Dabco®), trietilamina, dimetilbenzilamina (Desmorapid DB®, Bayer), bisdimetilaminoetiléter (Calalyst A I®, UCC), tetrametilguanidina, bisdimetilaminometil-fenol, 2,2'-dimorfolinodietiléter, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, 2-dimetilaminometil-3-dimetilaminopropiléter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxietoxietil)-2-azanorborano, Texacat DP-914® (Texaco Chemical), N,N,N,N-tetrametilbutano-1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametilpropano-1,3-diamina y N,N,N,N-tetrametilhexano-1,6-diamina.

Los catalizadores pueden presentarse también en forma oligomerizada o polimerizada, por ejemplo, como

una polietilenimina N-metilada.

Si se emplea agua como medio propulsor adicional o como medio de alargamiento de las cadenas, puede ser conveniente utilizar una amina terciaria alifática como catalizador. En general, se emplea agua en una cantidad de 0,1 hasta 15, en particular de 0,3 hasta un 5% en peso, respecto al poliuretano.

5 Los aglutinantes de PU del material moldeado tienen además del grupo amida los grupos urea, debido a la reacción del ácido carboxílico/isocianato, cuando los isocianatos reaccionan con H₂O. Contienen además grupos de uretano cuando los isocianatos reaccionan con polioles, con ácidos polihidroxicarboxílicos o con celulosa; y contienen grupos éster, cuando los ácidos carboxílicos y los alcoholes reaccionan.

10 La cantidad de los elementos reaccionantes o sea de poliisocianato, polioliol y ácido carboxílico se elige de manera que el poliisocianato se emplea en exceso. Es decir, existe una relación de equivalencia de los grupos NCO:OH de 5:1, preferiblemente de 2:1 hasta 1,2:1, y en especial existe un exceso de isocianato del 5 hasta el 50%.

15 Los compuestos que contienen un aglutinante de poliuretano de dos componentes pueden contener además de las partículas de vidrio material que tiene celulosa y/o partículas de madera como otro material de relleno. Estos materiales son muy adecuados para fabricar materiales moldeados. Por ejemplo se han descrito en la patente DE 197 56 154 C1 y en la patente EP 0 839 083 B1.

Conforme a otra configuración preferida los compuestos pueden contener como aglutinante una dispersión a base de acetato de polivinilo, poliacrilato, polibutadienoestirolo, polivinilideno, poliuretano, policloropreno, caucho, copolímeros de acetato de vinilo-acrilato, maleinatos o poliolefinas. Estos materiales sirven como los llamados adhesivos de dispersión

20 Los compuestos conforme a la invención pueden contener como medio aglutinante una sustancia adhesiva fundible, que preferiblemente se elige del grupo compuesto por sustancias adhesivas sensibles a la presión, poliolefinas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, poliamidas, poliuretanos, poliuretanos terminados en silano y poliamidas terminadas en un grupo silano.

25 En la patente DE 698 07 928 T2 se ha descrito un adhesivo fundible de poliuretano que se endurece con la humedad. Los adhesivos fundibles de poliuretano que se endurecen con la humedad o reticulan con la humedad son adhesivos que a temperatura ambiente son sólidos y se aplican en forma de una masa fundida, donde sus componentes poliméricos incluyen grupos de uretano y grupos reactivo de isocianato. El enfriamiento de la masa fundida produce inicialmente un secado o fraguado físico rápido del adhesivo, que encierra una reacción química de los grupos de isocianato todavía existentes con la humedad y da lugar a un adhesivo reticulado ahora no fundible. En principio tras este endurecimiento químico con la humedad, que viene acompañado de un aumento del tamaño de la molécula y/o de una reticulación, el adhesivo adopta o asume sus propiedades definitivas. Los adhesivos fundidos de poliuretano en un sentido limitado básicamente no tienen disolvente. La composición conocida del adhesivo fundido de poliuretano de la patente mencionada incluye el producto de la combinación de los siguientes componentes:

- 35 a) 95-3% en peso del producto de reacción de un primer poliisocianato y de un polímero de monómeros insaturados etilénicamente con un peso molecular inferior a 60000, donde este polímero presenta unos grupos de hidrógeno activos y no es ningún copolímero de etileno, acetato de vinilo y un monómero insaturado etilénicamente con al menos un grupo hidroxilo primario;
- 40 b) 5-90% en peso de al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato libres, fabricado a partir de al menos un polioliol del grupo de los dioles de poliéster, trioles de poliéster, polioles de poliéster, polioles aromáticos y sus mezclas así como al menos un segundo poliisocianato, que puede ser idéntico al primer poliisocianato o bien diferente de éste, y
- 45 c) 0-40% en peso de al menos un aditivo del grupo de los catalizadores, plastificantes, agentes adherentes, materiales de relleno, pigmentos, estabilizadores, elementos que mejoran la adherencia y la reología y mezclas de todos ellos, y en este sentido que la suma de a), b) y c) sea en total del 100% en peso.

50 En otra configuración preferida de la invención los compuestos pueden contener resinas epoxi como medios aglutinantes. Se puede tratar de resinas epoxi estándar en combinación con los endurecedores conocidos, por ejemplo, poliaminas. Las composiciones pueden contener también resinas epoxi modificadas o bien otros componentes especiales, tal como se describe a continuación. Mediante la adición conforme a la invención de partículas de vidrio se consigue una viscoelasticidad, y mejoran considerablemente la resistencia a la rotura, el módulo de elasticidad y el módulo de avance así como las propiedades eléctricas.

Una composición preferida cuyas características mejoran gracias a las partículas de vidrio se ha descrito en la patente EP 1 272 587 B1. La composición contiene

- 55 A) al menos una resina epoxi con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula
- B) un copolímero con una temperatura de transición vítrea de -30°C o menos y grupos reactivos frente a los epóxidos o bien un producto de reacción de este copolímero con un exceso estequiométrico de una resina

epoxi según A)

- C) un endurecedor latente, activable a temperatura elevada para el componente A), y o bien
- D) un producto de reacción que se fabrica a base de un polímero difuncional con un grupo amino terminal y un anhídrido de ácido tricarboxílico o tetracarboxílico, que se caracteriza por en promedio más de un grupo imida y carboxilo por molécula, o bien
- E) un producto de reacción que se fabrica a base de un poliol tri- o plurifuncional o bien un polímero tri- o plurifuncional con un grupo amino terminal y un anhídrido de ácido carboxílico cíclico, donde el producto de reacción contiene en promedio más de un grupo carboxilo por molécula, o bien
- F) una mezcla de productos de reacción conforme a D) y E).

Las composiciones son como adhesivos estructurales altamente resistentes, resistentes al impacto, que se utilizan en la construcción de vehículos, aviones o vehículos sobre rieles. Con estas composiciones se pueden configurar los refuerzos interiores para chapas de pared fina o componentes de plástico. Los materiales son adecuados además como materiales de protección, como masa de moldeo o de relleno en la industria eléctrica o de la electrónica así como material adhesivo en la fabricación de placas conductoras en la industria de la electrónica.

Según la solicitud de patente EP 1 359 202 A1, otra composición preferida es aquella que incluye al menos una resina epoxi A con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula, al menos un epoxi-aducto B con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula, al menos un agente tixotrópico C, a base de un derivado de urea en un material soporte no difundible y al menos un endurecedor D para resinas epoxi, que se activa por la elevada temperatura. La resina epoxi A es una resina líquida, en particular un bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter o bisfenol-A/F-diglicidiléter. El epoxi-aducto B es preferiblemente un epoxi-aducto B1, que se obtiene de al menos un ácido dicarboxílico y al menos un éter diglicidilo y si fuera preciso se combina con un epoxi-aducto E2, que se obtiene de al menos un isómero bis (aminofenil) sulfona o al menos un alcohol aromático y de al menos un diglicidiléter. El endurecedor D puede ser un endurecedor latente del grupo de la dicianidamida, guanamina, guanidina y aminoguanidina. En los compuestos se trata de un compuesto que se endurece por el calor, estable a temperatura ambiente, de un solo componente, en particular adhesivos y adhesivos fundibles, que por un lado presentan una elevada resistencia y por otro lado una temperatura de transición vítrea elevada. Son adecuados para la adherencia de piezas de un vehículo.

Otra composición epoxi, tal como la descrita en la patente americana 6 486 256 B1, incluye un prolongador de cadena, un catalizador básico, una resina epoxi reactiva, que básicamente no tiene la cadena prolongada y un polímero viscoelástico.

De la descripción de la patente EP 0 308 664 B1 se conocen además resinas epoxi modificadas, cuyas propiedades se pueden mejorar añadiendo partículas de vidrio. Se trata de mezclas de copolímeros de dieno especiales y de poliuretanos o poliureas con un grupo fenol terminal, mezclas de este tipo que contienen resinas epoxi y/o aductos de resinas epoxi. Los copolímeros se basan en al menos un 1,3-dieno y al menos un comonomero polar, etilénicamente insaturado. En el endurecimiento de estas composiciones se forman productos altamente flexibles.

A base de resinas epoxi se pueden fabricar también adhesivos fundibles reactivos. La patente EP 0 591 307 B1 describe un adhesivo fundible tal que contiene uno o varios componentes de resinas epoxi, al menos un endurecedor latente activable térmicamente para el componente de la resina así como si se diera el caso acelerador, materiales de relleno, agentes tixotrópicos y otros aditivos habituales, donde el componente de la resina es un producto de reacción de 0,5-1 equivalentes de una resina epoxi sólida a temperatura ambiente fabricada a base de bisfenol A y/o bisfenol F y epiclorhidrina con un peso de equivalentes epoxídicos de 400-700, 0,5-1 equivalentes de una resina epoxi líquida a temperatura ambiente fabricada a base de bisfenol A y/o bisfenol F y epiclorhidrina con un peso de equivalentes epoxídicos de 150-220 y 0,125-0,5 equivalentes de polietilenglicol y polipropilenglicol con un grupo amino terminal. Las resinas epoxi están presentes en tal cantidad que se garantiza un exceso estequiométrico de al menos un equivalente en grupos epoxi frente a los grupos amino. Los adhesivos fundibles presentan una flexibilidad suficiente y una resistencia al despegado elevada no solo a temperatura ambiente, sino que incluso a temperaturas inferiores a 0°C. Esta mejoría se consigue sin tener en cuenta la resistencia a la cortadura por tracción. Además los adhesivos fundibles reactivos tienen una resistencia al lavado suficiente previamente a su endurecimiento.

De la solicitud de patente americana 2003/0196753 A1 se conocen otros adhesivos endurecibles que tienen los siguientes componentes: Un prepolímero a base de epoxi, que es el producto de reacción de una resina epoxi y un elemento de la reacción, que se elige del grupo compuesto por poliéteres con un grupo amino terminal, resinas a base de grupos carboxilo que contienen 1,3-dienos y comonomeros insaturados polares y mezclas de los mismos y además una resina de uretano con un grupo acrílico terminal, que es el producto de reacción de un isocianato polifuncional de un poliol y de un isocianato de un (met)acrilato reactivo y además es un endurecedor latente que se activa con calor. Los productos endurecidos tienen una resistencia al impacto muy mejorada y una amplia gama de posibilidades de aplicación.

De la patente americana 6 632 893 B2 se conoce un compuesto a base de una resina termoendurecible, que contiene aproximadamente 100 partes de un componente de resina epoxi, hasta 30 partes de un endurecedor latente, que contiene un componente de éster de cianato y un componente de imidazol, y un componente viscoelástico a base de un polisulfuro. Los compuestos son apropiados para pegar piezas de electrónica.

5 La patente americana 6 911 109 B2 describe un compuesto endurecible a temperatura ambiente de dos componentes, que tiene como primer componente una resina epoxi y un componente de (met) acrilato y como segundo componente un endurecedor de resina epoxi y un catalizador a base de un complejo de un metal de transición. El segundo componente contiene además un acelerador, que se elige del grupo compuesto por el nonilfenol, dinonilfenol, piperazina, trietanolamina, agua, alcoholes, ácidos y sus sales y combinaciones de los mismos.

10 Otro grupo de productos, que pueden mejorar mediante la adición de las partículas de vidrio conforme a la invención son las masillas de juntas. Se trata de compuestos que contienen silicona, polímeros que se endurecen a base de silanos, silicona modificada (polímeros MS), polisulfuros, poliuretanos, caucho, poliacrilatos, masillas de dispersión, cloruro de polivinilo y/o otros plastisoles como medios aglutinantes.

15 Un grupo importante de masillas de juntas son los compuestos de caucho de silicona vulcanizables a temperatura ambiente, que contienen un polímero base que es un poliorganosiloxano con grupos terminales de silanol, un reticulante a base de alquilaciloxisilanos y/o siloxanos y un material de relleno en forma de partículas.

20 Los compuestos de caucho de silicona vulcanizables a temperatura ambiente (compuestos RTV) son bien conocidos desde el punto de vista técnico. Se han descrito, por ejemplo, en la patente europea EP 1 013 715 B1. Los compuestos se componen en general de un polímero de poliorganodisiloxano con grupos terminales de silanol, un material de relleno de dióxido de silicio, un organotriacilsiloxano como medio reticulante y una sal metálica de un ácido carboxílico como catalizador. Los compuestos se endurecen a temperatura ambiente por la acción de la humedad, que en general está presente en la atmósfera, y adquieren un estado rígido elástico. Los compuestos de silicona RTV son muy útiles para las aplicaciones de barnizado e impermeabilización, en las cuales es importante una fuerte capacidad de adherencia a las distintas superficies. Para dichas aplicaciones se requiere que los compuestos se apliquen en grietas o sobre superficies que presenten una orientación vertical o bien se dispongan sobre la cabeza. Por ello es importante que dichos compuestos tengan unas propiedades de viscosidad y adherencia que permitan una aplicación fácil en grietas y superficies.

30 Como medio esencial para el control de la reología se emplea dióxido de silicio en muchos compuestos de silicona-RTV. El dióxido de silicio tiene, sin embargo, algunos inconvenientes en estas masillas de juntas. Por un lado se trata de un material relativamente caro y por otro lado desde el punto de vista práctico solamente se puede utilizar hasta un porcentaje de aproximadamente un 20% en peso de compuesto de caucho de silicona. Al emplear cantidades superiores aumenta tanto la viscosidad de los compuestos que ya no se pueden manejar.

35 En los compuestos de caucho de silicona la sustitución parcial o total del dióxido de silicio finamente dividido por partículas de vidrio, que se han obtenido triturando el vidrio espumado, permite que mejoren las propiedades técnicas. Se puede emplear polvo de vidrio hasta de aproximadamente un 70% en peso. Sorprendentemente se ha observado que el polvo de vidrio no conduce a una alteración de la matriz polimérica sino que a un caucho de bajo peso molecular, capaz de extenderse, muy elástico. Este caucho presenta unas propiedades que se van extinguiendo por sí solas, es decir, es ciertamente inflamable, pero las llamas se apagan por sí solas después de un cierto tiempo. Sorprendentemente con un contenido mayor de material de relleno la resistencia al desgarre del caucho aumenta claramente.

40 Otra masilla de junta cuyas propiedades pueden mejorar mediante la incorporación de espuma de vidrio se ha descrito en la patente DE 38 16 808 C1. Se trata de una masilla de junta y moldeado de un componente a base de prepolímeros, que contienen grupos terminales de sililo con al menos un sustituyente hidrolizable en un átomo de Si, compuestos de estaño organometálicos como catalizador así como materiales de relleno inorgánicos. La masilla contiene un isocianato y/o un cloruro de ácido carboxílico en una cantidad del 0,01-1% en peso como estabilizador. El estabilizador es preferiblemente isocianato de p-toluilsulfonilo.

45 De la solicitud de patente DE 196 53 388 A1 se conoce un material impermeabilizante, espumable, elástico a la presión a base de un polímero modificado por silano. En el compuesto conocido se emplea ácido silícico altamente disperso como material de relleno. Este puede ser sustituido en parte o totalmente por polvo de espuma de vidrio.

50 Además de la solicitud de patente DE 195 17452 A1 se conoce una sustancia adhesiva/impermeabilizante de dos componentes con elevada resistencia a la adherencia inicial. El primer componente contiene una sustancia adhesiva/impermeabilizante que se endurece con la humedad, de un solo componente, y el segundo componente contiene un reticulante y/o acelerante para el primer componente.

55 La masa de organopolisiloxano adecuada, con la cual se puede hacer realidad la presente invención, se describe también en la patente EP 0 940 445 B1. Se trata de masas de RTV-1, que se basan en un α,ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, un material de relleno y si fuera preciso otros componentes. El ácido silícico empleado en las masas conocidas puede ser sustituido preferiblemente al menos de un modo parcial por polvo de espuma de vidrio.

De la patente americana 3 677 996 se conoce una masa de caucho de silicona que se endurece a temperatura ambiente, que contiene elastómeros de siloxano, un medio reticulante que contiene nitrógeno y un poliglicol. También en el caso de este compuesto la adición de polvo de espuma de vidrio mejora las propiedades técnicas del producto.

De la patente DE 699 06 232 T2 se conoce un compuesto a base de caucho de silicona de un solo componente vulcanizable a temperatura ambiente, que contiene los siguientes componentes:

- (A) 100 partes en peso de un polímero base de poliorganosiloxano con grupos terminales de silanol y una viscosidad comprendida en el intervalo de 200-500.000 mPa·s a 25°C, que contiene un promedio de 1,85 hasta 2 radicales orgánicos por átomo de silicio y un 0,02% en peso hasta un 2% en peso de radicales hidroxilo unidos al silicio,
- (B) 0,5-10 partes en peso de un medio de reticulación de organotriaciloxisilano, descritos por la fórmula $R^2Si(OY)_3$, donde R^2 es un radical hidrocarbonado monovalente con 1-18 átomos de carbono y cada Y es un radical monoacilo saturado de un ácido carboxílico que se elige de forma independiente, y
- (C) 0,2-10 partes en peso de un copolímero de polisiloxano-poliéter, descrito por la fórmula $R^3Si((OSiR^3)_x(OSiR^3)_2R^4)_3$, donde cada R^3 es un radical hidrocarbonado monovalente elegido independientemente con 1-18 átomos de carbono, $x=0-1000$ y R^4 se ha descrito por la fórmula $-(CH_2)_8O(CH_2CH_2O)_b(CH_2CHR^5O)_cR^6$, donde R^5 es un radical alquilo con 1-6 átomos de carbono, R^6 se elige del hidrógeno, radicales monovalentes de hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono y radicales de monoacilo saturados de un ácido carboxílico, a es 3-12, b es 0-100, c es 0-100 y $b+c>0$, y
- (D) 1-70 partes en peso de dióxido de silicio en forma de partículas

Incluso en este compuesto el dióxido de silicio en forma de partículas puede ser sustituido parcial o totalmente por polvo de espuma de vidrio.

De la WO 2005/033240 A1 se conocen medios aglutinantes con propiedades barrera, que pueden contener polvo de espuma de vidrio asimismo como material de relleno. Los medios aglutinantes contienen a) un compuesto con al menos un grupo NCO y al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos como componente (A) y b) un compuesto orgánico de silicio como componente (B) con al menos un grupo NCO y al menos un grupo funcional de fórmula (I): $-Si(X)_{3-n}$ con $X=-NH_2$; $-NH-CO-R$; $-OOC-R$; $-O-N=C(R)_2$ o bien OR ; R es un radical alquilo C_{1-18} lineal o ramificada, saturado o insaturado, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo; $R^1=R$, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo; o bien un radical oxialquileo con hasta 4 átomos de C, preferiblemente $-(C_2H_4-O)_m-H$ y/o $(CH_2-CH(CH_3)-O)_m-H$; un radical C_5-C_8 -cicloalquilo; un radical C_6-C_{10} -arilo o bien un radical C_7-C_{12} -aralquilo; $m=1$ hasta 40, preferiblemente 1 hasta 20, en particular preferiblemente 1 hasta 10; $n=0$, 1 ó 2. El medio aglutinante se emplea como medio aglutinante endurecible por rayos en medios de revestimiento, sustancias adhesivas, impermeabilizantes o de relleno. Mediante el uso del aglutinante se pueden fabricar láminas de unión con propiedades barrera frente a CO_2 , O_2 , N_2 , vapor de agua y sustancias aromáticas.

Los compuestos con propiedades barrera de aglutinante pueden contener también

- A) al menos un compuesto capaz de fluir entre 18 y 100°C, preferiblemente entre 20°C y 80°C, con al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos como componente (A);
- B) al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos y al menos un grupo COOH como componente (B);
- C) si fuera preciso un material de relleno a escala n como componente (C), que se elegirá del grupo formado por : óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, seleniuros del segundo hasta el cuarto grupo principal de los elementos de transición, de los lantánidos y/o del grupo de los poliorganosiloxanos y
- D) partículas de vidrio que se han obtenido al triturar el vidrio alcalino o neutro espumado.

El medio aglutinante conforme a la invención presenta unas propiedades barrera frente al CO_2 , O_2 , N_2 , vapor de agua y sustancias aromáticas. En el uso preferido como sustancia adhesiva o impermeabilizante el número de etapas de producción para fabricar los materiales con propiedades barrera se reduce, puesto que ya no se requieren los revestimientos adicionales convencionales con cloruro de polivinilideno y/o las capas de etileno-alcohol de vinilo o bien la metalización con capas de aluminio. Al faltar la capa metálica los materiales protectores se pueden eliminar más fácilmente. En particular la carencia de una capa metálica facilita la fabricación de un conjunto de láminas transparentes con propiedades barrera.

Los medios aglutinantes conforme a la invención presentan a 60°C una viscosidad de 50 mPa·s hasta 52000 mPa·s (medido según Brookfield, Digital Viscosimeter RVT DV-II, Spindel 27) y por tanto a temperaturas bajas, es decir, entre 40°C y 120°C, se pueden aplicar bien y presentan una buena adherencia inicial. Los sustratos sensibles a la temperatura como las láminas de poliolefinas pueden por tanto adherirse con seguridad sin dañar el sustrato.

El medio aglutinante conforme a la invención es endurecible mediante radiación y se emplea en una configuración preferida como sistema dual-cure. Los aglutinantes deben ser anhidros. Los sistemas dual-cure se caracterizan por que son tan endurecibles mediante rayos como por un segundo mecanismo de endurecimiento independiente. Los aglutinantes conforme a la invención se pueden emplear preferiblemente como sistemas (1K) de un solo componente, de manera que se pueda prescindir de componentes adicionales, en particular de endurecedores.

Los materiales adhesivos, impermeabilizantes o de sellado y de relleno que contienen aglutinantes conforme a la invención no tienen o bien tienen pocos componentes capaces de migrar. Por tanto se puede prescindir de los tiempos de espera habituales hasta el total endurecimiento tras la aplicación del material de relleno, adhesivo o de sellado.

Por medio aglutinante se deben entender en el marco de la presente invención, aquellas sustancias que unen los sustratos distintos o similares o bien pueden adherirse firmemente a ellos.

El concepto "endurecimiento", "curado" o conceptos similares hace referencia en el marco de este texto a las polireacciones, a como pueden transcurrir para algunos componentes en relación con el concepto de componente considerado. Una polireacción puede ser una polimerización radical, aniónica o catiónica, una policondensación o una poliadición, en la cual un grupo funcional reactivo puede reaccionar con otro grupo funcional adecuado de manera que el peso molecular de la molécula que lo contiene sufre un incremento. Por lo general también al mismo tiempo tienen lugar reacciones de reticulación.

Bajo la propiedad de "endurecible por rayos" se entiende en el marco de la presente invención la evolución de una polireacción bajo la influencia o efecto de la radiación. Por radiación se entiende aquí cualquier tipo de radiación que ocasiona una reticulación irreversible en la capa de aglutinante reticulable que se irradia. Son especialmente apropiados los rayos UV, de electrones, la luz visible y también la radiación IR.

Un grupo funcional reactivo endurecible por la radiación es, por ejemplo, un grupo con un doble enlace carbono-carbono.

Los datos del peso molecular respecto a los compuestos poliméricos se refieren, mientras no se diga lo contrario, al medio numérico del peso molecular (M_n). Todos los datos sobre el peso molecular se refieren, mientras no se diga lo contrario, a los valores como los que se obtienen por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Como componente (A) se emplean los compuestos monómeros, oligómeros y polímeros, siempre que presenten al menos un grupo funcional reactivo endurecible por la radiación. Se prefiere el componente (A) capaz de fluir en el intervalo de 18 hasta 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C.

Este tipo de compuestos que se emplean como componente (A) se eligen del grupo compuesto por: éster de arilo o cicloalquilo, éster de alquilo y de ácido poliacrílico y/o polimetacrílico, copolimerizado y/o homopolimerizado de ácido metacrílico y/o metacrílico, poliéster insaturado, poliéter, policarbonato, poliacetato, poliuretano, poliolefina, polímero de vinilo o de caucho así como caucho de nitrilo o estireno-butadieno.

Para la invención los compuestos que se emplean como componente (A) son, por ejemplo, los descritos en C.G. Roffey en "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", Verlag John Wiley & Sons, 1997, en las páginas 182 (derivados de vinilo), 482-485 (poliéster insaturado), 487-502 (acrilatos de poliéster, poliéter, epoxi, poliuretano y melamina), 504-508 (polímeros de organopolisiloxano reticulables por rayos) así como en R. Holmann y P. Oldring en "U.V. y E.B. Curing Formulation for Printing Inks, COatings and Paints", Verlag SIFA (Selective Industrial Training Associates Limited, London, U.K.), segunda edición, 1988, en las páginas 23-26 (epoxiacrilatos), 27-35 (acrilatos de uretano), 36-39 (acrilatos de poliéster), 39-41 (acrilatos de poliéter), 41 (polímeros de vinilo), 42-43 (poliéster insaturado).

Se emplean preferiblemente como componente (A) los compuestos del grupo: copolimerizados y/o homopolimerizados de ácido metacrílico y/o metacrílico, (met) acrilatos de poliéster, (met) acrilatos de epoxi o (met) acrilatos de poliuretano.

El atributo "(met) acrilato" debe equivaler aquí a una forma escrita abreviada de "acrilato y/o metacrilato".

Se prefieren los comonómeros del ácido (met)acrílico, que contienen estireno, metilestireno y/o otros alquilestirenos y/o alfa-olefinas como comonómeros.

Son adecuados como componentes (A) en particular el éster de acrilato o metacrilato difuncional y/o polifuncional. Dichos ésteres de acrilato o metacrilato incluyen preferiblemente los ésteres de ácido acrílico o metacrílico con polioles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o el éster de acrilato de alcoholes de poliéter. Los compuestos adecuados se han descrito en C.G. Roffey en "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", en las páginas 537-560 así como en R. Holman y P. Oldring "U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints" en las páginas 52-59.

Los compuestos especialmente preferidos a emplear como componente (A) incluyen los polioles alifáticos de éster de (met) acrilato con 2 hasta 40 átomos de carbono.

Este tipo de compuestos se eligen preferiblemente del grupo:

Neopentilglicoldi(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi (met)acrilato, trimetilolpropanotri(met) acrilato, pentaeritritetra(met)acrilato, así como éster de (met)acrilato del sorbitol y otros alcoholes de azúcar. Los ésteres de (met) acrilato de dioles alifáticos o cicloalifáticos pueden ser modificados con un éster alifático o un óxido de alquileo. Los acrilatos modificados por un éster alifático incluyen, por ejemplo, el di (met) acrilato de neopentilglicolhidroxipivalato y similares. Los compuestos de acrilato modificados por óxido de alquileo incluyen, por ejemplo, los di (met) acrilatos de neopentilglicol modificados por el óxido de etileno, di (met) acrilatos de neopentilglicol modificados por óxido de propileno, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados por el óxido de etileno o bien di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados por el óxido de propileno o mezclas de dos o más de los mismos.

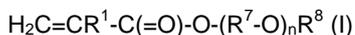
Se emplean también acrilatos o metacrilatos que contiene grupos aromáticos. Entre ellos se encuentran los compuestos de bisfenol-A, por ejemplo, diacrilatos o dimetacrilatos de aductos de bisfenol A con óxidos de alquileo, por ejemplo, aductos de bisfenol A con óxido de etileno y/o óxido de propileno.

Los monómeros de acrilato a base de polioles de poliéter abarcan, por ejemplo, (met) acrilatos modificados por el neopentilglicol, di (met) acrilatos de trimetilolpropano, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de polipropilenglicol y similares. Los monómeros de acrilato tri y polifuncionales incluyen, por ejemplo, trimetilolpropanotri(met)acrilato, pentaeritritoltri- y tetra(met)acrilato, dipentaeritritoltetra(met)acrilato, dipentaeritritolpenta(met)acrilato, dipentaeritritolhexa(met)acrilato, dipentaeritritolhexa(met)acrilato modificado por caprolactona, pentaeritritoltetra(met)acrilato, isocianurato de tris(met)acriloxietilo, isocianurato de tris(met)acriloxietilo modificado por caprolactona o tetra(met)acrilato de trimetilolpropano o mezclas de dos o más de los mismos.

Entre los mencionados monómeros de acrilato di, tri o polifuncionales, que se emplean conforme a la invención como componente (A), se prefieren los di-, tri-, y tetrapropilenglicoldiacrilatos, Neopentilglicolpropoxidi(met) acrilato, trimetilolpropanotri(met) acrilato, trimetilolpropanomonoetoxitri(met) acrilato y pentaeritritoltriacrilato.

Los ésteres de (met) acrilato se pueden fabricar a base de polioles que contienen grupos de uretano de manera que un polioli es sustituido por un isocianato di- o polifuncional, de tal forma que se forman prepolimeros de poliuretano con un grupo OH terminal, que son esterificados con ácido (met) acrílico para dar los correspondientes diésteres.

En una configuración especialmente preferida se emplean como componentes(A) los compuestos con la fórmula general (I):



con:

$R^1 = H, CH_3;$

$R^7 =$ grupo alquileo de cadena lineal o ramificada de C_2 hasta $C_{10};$

$R^8 =$ grupo de alquileo de cadena lineal o ramificada de C_1 hasta $C_{25};$

$n = 1$ hasta 25

Los compuestos preferidos de fórmula general (I) son el acrilato de metoxietilo, metacrilato de etoximetilo, metacrilato de metoxietoxietilo, acrilato de etoxietoxietilo, metacrilato de butildietilenglicol, acrilato de nonilfenol etoxilado, metacrilato de alcohol de laurilo etoxilado, acrilato de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, monoacrilato de metoxipolietilenglicol.

Se prefiere especialmente que el componente (A) se elija del grupo compuesto por: metacrilato de etilhexilo hidrofuncional, acrilato de octil-decilo, triacrilato etoxilado de trimetilolpropano, epoxiacrilato aromático o alifático, di(met)acrilato de neopentilglicol, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, pentaeritritetra(met)acrilato, di(met)acrilatos de neopentilglicolhidroxipivalato, di(met)acrilato de neopentilglicolhidroxipivalato modificado por caprolactona, di(met)acrilato de neopentilglicol modificado por óxido de etileno, di(met)acrilato de neopentilglicol modificado por óxido de propileno, di(met)acrilato de neopentilglicol modificado por óxido de etileno, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol modificado por óxido de propileno, di(met)acrilato de polietilenglicol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado por caprolactona, isocianurato de tris(met)acriloxietilo, isocianurato de tris(met)acriloxietilo modificado por caprolactona, diacrilato de di-, tri- y tetrapropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicolpropoxilato, Monoetoxitri(met)acrilato de trimetilolpropano, acrilato de poliéter modificado por aminas.

La masa molar del compuesto (A) se encuentra en la zona de 100 hasta 15000 g/mol, preferiblemente de 100 hasta 10000 g/mol y en particular se prefiere el intervalo de 100 hasta 8000 g/mol.

El compuesto (A) presenta un porcentaje del 5 hasta el 60% en peso, preferiblemente del 5 al 45% en peso,

en particular del 5 al 30% en peso, en un aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera.

Como componente (B) se emplean poliésteres acrilados con un grupo carboxílico terminal preferiblemente, polibutadieno modificado por ácido carboxílico y (met) acrilatos modificados por un ácido incorporados a polioles de poliéter. Estos últimos se obtienen haciendo reaccionar polioles de poliéter como el etilenglicol o el propilenglicol, con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, como el ácido adipínico o el ácido ftálico y el ácido (met) acrílico.

En particular se emplean como componente (B) los productos que se han publicado en la WO 01/16244 A1 y su contenido total se incluye expresamente en la presente solicitud de patente.

Los compuestos disponibles en el comercio preferidos, que se emplean como componente (B), se obtienen en la empresa Cognis bajo el nombre comercial PHOTOMER® 5429 f, 5432, 4173, 4149, 3038 ó 4017, en la empresa BASF bajo el nombre comercial Laromer PE 44F, PE 55F, PE 56F, 8800, 8981, 9004, en la empresa Cray Valley bajo el nombre Craynor 203, 293, 294 E, UVP 210, UVP 220 o en la empresa comercial Synocure AC 1007, en la empresa Rahn bajo el nombre comercial Genomer 6043, 6050, en la empresa UCB bajo el nombre Ebecryl 436, 438, 584, 586, 588.

La masa molar del compuesto (B) se encuentra en la zona de 100 hasta 15000 g/mol, preferiblemente de 100 hasta 10000 g/mol y en particular se prefiere el intervalo de 100 hasta 8000 g/mol. El compuesto (B) presenta un porcentaje del 5 hasta el 70% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso, en particular del 20 al 40% en peso, en un aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera.

Como componente (C) el aglutinante puede contener un material de relleno a escala n, que se elige preferiblemente del grupo: óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, seleniuros del segundo hasta del cuarto grupo principal, de los elementos de transición, de los lantánidos y/o del grupo de poliorganosiloxanos.

Los materiales de relleno a escala n se definen también como material de relleno nanodisperso o bien "nano-partículas", puesto que sus partículas más pequeñas capaces de formar una unidad rígida en una media ponderada numérica de todas las partículas en al menos una dirección opcional cualquiera para cada partícula, presentan una dispersión no mayor de 100 nanómetros (nm), preferiblemente no mayor de 500 nm y en particular no mayor de 100 nm.

Las nanopartículas poseen, por ejemplo, una estructura tipo bola, tipo barritas, tipo plaquitas o equivalen a mezclas de distintas estructuras. Las nanopartículas contenidas en un material de relleno a escala n presentan preferiblemente en una media ponderada numérica tamaños entre 1 y 40 nm, preferiblemente entre 3 y 30 nm. El tamaño de las partículas se determina preferiblemente conforme al método UPA (Analizador de Partículas Ultrafinas), por ejemplo según el procedimiento de la luz dispersa láser ("Laser Light Back Scattering"). Para evitar o impedir una aglomeración o un crecimiento conjunto de nanopartículas, éstas se pueden modificar superficialmente o bien revestirse superficialmente. Un método de este tipo adecuado para fabricar nanopartículas sin aglomerado se describe en un ejemplo de partículas de óxido de hierro, en la DE-A-19614136 en las columnas 8 hasta 10. En la DE-A-19726282 se indican algunas posibilidades para el revestimiento superficial de este tipo de nanopartículas con el fin de evitar una aglomeración. En una configuración preferida de la invención se emplean materiales de relleno a escala n, cuyos componentes más pequeños que forman una unidad rígida en la dispersión presentan en dos direcciones cualesquiera, que está dispuestas perpendicularmente una a la otra, respectivamente una dispersión de al menos diez veces el tamaño de los componentes en la dirección con la dispersión más pequeña del componente. El grosor de estas partículas es preferiblemente inferior a 10 nm.

El material de relleno a escala n se elige del grupo:

Óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, seleniuros del segundo hasta el cuarto grupo principal, de los elementos de transición o de los lantánidos, en particular, óxidos, hidróxidos, nitruros, halogenuros, carburos o compuestos de óxidos/hidróxidos/halogenuros de aluminio, silicio, zirconio, titanio, zinc, estaño, hierro o de los metales alcalinotérreos. Se trata básicamente de alúminas, por ejemplo, óxidos de aluminio, bohemita, bayerita, gibbsita, diáspora y similares. Son muy adecuados los silicatos de capas como, por ejemplo, bentonita, montmorillonita, hidrotalcita, hectorita, caolinita, bohemita, mica, vermiculita o sus mezclas. Se prefieren especialmente los filosilicatos, como el silicato de magnesio o el silicato de aluminio, así como la montmorillonita, saponita, beidelita, nontronita, hectorita, estevensita, vermiculita, halloysita o sus análogos sintéticos. De las modificaciones cristobalita, cuarzo y tridinita del dióxido de silicio, se prefiere la modificación de cuarzo.

Además son también adecuados el óxido de magnesio, óxido de aluminio, fluoruro de magnesio, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, seleniuro de cadmio, entre otros, como materiales de relleno a escala n. En una configuración especialmente preferida de la invención el componente (C) es dióxido de silicio amorfo.

Como método para medir las nanopartículas, en particular las partículas de dióxido de silicio amorfas, se emplea la Dispersión de neutrones a ángulo pequeño (SANS small angle neutron scattering). Este procedimiento de medición es utilizado con frecuencia por el experto y no precisa de explicación detallada alguna. En la medición SANS, se obtiene una curva de distribución del tamaño de partículas en la que, se aplica el porcentaje en volumen de partículas con el tamaño correspondiente (diámetro) frente al diámetro de las partículas. Como tamaño de

partícula medio en el sentido de la invención se define el pico de una curva de distribución SANS determinada, es decir la fracción más grande en volumen con partículas del diámetro correspondiente. El tamaño de partícula medio se sitúa preferiblemente entre 6 y 40 nm, más preferiblemente entre 8 y 30 nm, en particular entre 10 y 25 nm. Las partículas de dióxido de silicio son preferiblemente en forma de bola.

5 El porcentaje de material de relleno a escala n empleado como componente (C) en un aglutinante conforme a la invención es del 5% hasta el 50% en peso, preferiblemente del 20 hasta el 45% en peso, y especialmente del 30 hasta el 40% en peso.

10 En una configuración especialmente preferida el material de relleno a escala n en una fase capaz de fluir, de manera que la fase capaz de fluir contiene monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables. La fase capaz de fluir puede constar de una mezcla de componentes (A), (B) y (D), preferiblemente la fase capaz de fluir es de componente (A). Se prefiere especialmente que la fase capaz de fluir empleada como medio dispersante contenga escasas trazas de agua.

15 El método para fabricar este tipo de dispersiones así como las dispersiones de dióxido de silicio propiamente se muestra en EP-A1-1236765, cuyo contenido se incluye en su totalidad en la presente solicitud de patente.

Las dispersiones disponibles en el comercio de los componentes (A) y (C) proceden de la empresa Hanse Chemie bajo el nombre comercial Nanocryl®. Los productos empleados son preferiblemente el Nanocryl® XP21/0746, XP21/0768, XP21/0396, XP21/1045 o XP21/1515.

20 El material de relleno a escala n descrito como componente (C) es sustituido en la presente invención al menos parcialmente por polvo de espuma de vidrio.

En otra configuración preferida el aglutinante contiene al menos un compuesto orgánico de silicio como componente (D).

25 Del grupo de los compuestos orgánicos de silicio que se emplean como componente (D) se emplea como componente (D1) al menos un poliorganosiloxano reticulable tridimensionalmente, que tras la reticulación presenta un diámetro de partícula medio entre 70 nm y 1000 nm. Este tipo de poliorganosiloxanos se describe en EP-B1-0407834 en la página 3, fila 43 hasta página 4, fila 19.

En una configuración preferida el componente (D) es un producto de reacción como componente (D2), preferiblemente un producto de esterificación o de transesterificación, a base de ácido acrílico y/o metacrílico o de sus derivados con un silano, que se caracteriza por la fórmula general (II):

30
$$Y-A-Si((Z)_n)(T)_{3-n} \quad (II)$$

con

Y = grupo epóxido, OH, COOH, SH, NH₂, NHR'';

35 R'' = C₁-C₁₈-alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado; radical C₅-C₈-cicloalquilo, C₆-C₁₀-arilo, C₇-C₁₂-aralquilo; radical oxialquileno con hasta 4 átomos de C, preferiblemente -(CH₂-CH₂-O)_m-H y/o (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; A-Si((Z)_n)(X)_{3-n}; un radical siloxano con grupos alquilo, cicloalquilo o arilo sustituidos con aproximadamente 1 hasta unos 20 átomos de Si;

A = un grupo alquileno lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 hasta 12 átomos de C, preferiblemente un grupo alquileno lineal o ramificado con 1 hasta 4 átomos de C;

Z = grupo C₁-C₁₈-alquilo, preferiblemente grupo C₁-C₄-alquilo;

40 T = -NH₂; -NH-CO-R⁵, -OOC-R⁵; -O-N=C(R⁵)₂ ó OR⁶;

R⁵ = un radical C₁-C₁₈-alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo;

45 R⁶ = R⁵, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo; o bien un radical oxialquileno con hasta 4 átomos de C, preferiblemente -(CH₂-CH₂-O)_m-H y/o (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; un radical C₅-C₈-cicloalquilo; un radical C₆-C₁₀-arilo o un C₇-C₁₂-aralquilo;

m = 1 hasta 40, preferiblemente 1 hasta 20, en particular 1 hasta 10;

n = 0, 1 ó 2

Ejemplos de compuestos de la fórmula (II) son el H₂N-CH₂-Si(O-CH₂-CH₃)₃, HO-CH₂-Si(OCH₃)₃, HO-(CH₂)₃-O-CH₂-Si(O-CH₃)₃,

50 HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-Si(O-CH₃)₃, (HO-C₂H₄)₂-N-CH₂-Si(O-CH₃)₃, HO-(C₂H₄-O)₃-C₂H₄N(CH₃)-CH₂Si(O-CH₃)₃, H₂N-CH₂-C₆H₄-CH₂-NH-CH₂Si(O-CH₃)₃, HS-CH₂Si(O-CH₃)₃, H₂N-(CH₂)₃-NH-CH₂Si(O-CH₃)₃, H₂N-CH₂-CH₂-NH-CH₂Si(O-

5 $\text{CH}_3)_3$, $\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3)_2$ o bien $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$, así como mezclas de dos o más de ellos.

10 En el ámbito de la presente invención se emplea como silano de fórmula general (II), preferiblemente el 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropildimetoxifenilsilano y 3-aminopropildietoxisilano, en particular el 3-aminopropiltrimetoxisilano o la bis(3-trietoxisililpropil) amina, o mezclas de los mismos.

15 Los silanos que se obtienen en el comercio (3) son ofrecidos por Fa. Dynamit Nobel bajo la denominación DYNASYLAN®. Se trata de derivados de alcoxisilano con dos o tres radicales alcoxi y uno o dos radicales alquilo, a los cuales se pueden enlazar grupos funcionales, por ejemplo grupos amino, mercapto, metacriloxi o nitrilo o un radical halógeno como el cloro.

En particular se emplea preferiblemente como componente (D2) el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y/o el aliltriethoxisilano.

El componente (D2) se puede emplear solo o en mezcla con el componente (D1).

20 En otra configuración preferida se emplea el componente (D) como componente (D3), un silano que contiene un grupo uretano con un contenido en isocianato < 1% en peso de NCO, preferiblemente < 0,5% en peso de NCO y en particular del 0,1% en peso de NCO. EL componente (D3) puede emplearse solo o en mezcla con un componente (D1) y/o un componente (D2).

Este tipo de silanos que contienen grupos uretano se obtienen por reacción del poliisocianato © con silanos € de fórmula general (II).

25 Los componentes (D1), (D2) y/o (D3) se encuentran en un porcentaje de un 0,3% en peso, hasta un 20% en peso, preferiblemente en un 0,4% en peso hasta un 15% en peso y más especialmente en un 0,5% en peso.

Del grupo de compuestos orgánicos con silicio que se emplean como componente (D) se utilizan los silanos que contienen grupos uretano con al menos un grupo reactivo endurecible por radiación como componente (D4) en una configuración especialmente preferida.

30 El componente (D4) se fabrica de manera que al menos un poliisocianato (c) reacciona con al menos un compuesto (d), que tanto contiene un grupo funcional reactivo con grupos NCO como un grupo funcional reactivo endurecible por radiación, y con al menos un silano (e) de la fórmula (II). Este tipo de procedimientos son bien conocidos por el experto.

35 En el sentido de la invención se eligen preferiblemente diisocianatos asimétricos y/o prepolímeros de poliuretano con grupos NCO libres del grupo de los poliisocianatos (c).

Los diisocianatos asimétricos presentan grupos de isocianato en la molécula, que se diferencian por su reactividad. Los diisocianatos asimétricos preferidos son el 2,4-difenilmetanodiisocianato (MDI), los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), y el isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI).

40 De la literatura el experto puede extraer datos respecto al amplio espectro de componentes adecuados de polioliol y de isocianato así como respecto al método para fabricar prepolímeros de poliuretano. Por ejemplo, de EP 150 444, EP 0 590 398 ó de WO 99/24486.

45 Se emplea preferiblemente como poliisocianato (c) un prepolímero de poliuretano pobre en monómeros, donde por "pobre en monómeros" en la presente invención se entiende una concentración baja de monómeros, especialmente de diisocianatos aromáticos en prepolímeros PU con grupos NCO libres. La concentración de estos denominados "monómeros residuales" se encuentra preferiblemente entre 0 y 0,5% en peso, en particular entre 0 y 0,2% en peso, respecto a la composición de prepolímeros de PU con grupos libres de NCO. LOs prepolímeros de PU pobres en monómeros con grupos de NCO libres se conocen de la DE 4136490, de la WO 01/40342 así como de la WO 97/46603 y expresamente del objetivo de esta invención.

50 El grupo funcional reactivo con un grupo NCO es un grupo que presenta un átomo de hidrógeno activo unido a un átomo de N-, O ó S, determinable según la prueba de Zerewittinoff. Entre otros se encuentran dentro de este grupo los átomos de hidrógeno de los grupos tiol, hidroxil, imino, amino, carboxil y del agua.

Se emplea preferiblemente como compuesto (d) un (met)acrilato, que tiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos NCO como también al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos, y su fórmula general (III) es la siguiente:

55 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2-\text{Y}$ (III)

con:

Y = un grupo reactivo frente a grupos NCO, preferiblemente OH, COOH, SH, NH₂, NHR³;

R¹ = H, CH₃;

5 R² = grupo alquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 2 hasta 21 átomos de carbono, si fuera preciso con grupos funcionales, por ejemplo, con un grupo fenoxi o acetoxi; preferiblemente 2 hasta 6 átomos de carbono, en particular un grupo etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, o bien óxido C₂-C₄-alquileo, preferiblemente un grupo a base de óxido de etileno y/o óxido de propileno, en particular un grupo de óxido de etileno con 2 hasta 10 unidades de óxido de etileno y/o un grupo de óxido de propileno con 1 hasta 7 unidades de óxido de propileno;

10 R³ = radical C₁-C₈-alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado; C₅-C₈-cicloalquilo, C₆-C₁₀-arilo, C₇-C₁₂-aralquilo.

La fabricación de este tipo de (met)acrilatos de fórmula general (III) es bien conocida por el experto.

15 Se emplean preferiblemente como (met)acrilatos de fórmula general (III) los hidroxí(met)acrilatos (Y=OH), por ejemplo, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroximetilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, 6-hidroximetilacrilato, polietilenglicolacrilato, polietilenglicolmetacrilato, polipropilenglicolacrilato y polipropilenglicolmetacrilato, mono(met)acrilato de glicerina, 1,3-di(met)acrilato de glicerina, 3-fenoxi-2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-toluloxi-2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-acetoxi-2-hidroxipropil(met)acrilato, éster 2-hidroxí-3-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi] propil de ácido 4-hidroxí-benzoico, 2-hidroxibutil(met)acrilato, 3-hidroxibutil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 6-hidroxihexil(met)acrilato.

Los hidroxíacrilatos o metacrilatos se emplearán por lo tanto solos o en una mezcla.

20 Las cantidades de poliisocianato (c) y (met)acrilato de fórmula general (III) se pueden elegir en un amplio intervalo. Así la relación o el cociente del grupo NCO del poliisocianato(c) frente al grupo Y reactivo de grupos NCO del (met)acrilato de fórmula general (III) se encuentra entre 0,6:1 hasta 20:1. La relación NCO:Y es preferiblemente de 1,2:1 hasta 10:1.

25 La masa molar del producto de reacción del poliisocianato (c) con el compuesto (d), que contiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos NCO así como al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos, se encuentra entre 100 g/mol y 10000 g/mol, preferiblemente entre 110 g/mol y 6000 g/mol y en particular entre 120 g/mol y 4000 g/mol. El valor de NCO del producto de reacción del poliisocianato (c) con el compuesto (d), que contiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos NCO así como al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos, se encuentra entre un 2% en peso y un 30% en peso, preferiblemente entre un 5% en peso y un 25% en peso (determinado según Spiegelberger).

30 Para la fabricación del componente (D4) se pueden emplear tanto mezclas de poliisocianatos (c) como mezclas de silano (e).

La reacción del componente de poliisocianato (c) con el silano (e) se lleva a cabo en una relación molar NCO/Y de 1:0,01 hasta 1, preferiblemente de 1:0,05 hasta 0,7 y en particular de 1:0,1 hasta 0,4.

35 El producto de reacción del componente de poliisocianato (c) y el silano (e) presenta un valor NCO de 1-30%, preferiblemente de 10-28%, y en particular de 15-25%, determinada según Spiegelberger y posee una masa molar de 100 g/mol hasta 1000 g/mol. El método para fabricar este tipo de productos de reacción y los propios productos de reacción se han publicado en el DE-A1-10162642.

40 Para la fabricación del componente (D4) se hacen reaccionar al menos un poliisocianato (c), al menos un compuesto (d), que contiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos NCO así como al menos un grupo funcional reactivo endurecible por rayos, y al menos un silano (e) en una reacción llamada "reacción de un componente". La reacción se puede llevar a cabo por etapas, es decir, en una primera etapa (c) reacciona con (d) ó (e) y en una segunda etapa (e) ó (d) vuelven a reaccionar con el producto de reacción correspondiente de la primera etapa.

45 Hacia el final de la reacción el componente (D4) presenta un contenido en poliisocianato monomérico libre <0,05% en peso, respecto al peso total del componente (D4).

Para que el componente (D) se mezcle de forma estable con el aglutinante conforme a la invención, no debe contener grupos reactivos con los componentes restantes en las condiciones de almacenamiento. Básicamente debe estar exento de grupos isocianato.

50 En una configuración preferida de la invención se puede llevar a cabo una reacción en la superficie del componente (C) con el componente (D) en presencia de un compuesto metálico de fórmula (IV):

MR_x⁹ (IV)

como componente (E)

El metal M de este compuesto se elige entre dichos elementos de los grupos principal y secundario del sistema periódico, que pueden existir formalmente en la etapa de oxidación 3 ó 4. Preferiblemente se trata del Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, B ó Al. Según el valor $x=3$ ó 4.

El radical R^9 , que puede ser igual o distinto, se elige del grupo formado por halógenos, grupos alcoxi, alcóxicarbonilo e hidroxilo. Puesto que muchos compuestos metálicos con el nivel de oxidación formal 3 ó 4 se pueden presentar también como complejos con un gran número de ligandos, el aglutinante puede contener en lugar de estos compuestos también otros compuestos en los cuales una parte o todos los grupos R^9 de la fórmula (IV) sean sustituidos por uno o más ligandos L, que se unan más fuertemente al metal M que el grupo R^9 . Los compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, en la DE 10044216 A1 (página 4, filas 1 hasta 31).

Los compuestos metálicos adecuados se conocen por la denominación de "agente aglomerante o adhesivo" y constituyen uno o varios centros metálicos como el Si, Ti, Zr ó Al, que están enlazados a grupos orgánicos funcionales.

Los compuestos de aluminio, zirconio o titanio correspondientes se han descrito, por ejemplo, en la DE 4128743 C2 en las páginas 7 y 8, de manera que para los compuestos de Zr y Ti $r=0$.

Preferiblemente se emplea como componente (E) el titanato de tetrabutilo, octanoato de estaño(II), dilaurato de estaño de dibutilo, tetraetoxisilano o metiltrimetoxisilano. Otros compuestos metálicos (IV) que se emplean como componente (E) se describen en la EP 1342742 A1 en la página 5, filas 28 a 52.

Desde el punto de vista comercial se puede hablar de los titanatos de Fa. Kenrich Petrochemicals, Inc. Se comercializan bajo la denominación "KR" ó "LICA". AL igual que los silanos anteriormente mencionados, estos reactivos son compuestos con radicales alcoxi y si fuera preciso los radicales se sustituyen por grupos funcionales que está unidos al centro metálico por el oxígeno. Los grupos funcionales son, por ejemplo, los grupos amino, mercapto o hidroxilo.

Los compuestos de zirconato adecuados son, por ejemplo, los compuestos que se obtienen como reactivos "KZ" ó "LZ" en Kenrich Petrochemicals, Inc., si fuera preciso con grupos amino o mercapto.

El componente (E) se emplea preferiblemente en el aglutinante conforme a la invención en un 0 hasta un 12% en peso, preferiblemente en un 0,5 hasta 10% en peso y en particular en un 1% en peso hasta un 5% en peso, respecto a la cantidad total de componentes empleados. La reacción tiene lugar en particular bajo la influencia del agua, es decir, en particular tras aplicarlo como adhesivo la humedad puede penetrar en el adhesivo y garantizar una reticulación química entre los componentes C y D y si fuera necesario el E.

La polireacción de los grupos endurecibles por la radiación se desencadena por medio de los rayos de electrones, rayos UV, luz visible, pero también por la radiación IR. En una irradiación por electrones o rayos UV se ajustan las propiedades deseadas del producto por medio de la dosis de rayos, en el caso de rayos IR la temperatura del producto y el tiempo de tratamiento. El proceso del endurecimiento o fraguado fotoquímico puede ser investigado mediante espectroscopía IR (intensidad y relación de las bandas $C=C$ y $C=O$).

En el ámbito de la invención es preferible la irradiación con luz UV o con rayos de electrones.

Para el caso que el aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera deba ser polimerizado bajo la radiación UV, al menos un fotoiniciador (F) se encuentra en la composición de aglutinante.

Se emplea preferiblemente un fotoiniciador (F), que en la radiación con luz de una longitud de onda de aproximadamente 215 hasta 480 nm es capaz de iniciar una polimerización radical de los dobles enlaces olefínicos insaturados. En el campo de la presente invención todos los fotoiniciadores habituales en el comercio que son compatibles con el aglutinante conforme a la invención, es decir al menos dan lugar a mezclas homogéneas, son adecuados fundamentalmente para ser empleados como fotoiniciador (F)

Ejemplos de esto son todas las sustancias fragmentadas Norrish tipo I. Por ejemplo, la benzofenona, alcanfor quinona, Quantacure (fabricante: International Biosynthetics), Kayacure MBP (fabricante Nippon Kayaku), Esacure BO (fabricante: Fratelli Lamberti), Trigonal 14 (fabricante: Akzo), fotoiniciadores de la serie Irgacure®, o Darocur® (Firma Ciba), por ejemplo Darocur® 1173 y/o Fi-4 (fabricante: Eastman). Son especialmente adecuados el Irgacure® 651, Irgacure® 369, Irgacure® 184, Irgacure® 907, Irgacure® 784, Irgacure 500, Irgacure 1000, Darocur MBF, Irgacure 1300, Darocur 4265, Darocur TPO, Irgacure 819 y 918 DW, Irgacure 2022 o Irgacure® 2959 o mezclas de dos o más de los mismos. Además son adecuados los compuestos de óxido de fosfina (Lucirin TPO, fabricante: BASF AG), que se puede emplear con uno o varios de los fotoiniciadores mencionados.

El aglutinante conforme a la invención con propiedades barrera contiene un fotoiniciador (F) en una cantidad del 0 hasta el 15% en peso, preferiblemente del 0,5 hasta el 10% en peso, en particular del 1 hasta el 5% en peso, respecto a la cantidad total de compuesto aglutinante.

Si se diera el caso el aglutinante conforme a la invención puede contener aditivos (G), que pueden tener un porcentaje de aglutinante total de hasta aproximadamente un 50% en peso. Entre los aditivos (G) empleados en el

marco de la presente invención se encuentran, por ejemplo, plastificantes, catalizadores, estabilizadores, medios dispersantes, antioxidantes, colorantes y otros medios que influyen en la capacidad de fluencia de la dispersión del componente (C) en el componente (A), (B) ó (D) o en una mezcla de estos componentes.

El aglutinante con propiedades barrera contiene preferiblemente

- 5 I) 5 hasta 80% en peso, preferiblemente hasta un 60% en peso, en particular hasta un 45% en peso, en especial entre un 5 y un 30% en peso, de al menos un compuesto capaz de fluir en la zona entre 18 y 100°C, preferiblemente de 20°C a 80°C, con al menos un grupo funcional reactivo endurecible por la radiación como componente (A);
- 10 II) 1 hasta 70% en peso, preferiblemente más de un 5% en peso, en particular entre un 10 y un 60% en peso, en especial entre un 30 y un 40% en peso, de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo endurecible por la radiación y al menos un grupo COOH como componente (B);
- 15 III) 5 hasta 50% en peso, preferiblemente 20 hasta un 45% en peso, en particular entre un 30 y un 45% en peso, de al menos un material de relleno a escala n como componente (C), que se elige preferiblemente del grupo siguiente: óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, seleniuros del segundo hasta el cuarto grupo principal, de los elementos de transición, de los lantánidos y/o del grupo de poliorganosiloxanos.
- IV) 0 hasta el 50% en peso, preferiblemente 0,3 hasta 40% en peso, en particular del 0,5 al 30% en peso, al menos de un compuesto orgánico de silicio como componente (D),
- 20 V) 0 hasta el 12% en peso, preferiblemente 0,5 hasta 10% en peso, en particular entre el 1 y el 5% en peso de un compuesto metálico de fórmula (IV)



con M = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, B, Al,

$$X = 3 \text{ ó } 4$$

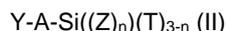
- 25 R⁹ = halógenos, grupos alcoxi, alcóxicarbonilo e hidroxilo, donde el radical R es igual o distinto, como componente (E),
- VI) 0 hasta el 15% en peso, preferiblemente 0,5 hasta 10% en peso, en particular entre el 1 y el 5% en peso de un fotoiniciador como componente (F),

- 30 0 hasta 50% en peso de aditivos como componente (G), elegidos del grupo de los plastificantes, catalizadores, estabilizadores, medios dispersantes, antioxidantes, colorantes, materiales de relleno y otros medios que influyen en la capacidad de fluencia de la dispersión del componente (C) en el componente (A), (B) ó (D) o en una mezcla de estos componentes,

de manera que la suma de los componentes mencionados equivale a un 100% en peso.

En una configuración especial el aglutinante con propiedades barrera contiene

- 35 10 hasta 50% en peso, en particular 15 hasta 40% en peso de compuesto orgánico de silicio como componente (D4), de manera que el componente (D4) se obtiene por reacción de
- (i) un prepolímero de poliuretano pobre en monómeros con grupos NCO libres como el poliisocianato (a), donde el prepolímero de poliuretano pobre en monómeros es un producto de adición de al menos un poliisocianato del grupo IPDI, MDI ó TDI y de al menos un poliol con una masa molar de 150 g/mol hasta 2000 g/mol; y de al menos
- 40 (ii) un hidroxiacrilato del grupo del 2-hidroxietil (met) acrilato, 2-hidroxipropil (met) acrilato, 3-hidroxipropil (met) acrilato, 6-hidroxihexil (met) acrilato y de al menos
- (iii) un compuesto de fórmula:



con

- 45 Y = un grupo OH, COOH, SH, NH₂, NHR'' reactivo frente a grupos NCO;

R'' = C₁-C₁₈-alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado; radical C₅-C₈-cicloalquilo, C₆-C₁₀-arilo, C₇-C₁₂-aralquilo; radical oxialquilenos con hasta 4 átomos de C, preferiblemente -(CH₂-CH₂-O)_m-H y/o (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; A-Si((Z)_n)(X)_{3-n}; un radical siloxano con grupos alquilo, cicloalquilo o arilo sustituidos con aproximadamente 1 hasta unos 20 átomos de Si;

A = un grupo alquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 hasta 12 átomos de C, preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 hasta 4 átomos de C;

Z = grupo C₁-C₁₈-alquilo, preferiblemente grupo C₁-C₄-alquilo;

T = -NH₂; -NH-CO-R⁵, -OOC-R⁵; -o-N=C(R⁵)₂ ó OR⁶;

5 R⁵ = un radical C₁-C₁₈-alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo;

R⁶ = R⁵, preferiblemente un radical metilo, etilo, propilo o iso-propilo; o bien un radical oxialquileo con hasta 4 átomos de C, preferiblemente -(CH₂-CH₂-O)_m-H y/o (CH₂-CH(CH₃)-O)_m-H; un radical C₅-C₈-cicloalquilo; un radical C₆-C₁₀-arilo o un C₇-C₁₂-aralquilo;

10 m = 1 hasta 40, preferiblemente 1 hasta 20, en particular 1 hasta 10;

n = 0, 1 ó 2

15 El prepolímero de poliuretano pobre en monómeros de la fase (I) contiene menos de un 0,5% en peso, preferiblemente menos de un 0,3 y en particular menos de un 0,1% en peso de poliisocianato monómero libre del grupo IPDI, MDI ó TDI, respecto a la cantidad total de prepolímero de PU. Los grupos de isocianato existentes deben reaccionar durante la reacción de los componentes i, ii, iii para dar el D4.

En otra configuración de la invención los componentes (D1), (D2) y/o (D3) contienen entre un 0,3% en peso y un 20% en peso, preferiblemente entre un 0,4% en peso y un 15% en peso, y en particular entre un 0,5% en peso y un 10% en peso, respecto a la composición total de componentes (I) hasta (VII).

20 El aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con las propiedades barrera puede contener, según el sector de aplicación requerido, incluso hasta un 60% en peso de un disolvente inerte.

25 Como disolvente se emplean fundamentalmente todos los disolventes conocidos por el experto, en particular, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de dichos disolventes son el cloruro de metileno, tricloroetileno, toluol, xilol, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metilisobutilcetona, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenzol, dietilcetona, Di-isobutilcetona, dioxano, acetato de etilo, acetato de etilenglicolmonobutyleter, acetato de etilenglicolmonoetilo, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metiletilcetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados.

30 La fabricación del aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera puede realizarse mediante las técnicas habituales, conocidas por el experto, en el sector de la fabricación de mezclas poliméricas.

35 EL endurecimiento del aglutinante conduce a revestimientos rígidos, es decir, no adherentes y en particular a revestimientos resistentes a arañazos, a materiales o sustancias de relleno o sellado con propiedades flexibles o incluso a sustancias adhesivas que se adhieren a la superficie. Los aglutinantes endurecibles por rayos conforme a la invención con propiedades barrera se pueden emplear como medios de revestimiento, sustancias adhesivas, de relleno o de sellado y se caracterizan por unas propiedades barrera frente a CO₂, O₂, N₂, mezclas de gases, por ejemplo, de CO₂ y N₂, vapor de agua y sustancias aromáticas.

40 Fundamentalmente se emplea el aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera para el llenado, sellado, revestimiento y adherencia de distintos materiales. Entre los materiales se encuentran, por ejemplo, la madera, metal, vidrio, fibras vegetales, piedra, papel, hidrato de celulosa, plásticos como el poliestireno, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, copolímeros de acetatolefinas de vinilo, poliamidas o láminas metálicas, por ejemplo de aluminio, plomo o cobre.

45 El aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera se puede aplicar al sustrato mediante todos los métodos adecuados, por ejemplo, por pulverizado, rascado, aplicación de 3-4 rodillos en el caso del uso de un aglutinante sin disolvente o de 2 rodillos en el caso de utilizar un aglutinante que tiene disolvente.

50 El aglutinante endurecible por rayos con propiedades barrera es adecuado para el revestimiento de sustratos de vidrio, metal, plástico, papel, cerámica etc... mediante su inmersión, fundición, flotación, pulverización, pulverización electrostática, barnizado por inmersión etc.. Los aglutinantes son especialmente adecuados para el revestimiento de artículos ópticos, opto eléctricos o electrónicos y para el revestimiento de recipientes para sustancias propulsoras y calefactoras.

55 Con el aglutinante endurecible por rayos se dispone de sustancias adhesivas con propiedades barrera, que son especialmente adecuadas para fabricar uniones de láminas. Mediante un contenido inferior al 0,05% en peso en poliisocianato monómero, el aglutinante puede ser empleado para uniones de láminas flexibles que se emplean en el sector del envasado de alimentos.

Otro objetivo de la presente invención consiste en hallar un método para fabricar uniones de láminas, de al menos dos láminas de plástico distintas o iguales, que se obtendrán por la adherencia total o parcial de láminas, utilizando aglutinante endurecible por rayos conforme a la invención con propiedades barrera.

La aplicación del aglutinante sobre las láminas que se van a adherir puede realizarse con las máquinas que se emplean normalmente para dichos fines, por ejemplo, con máquinas de laminado convencionales. Es especialmente adecuada la aplicación del aglutinante en un estado líquido a una lámina que se va a adherir a un laminado, por ejemplo, a una lámina de plástico o metal. La viscosidad del aglutinante se elige de manera que a unas temperaturas de tratamiento típicas presenta una viscosidad de aproximadamente 1000 mPa's hasta 5000 mPa's (medido según Brookfield, Digital Viscosimeter RVT DV-II, Spindel 27). Las temperaturas de tratamiento típicas son, por ejemplo, de aproximadamente 25°C hasta unos 75°C para la fabricación de láminas de envasado flexibles (flexible packaging), de unos 70 hasta 90°C para el forrado o recubrimiento por pegado de láminas de mucho brillo y de unos 80 hasta 130°C en aplicaciones en el sector textil.

La lámina revestida con el aglutinante endurecible por rayos que contiene disolvente con propiedades barrera se seca inicialmente en un canal de secado a 40 hasta 120°C, luego se pega a ella otra lámina, si es preciso a presión, y se irradia. En el caso de aglutinante sin disolvente no se precisa la etapa de secado.

El aglutinante endurecible por rayos con propiedades barrera gana en peso molecular por la irradiación y la reacción de reticulación ligada a ella, teniendo por tanto mayor cohesión y posee una superficie adherente. La irradiación se lleva a cabo mediante luz UV, y el aglutinante empleado conforme a la invención contiene al menos un fotoiniciador como componente (F).

El método descrito se puede repetir varias veces de manera que se puedan fabricar uniones de láminas que consten de más de dos capas adheridas.

El método conforme a la invención puede llevarse a cabo en una atmósfera de gas protector, es decir, en presencia de gases inertes como el nitrógeno. Pero también es preferible que se realice en una atmósfera normal como la típica de las naves de producción.

Otro objetivo de la invención en una lámina protectora, fabricada utilizando el aglutinante conforme a la invención. La lámina protectora es especialmente adecuada como lámina barrera para el envasado de alimentos. En la práctica del envasado de alimentos se habla de láminas barrera, cuando la permeabilidad del oxígeno $Q(O_2) < 100 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{día} \times \text{bar})$ y la permeabilidad del vapor de agua $Q(H_2O) < 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{día})$ a 23°C y un 85% de humedad relativa (Delventhal, Verpackungs-Rundschau 3/1991, página 19-23).

El polímero contenido como aglutinante en la sustancia adhesiva, de sellado o de revestimiento conforme a la invención como aglutinante corresponde a la fórmula (I) general conforme a otra configuración

$$R_y^1$$


en la que R es un elemento base orgánico,

A equivale a un grupo carboxi, carbamato, ureido, uretano o sulfonato o bien a un átomo de oxígeno, R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono ó OR^2 , R^2 es un radical alquilo con 1 hasta 4 átomos de C o bien un radical acilo con 1 hasta 4 átomos de C, R^3 es un radical alquileo sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, con 1 hasta 8 átomos de C, $y=0$ hasta 2, $z=3-y$ y $n=1$ hasta 1000, donde los radicales sillio pueden ser iguales o distintos y en el caso de varios radicales R^1 ó R^2 , estos pueden ser iguales o diferentes.

El elemento base orgánico se elige preferiblemente del grupo que engloba las resinas alquídicas, las resinas alquídicas modificadas por aceite, poliéster insaturado, aceites naturales, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, así como epóxidos, poliamidas, poliéster termoplástico, como por ejemplo, el tereftalato de polietileno y el tereftalato de polibutileno, policarbonatos, polietilenos, polibutilenos, poliestirols, polipropilenos, co y terpolímeros de etilenpropileno, acrilatos, por ejemplo, homo y copolímeros de ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, sus sales y resinas fenólicas similares, homo y copolímeros de polioximetileno, poliuretano, polisulfona, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosa, butirato de vinilo, polímeros de vinilo, por ejemplo, cloruro de vinilo y/o los polímeros que contienen acetato de vinilo, etilcelulosa, acetato y butirato de celulosa, rayón, goma clara, ceras, copolímeros de etileno como, por ejemplo, el copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de acrilato de etileno, cauchos orgánicos, resinas de silicona y similares. Otros ejemplos incluyen poliéteres como el óxido de polietileno, óxido de polipropileno y politetrahidrofurano, polioli, poli(met)acrilato, alcohol de polivinilo. De los elementos base poliméricos mencionados se prefieren los poliéteres, poliésteres, poliuretanos y polioles.

Otras composiciones preferidas corresponden a materiales de revestimiento y de sellado, adhesivos, que se unen físicamente. Por material de revestimiento, sellado y adhesivo que se une físicamente se entiende, por ejemplo, los adhesivos de dispersión, adhesivos en disolvente y adhesivos fusionables.

Los adhesivos en dispersión se fabrican normalmente por combinación de dispersiones de polímeros como,

por ejemplo, las dispersiones de acetato de polivinilo y de poliacrilato.

Una composición preferida incluye una dispersión acuosa de copolímeros de estireno o de alfa-metilestireno con dienos o derivados de acilo del grupo del estireno-butadieno, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido de ácido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de gran resistencia al impacto a base de copolímeros de estireno y otro polímero, como por ejemplo, un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; así como copolímeros en bloque del estireno, como por ejemplo el estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno/butileno-estireno o estireno-etileno/ propileno-estireno.

Una composición preferida incluye al menos una emulsión acuosa de cauchos sintéticos o naturales, como por ejemplo, copolímeros de caucho natural-látex o látex de copolímeros carboxilados de estireno-butadieno. Esta composición preferida se puede emplear sola conforme a la invención como el así llamado sistema al 100% o bien dispersada en agua o disuelta en un disolvente.

Otra composición preferida incluye polímeros, que se derivan de los ácidos alfa-beta-insaturados y de sus derivados, como los poliacrilatos y polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilo. Esta composición preferida puede ser empleada sola como un sistema al 100% o bien dispersada en agua o disuelta en un disolvente.

Otra composición preferida incluye los polímeros que contienen halógenos, como por ejemplo, el policloropreno, caucho clorado, polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímero de epiclorhidrina, en particular polímeros de compuestos vinílicos que contienen halógenos, como por ejemplo, el cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; así como sus copolímeros, como el cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo. Estas composiciones preferidas se podrán emplear solas como sistemas al 100% o dispersas en agua o disueltas en un disolvente.

Ejemplo de configuración

Compuesto de materias primas de la tabla de recetas de silicona

Denominación química de las materias primas

Nombre comercial	Denominación general de la materia prima
Polímero FD 80	Dihidroxipolidimetoxisilano
Plastificante 1000	Trimetilsililpolidimetilsilano
Reticulante ES 24	Mezcla de alquilacetoxisilanos y siloxanos
HDK V 15	Acido silícico altamente disperso
Catalizador SK	Compuesto orgánico de estaño (diacetato de estaño dibutílico)

Método de fabricación:

La fabricación se lleva a cabo en Speedmixer DAC 400 FVZ de Fa. Hauschild Engineering.

1. Pesada del polímero FD 80
2. Pesada del plastificante 1000
3. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos
4. Pesada del reticulante ES 24
5. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos
6. Pesada de HDK V 15 y polvo de vidrio K3, Trovotech, 1/3 de la correspondiente concentración de materia prima
7. Hacer el vacío
8. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos
9. Pesada de HDK V 15 y polvo de vidrio K3, Trovotech, 1/3 de la correspondiente concentración de materia prima
10. Hacer el vacío

11. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos
12. Pesada de HDK V 15 y polvo de vidrio K3, Trovotech, 1/3 de la correspondiente concentración de materia prima
13. Hacer el vacío
- 5 14. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos
15. Pesada del catalizador SK
16. Mezclado con Speedmixer a 2000 rpm, durante 30 segundos

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Compuestos endurecibles química o físicamente adecuados como materiales de revestimiento, sellado hermético o adhesivos, que contienen al menos un aglutinante que se elige del grupo compuesto por monómeros, prepolímeros o polímeros reticulables o polimerizables, y al menos un material de relleno, que se caracterizan por que el porcentaje en material de relleno es de un 0,2 hasta un 70% en peso respecto al peso total de los compuestos y por que un 10 hasta un 100% en peso del material de relleno consta de partículas de vidrio con un tamaño de partícula de 100 nm hasta 20 µm, que se han obtenido triturando vidrio alcalino o neutro espumado.
- 10 **2.** Compuestos conforme a la reivindicación 1, que se caracterizan por que la superficie de las partículas de vidrio ha sido modificada químicamente.
- 10 **3.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que contienen un éster de ácido 2-cianoacrílico como monómero reticulable.
- 15 **4.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que contienen un aglutinante de poliuretano a base de al menos un poliisocianato y al menos un poliol y/o poliamina como aglutinante.
- 15 **5.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que contienen una dispersión a base de acetato de polivinilo, poliacrilato, polibutadieno-estireno, polivinilideno, poliuretano, policloropreno, caucho, copolímeros de acetato de vinilo-acrilato, maleinatos o poliolefinas, como aglutinante.
- 20 **6.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que contienen un adhesivo fusionable como aglutinante.
- 20 **7.** Compuestos conforme a la reivindicación 6, que se caracterizan por que el adhesivo fusionable se elige del grupo compuesto por adhesivos de contacto, poliolefinas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, poliamidas, poliuretanos, poliuretanos con un grupo silano terminal y poliamidas con un grupo silano terminal.
- 25 **8.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que contienen resinas epoxi como aglutinante.
- 25 **9.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que como aglutinante contienen siliconas, polímeros endurecidos por silano, siliconas modificadas (polímeros MS), polisulfuros, poliuretano, caucho, poliacrilatos, sustancias de sellado en dispersión, cloruro de polivinilo y/o otros plastisoles.
- 25 **10.** Compuestos conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracterizan por que como aglutinante contienen un aglutinante de poliuretano de dos componentes y como material de relleno además de las partículas de vidrio contienen virutas de madera y/o material que contiene celulosa.