

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 171**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08J 9/30 (2006.01)

C09J 201/10 (2006.01)

C09J 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2007 E 07150155 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2072564**

54 Título: **Espuma polímera monocomponente que se endurece con la humedad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2013

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
ZUGERSTRASSE 50
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**ERDELT, SABINE;
CUTRI, ROBERTO y
JÄGER, URS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 429 171 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

Espuma polímera monocomponente que se endurece con la humedad

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de las espumas monocomponente que se endurecen con la humedad, a partir de polímeros que tienen grupos isocianato y/o grupos alcoxisilano.

Estado de la técnica

10 Desde hace mucho tiempo se preparan composiciones en forma de espuma que, debido al menor consumo de material y a los ahorros de coste que esto conlleva y/o por la reducción del peso, así como también para modificar las propiedades de una composición, o para rellenar espacios vacíos para insonorización o potenciación del sonido, se utilizan mayoritariamente como adhesivos o selladores.

15 También se conocen composiciones de poliuretano que se mantienen, por ejemplo, en recipientes a presión, en los que en el momento de la aplicación de la composición, es decir, cuando ésta abandona el recipiente a presión y se produce la consiguiente disminución de la presión, forma una espuma por la acción de un gas propelente. También se conocen, por ejemplo, composiciones que contienen agentes propelentes que se activan con el calor o la humedad, y que solo forman una espuma después de su aplicación. El inconveniente de estos procedimientos de espumación es que resulta prácticamente imposible lograr una aplicación precisa de la espuma. No es posible predecir con exactitud el aumento de volumen de la composición y la dirección en la que la espuma se expandirá cuando se forme por la acción de agentes propelentes químicos o físicos, durante o después de la aplicación. Por ejemplo, la espuma en expansión puede desplazar los sustratos que se deben adherir entre sí, o puede filtrarse a través de juntas de obturación, con lo que se obtienen productos finales defectuosos.

20 Un inconveniente adicional de este tipo de espumas es que el grado de espumación es muy difícil de ajustar y no se puede comprobar antes de la aplicación.

Compendio de la invención

25 La misión de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, capaz de superar los inconvenientes del estado de la técnica y que pueda ser aplicada con precisión.

30 Según la invención, esto se consigue a través de las características de la primera reivindicación. Sorprendentemente, se ha encontrado que una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, que se encuentre en forma de espuma ya antes de su aplicación, resulta especialmente apropiada para su uso como adhesivo, sellador, para la fabricación de recubrimientos o para el esponjado de estructuras huecas.

35 La ventaja de la presente invención radica, entre otras, en que se amplía el campo de aplicación de las composiciones monocomponente que se endurecen con la humedad, y que éstas se pueden usar como espumas también en grandes superficies, con un coste favorable y ahorro de peso. Una ventaja adicional y muy importante es que la espuma monocomponente que se endurece con la humedad se puede aplicar con gran precisión, conservando esencialmente su forma y estructura durante el proceso de endurecimiento. De esta forma, con espumas polímeras monocomponente que se endurecen con la humedad es posible preparar uniones adhesivas o juntas de sellado de gran precisión. Otra ventaja de la invención es que se puede ajustar con mucha exactitud el grado de espumación de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, y también es posible fabricar espumas con una muy alta proporción de gas. A través del ajuste exacto del grado de espumación se pueden preparar, a partir de composiciones monocomponente idénticas que se endurecen con la humedad, espumas que exhiben propiedades diferentes y que se pueden utilizar con distintos objetivos.

40 Por medio de un procedimiento adecuado para la fabricación y la aplicación inmediatamente subsiguiente de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, resulta posible incluso modificar el contenido de gas de la espuma durante la aplicación. Esto es especialmente ventajoso porque, sobre todo en la aplicación a máquina realizada mediante robots de aplicación, no es necesario utilizar otras instalaciones y la aplicación se puede llevar a cabo de una sola vez, es decir, sin necesidad de interrumpir el proceso del dispositivo de aplicación.

45 Otros aspectos de la invención son objeto de reivindicaciones independientes adicionales. Las realizaciones especialmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de realización de la invención

50 Objeto de la presente invención es una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, compuesta por 10 hasta 60% en volumen de al menos un gas y una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, que contiene al menos un polímero P que tiene grupos isocianato y/o grupos alcoxisilano, así como 10

hasta 50% en peso, en especial 10 a 30% en peso de hollín, con respecto al peso total de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad.

Por el término “espuma” se entiende en el presente documento una estructura formada por celdillas esféricas o poliédricas, rellenas de gas, delimitadas por paredes celulares líquidas, semilíquidas, altamente viscosas o sólidas.

- 5 Las designaciones de sustancias que empiezan con el prefijo “poli” tales como poliol o poliisocianato, se refieren en el presente documento a sustancias que contienen formalmente por molécula dos o más de los grupos funcionales que figuran en su designación.

10 El término “polímero” comprende en el presente documento, por una parte, un conjunto de macromoléculas químicamente homogéneas, pero que se diferencian en cuanto al grado de polimerización, la masa molar y la longitud de cadena, preparadas por una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende, por otra parte, también derivados de un conjunto de macromoléculas de este tipo, obtenidas por polirreacciones, es decir, compuestos que por medio de reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones de grupos funcionales, obtenidos de las macromoléculas iniciales y que pueden ser químicamente homogéneos o químicamente no homogéneos. El término comprende, además, los llamados prepolímeros, es decir, preaductos oligómeros reactivos cuyos grupos funcionales intervienen en la construcción de las macromoléculas.

15 La expresión “polímero de poliuretano” comprende todos los polímeros preparados según el llamado procedimiento de poliadición de diisocianato. También incluye aquellos polímeros que están parcial o totalmente libres de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son los poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

- 20 Como polímero P son adecuados, por una parte, los polímeros basados en polímeros terminados con grupos alcoxisilano, que el experto en la técnica conoce por la designación “polímeros MS” o, por otra parte, polímeros basados en poliuretanos terminados en grupos alcoxisilano tales como los que el experto conoce por la designación “SPUR” (Poliuretanos terminados en Silanos, abreviatura original en inglés).

25 Estos son, por ejemplo, productos de reacción de polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato con organosilanos que poseen grupos alcoxisilano terminales que son reactivos frente a los isocianatos tales como, por ejemplo, mercapto-alquilsilanos o amino-alquilsilanos que se describen, por ejemplo, en el documento US 3.632.557, especialmente los productos de reacción de polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato con aductos de Michael de amino-alquilsilanos y diésteres de ácido maleico o fumárico, que se describen, por ejemplo, en el documento EP 0403921; productos de reacciones de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces en posición terminal, en especial de polímeros de polioxialquileno con alilos terminales, con alcoxisilanos, que se describen, por ejemplo, en los documentos US 3.971.751 y US 6.207.766; productos de reacción de polímeros que contienen átomos de hidrógeno activo, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo o mercapto, con isocianato-alquilsilanos, que se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.345.053 y US 5.990.257; polímeros que contienen grupos aminopropenoato de 3-(N-silil-alquilo), que representan productos de reacción de polímeros que contienen grupos 3-oxo-propanoato y amino-alquilsilanos, que se describen, por ejemplo, en el documento WO 2004/056905.

35 Por otra parte, como polímero P son adecuados los polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato. Estos tipos de polímeros de poliuretano adecuados se fabrican, en especial, por la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliol. Esta reacción se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el poliol y el poliisocianato por procedimientos habituales, por ejemplo a temperaturas de 50°C hasta 100°C, cutilizando eventualmente catalizadores apropiados, en donde el poliisocianato se dosifica de manera tal que sus grupos isocianato están presentes, con respecto a los grupos hidroxilo del poliol, en un exceso estequiométrico. De forma conveniente, el poliisocianato se dosifica de manera que se establece una proporción de NCO/OH de 1,5 a 5, en particular de 1,8 a 3. Por proporción de NCO/OH se entiende en este documento la proporción del número de grupos isocianato utilizados con respecto al número de grupos hidroxilo usados. Preferiblemente, tras la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol se mantiene en el polímero de poliuretano un contenido de grupos isocianato libres de 0,5 a 15% en peso y, de forma especialmente preferida, de 1 a 10% en peso.

Como poliisocianatos para la fabricación del polímero de poliuretano se pueden usar poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos disponibles en el comercio, en especial diisocianatos.

50 Por ejemplo, los diisocianatos, cuyos grupos isocianato están unidos respectivamente a un átomo de C alifático, cicloalifático o arilalifático, se denominan también “diisocianatos alifáticos” tales como 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,12-dodecanmetilendiisocianato, lisin-diisocianato y lisin-éster-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (= isoforon-diisocianato o IPDI), perhidro-2,4'-difenilmetanodiisocianato y perhidro-4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3-xililendiisocianato, m- y p-tetrametil-1,4-xililendiisocianato, bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina; así como diisocianatos con grupos isocianato unidos respectivamente a un átomo de C aromático, denominados también

“diisocianatos aromáticos” tales como 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilo (TODI); oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, así como cualquier mezcla de los citados isocianatos.

- 5 Polioles adecuados son, en especial, poliéter-polioles, poliéster-polioles y policarbonato-polioles, así como mezclas de estos polioles.

10 Como poliéter-polioles, denominados también polioialquilenpolioles u oligoeteroles, son especialmente adecuados aquellos que son producto de la polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o sus mezclas, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o múltiples átomos de hidrógeno activos tales como, por ejemplo agua, amoníaco, o compuestos con múltiples grupos OH o NH tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados. Se pueden usar tanto polioialquilenpolioles con un grado bajo de insaturación (según la norma ASTM D-2849-69 y expresado en miliequivalente de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), fabricado por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuros dobles de metal (catalizadores DMC), como también polioialquilenpolioles con un grado de insaturación mayor, fabricados, por ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

20 Son especialmente adecuados los polioxietileno-polioles y polioxi-propileno-polioles, en particular polioxietilendiolos, polioxi-propilendiolos, polioxietilentriolos y polioxi-propilentriolos.

25 Especialmente apropiados son los polioialquilen-diolos o polioialquilen-triolos con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como polioxietilendiolos, polioxietilentriolos, polioxi-propilendiolos y polioxi-propilentriolos con un peso molecular de 400 hasta 8.000 g/mol. Por “peso molecular” se entiende en el presente documento siempre la media del peso molecular Mn en número.

30 Asimismo, son especialmente adecuados los denominados polioxi-propileno-polioles terminados en óxido de etileno (“EO-endcapped”, ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxi-propileno-polioxietileno-polioles especiales que se obtienen, por ejemplo, continuando la alcoxilación con óxido de etileno de polioxi-propileno-polioles puros, en especial polioxi-propilendiolos y polioxi-propilentriolos, después de haber finalizado la reacción de polipropoxilación, por lo que tienen grupos hidroxilo primarios. En este caso, son preferibles los polioxi-propileno-polioxietilendiolos y polioxi-propileno-polioxietilentriolos.

35 Además, son adecuados los polibutadieno-polioles terminados con grupos hidroxilo tales como, por ejemplo, aquellos fabricados por la polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alquílico, o por oxidación de polibutadieno, así como sus productos de hidrogenación.

Adicionalmente, son adecuados los poliéter-polioles injertados con estireno-acrilonitrilo, tales como los que están disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lupranol®, de la Compañía Elastograph GmbH, Alemania.

40 Como poliéster-polioles son especialmente adecuados los poliésteres portadores de al menos dos grupos hidroxilo y fabricados según procedimientos conocidos, en particular por policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos, o por policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bi- o polivalentes.

45 Son especialmente adecuados los poliéster-polioles fabricados a partir de alcoholes bi- a trivalentes tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilopropano o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetil-adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, dímero de ácido graso, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato dimetilico, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, así como poliéster-polioles de lactonas tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactona.

50 Son especialmente adecuados los poliéster-diolos, sobre todo aquellos fabricados a partir de ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandicarboxílico, dímero del ácido graso, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácidos dicarboxílicos, o a partir de lactonas tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactona y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol del dímero del ácido graso y 1,4-ciclohexano-dimetanol como alcohol bivalente.

55

Como policarbonato-poliol son especialmente apropiados los fabricados por la reacción de, por ejemplo, los alcoholes mencionados anteriormente, que se utilizan para la fabricación de poliéster-poliol, con carbonatos dialquílicos tales como carbonato dimetílico, carbonatos diarílicos tales como carbonato difenílico o fosgeno. Especialmente adecuados son los policarbonato-diol, en particular los policarbonato-diol amorfos.

5 Otros poliols adecuados son los poli-(met)acrilato-poliols.

10 Son igualmente apropiados, además, los polihidrocarburo-poliols, denominados también oligohidrocarburos, por ejemplo los copolímeros polihidroxifuncionales de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno tales como los que fabrica, por ejemplo, la Compañía Kraton Polymers, EE.UU., o los copolímeros polihidroxifuncionales de dienos tales como 1,3-butanodieno o mezclas de dienos y monómeros de vinilo tales como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadieno-poliols polihidroxifuncionales, por ejemplo los fabricados por copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico y que también pueden ser hidrogenados.

15 Adicionalmente, son adecuados los copolímeros polihidroxifuncionales de acrilonitrilo/butadieno tales como los que se pueden fabricar, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes, y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (disponibles en el comercio bajo el nombre Hycar® CTBN, de la Compañía Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU.).

Estos poliols citados tienen, preferiblemente, un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, en especial de 1.000 a 30.000 g/mol, y una funcionalidad OH media comprendida en el intervalo de 1,6 a 3.

20 Poliols especialmente adecuados son los poliéster-poliols y poliéter-poliols, en particular polioxietileno-poliol, polioxipropileno-poliol y polioxipropileno-polioxietileno-poliol, preferiblemente polioxietileno-diol, polioxipropileno-diol, polioxietileno-triol, polioxipropileno-triol, polioxipropileno-polioxietileno-diol y polioxipropileno-polioxietileno-triol.

La proporción de polímero P asciende preferiblemente a 20 hasta 80% en peso, en especial 20 a 60% en peso, preferiblemente 25 a 50% en peso, con respecto al peso total de la espuma.

El hollín, que se encuentra presente en la espuma monocomponente que se endurece con la humedad como carga, es de manera especial hollín preparado industrialmente, denominado también "negro carbón".

25 Además del hollín, la espuma monocomponente que se endurece con la humedad puede tener, eventualmente, otras cargas tales como mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o triturado), dolomita, cuarzo, ácidos silícicos (pirógenos o precipitados), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, esferas huecas de cerámica, esferas huecas de vidrio, esferas huecas orgánicas, esferas de vidrio o pigmentos de color.

30 El gas que contiene la espuma monocomponente que se endurece con la humedad se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno (N₂), hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N₂O), gases nobles y mezclas de estos gases, así como aire. Son especialmente adecuados el nitrógeno y aire seco. Es preferible el aire seco. Como aire seco se entiende aire exento de agua en la mayor medida posible, en particular completamente libre de agua.

35 El gas está incluido en celdillas en la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, las cuales, de forma especial, están distribuidas homogéneamente en la espuma.

Preferiblemente, la composición Z para la fabricación de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad está exenta de agentes propelentes químicos.

40 La espuma monocomponente que se endurece con la humedad puede contener, adicionalmente, un agente tixotrópico C a base de un derivado de urea. El derivado de urea es, en especial, un producto de reacción de un diisocianato monómero aromático con un compuesto de amina alifática. En cualquier caso, también es posible hacer reaccionar múltiples diisocianatos monómeros diferentes con uno o múltiples compuestos de amina alifática, o un diisocianato monómero con múltiples compuestos de amina alifática. Se ha demostrado especialmente ventajoso el producto de reacción de 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) con butilamina.

45 El derivado de urea está presente, preferiblemente, en un material de base. El material de base puede ser un plastificante, en especial un ftalato o adipato, preferiblemente un ftalato de diisocianato (DIDP) o adipato de dioctilo (DOA). El material de base puede ser también un material de base que no difunda. Se prefiere esta última opción para garantizar la menor migración posible tras el endurecimiento de componentes no regulados. Como materiales de base que no difunden se prefieren los polímeros de poliuretano bloqueados.

50 La fabricación de estos derivados de urea y materiales de base preferidos se describe de forma detallada en la solicitud de patente EP 1152019 A1. De manera conveniente, el material de base es un polímero de poliuretano

bloqueado, obtenido de manera especial por la reacción de un poliéter-poliol trifuncional con IPDI y subsiguiente bloqueo de los grupos isocianato terminales con ϵ -caprolactama.

5 De forma conveniente, la proporción total del agente tixotrópico C es de 0,1 hasta 40% en peso, preferiblemente 5 a 25% en peso, con respecto al peso total de la espuma. Preferiblemente, la proporción en peso del derivado de urea frente al material de base eventualmente presente se encuentra entre 0,02:1 y 1:1, especialmente entre 0,05:1 y 0,3:1.

La espuma monocomponente que se endurece con la humedad puede comprender otros componentes, en especial catalizadores, estabilizadores contra el calor y/o la luz, plastificantes, disolventes, propelentes, colorantes y pigmentos.

10 Estos componentes adicionales están presentes, preferiblemente, ya antes de la fabricación de la espuma en la composición Z que se endurece con la humedad. Por esta razón, es conveniente seleccionar los componentes adicionales eventualmente presentes de manera que la estabilidad al almacenamiento de la composición Z que se endurece con la humedad o, en su caso, también de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, no esté afectada por la presencia de un componente de este tipo. En este caso, especialmente la capacidad de expansión de la composición Z, así como las propiedades de aplicación y endurecimiento de la espuma, no estén afectadas durante la fabricación y el almacenamiento de la composición Z. Esto determina que las reacciones que conducen al endurecimiento químico de la espuma descrita, sobre todo de los grupos isocianato, no deben producirse en grado importante durante el almacenamiento. Por lo tanto, es especialmente ventajoso que los componentes mencionados no contengan ni liberen agua durante el almacenamiento o, en caso de hacerlo, ésta se encuentre presente en cantidades indiciarias. Por lo tanto, puede resultar práctico desecar química o físicamente determinados componentes antes de incorporarlos a la composición.

25 La composición Z descrita se fabrica y conserva, preferiblemente, con exclusión de humedad. La composición es especialmente estable al almacenamiento, es decir, con la exclusión de la humedad es posible conservarla en un envase o estructura apropiada tal como, por ejemplo, un bidón, una bolsa o un cartucho durante un periodo de tiempo de varios meses hasta un año y más, sin que se altere en un grado importante para su uso.

Como composición Z se pueden usar, de manera particular, adhesivos y selladores monocomponente que se endurecen con la humedad, tales como los disponibles en el comercio dentro de la línea de productos Sikaflex® de la Compañía Sika Schweiz AG.

30 Después de la espumación y la aplicación de la composición Z se produce el endurecimiento de la espuma debido a que, durante su aplicación, entra en contacto con agua, especialmente en forma de humedad atmosférica. La reacción de endurecimiento se denomina también reticulación.

35 El agua necesaria para la reacción de endurecimiento puede provenir del aire (humedad atmosférica), o la espuma se puede hacer contactar con un componente que contiene agua, por ejemplo por recubrimiento, por ejemplo con un agente alisador, o por pulverización, o durante la aplicación de la espuma se puede agregar un componente que contenga agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua, que se incorpora por mezcladura, por ejemplo mediante una mezcladora estática.

En estado endurecido, la espuma exhibe una elevada resistencia mecánica con una alta dilatabilidad, así como de buenas propiedades adhesivas incluso tras una sobrecarga de humedad. Por esta causa, es apropiada para múltiples aplicaciones, en particular como adhesivo elástico, como sellador elástico o como recubrimiento elástico.

40 La invención comprende, adicionalmente, un procedimiento para la fabricación de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad.

45 Un primer procedimiento, preferido para fabricar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, consiste en agregar a temperaturas de 0 hasta 80°C, en especial de 10 hasta 60°C, el gas a una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, e incorporarlo y distribuirlo en la composición con ayuda de un dispositivo mezclador. La alimentación del gas se puede efectuar en este procedimiento, por ejemplo insuflando el gas en la composición a través de un conducto presurizado, o por absorción en la composición, a presión reducida en un dispositivo mezclador.

En el documento DE 10 2005 042 380 A1 se describe, por ejemplo, un procedimiento preferido de este tipo.

50 Un segundo procedimiento para fabricar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad consiste en inyectar en una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, que se encuentra bajo presión, un gas que se halla en estado líquido o supercrítico, e incorporarlo y distribuirlo en la composición con ayuda de un dispositivo mezclador. En la subsiguiente reducción de la presión de la composición a presión atmosférica, el gas se expande y se forma una espuma.

5 Un aspecto esencial en todos los procedimientos para fabricar la espuma monocomponente que se endurece con la humedad es que la composición Z se debe espumar antes de la aplicación, es decir, en el momento de la aplicación el proceso de espumación deberá haber finalizado por completo. Solamente de esta forma es posible garantizar que la composición se pueda aplicar con precisión, y que durante el uso de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad como adhesivo, no se produzca ningún desplazamiento de los sustratos a unir debido al proceso de espumación durante el endurecimiento.

Adicionalmente, la presente invención comprende el uso de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad anteriormente descrita como adhesivo, sellador o para fabricar recubrimientos, así como para el esponjado de estructuras huecas. En este caso, la espuma se puede utilizar en un gran número de aplicaciones posibles.

10 La espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la invención resulta especialmente apropiada como adhesivo que se endurece con la humedad para producir uniones adhesivas y sellados elásticos en la construcción de vehículos.

15 Con una espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la invención, basada en una composición Z, resulta posible modificar la resistencia de la espuma endurecible con la humedad resultante mediante los diferentes grados de espumación. De este modo, a partir de la misma composición Z se pueden fabricar espumas monocomponente que se endurecen con la humedad con diferentes proporciones de gas y que se utilizan para diferentes aplicaciones. Mediante el empleo de una instalación de espumación y mezcla apropiada, que se utiliza inmediatamente antes de la aplicación de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, resulta posible también modificar en un muy corto plazo de tiempo el grado de espumación durante la aplicación.

20 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la adhesión de sustratos S1 y S2, que comprende las etapas de

c1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según la descripción anterior, sobre el sustrato S1;

25 c2) hacer contactar la espuma monocomponente que se endurece con la humedad con un segundo sustrato S2;

o

d1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según la descripción anterior, sobre los sustratos S1 y S2;

30 d2) unir los dos sustratos S1 y S2 recubiertos con la espuma monocomponente que se endurece con la humedad.

El sustrato S1 está compuesto, en este caso, por un material igual o diferente del que forma el sustrato S2.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para sellar un sustrato S1 y/o un sustrato S2, que comprende las etapas de

35 e1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según la descripción anterior, sobre un sustrato S1 y/o un sustrato S2;

o

f1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según la descripción anterior, entre las superficies de los sustratos S1 y S2.

El sustrato S1 está compuesto, en este caso, por un material igual o diferente del que forma el sustrato S2.

40 La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un recubrimiento sobre un sustrato S1, que comprende la etapa de

g1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según la descripción anterior, sobre un sustrato S1.

45 Del mismo modo, la presente invención se refiere a un procedimiento para esponjar estructuras huecas, que comprende la etapa

h1) inyectar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad en una estructura hueca existente.

En este caso, la espuma se puede usar como sellador y/o para la insonorización y/o para la potenciación estructural de la estructura hueca, por ejemplo un elemento de construcción estructural.

5 Tanto después de las etapas c2) y d2) de la unión adhesiva como después de las etapas e1) y f1) del sellado, después de la etapa g1) del recubrimiento y después de la etapa h1) del esponjado de estructuras huecas, se produce el endurecimiento de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad por medio de agua, en especial en forma de humedad atmosférica.

10 Un componente adicional de la invención es que, en el procedimiento anteriormente descrito, es posible variar durante la aplicación de la espuma el grado de espumación de la composición Z y, por lo tanto, el contenido de gas de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la invención, por medio de la yuxtaposición o la alimentación conjunta de los dispositivos de espumación y de aplicación. Esto se lleva a cabo, por ejemplo, espumando la composición Z en un dispositivo de espumación y aplicando directamente la espuma fabricada de esta forma desde dicho dispositivo de espumación. Para la presente invención es de mayor importancia el hecho de que la fabricación de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad haya finalizado durante la aplicación, es decir, por ejemplo cuando la espuma sale por la boquilla del dispositivo de aplicación. Cabe la posibilidad de ajustar el grado de espumación con un dispositivo apropiado de espumación y aplicación controlado por un ordenador con el software adecuado. Una ventaja de la variación del grado de espumación durante la aplicación es que resulta posible aplicar espumas con diferentes propiedades desde el mismo dispositivo de aplicación, preferiblemente sin necesidad de escalonamientos.

20 Figura 1 muestra esquemáticamente un procedimiento para la fabricación, la aplicación y el endurecimiento de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la invención. Un procedimiento de este tipo se utiliza, por ejemplo, para la adhesión de dos sustratos S1 y S2 en la línea de fabricación. La composición Z 1 se deposita, en este caso, junto con un gas procedente de un recipiente de gas 2 en un dispositivo mezclador M, en donde se mezclan la composición Z 1 y el gas entre sí. La espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3 resultante se aplica de inmediato desde el dispositivo mezclador M por medio de un dispositivo de aplicación, o de forma manual sobre un sustrato S1 4. A continuación, el sustrato S1 4 se une con un segundo sustrato S2 4' sobre la espuma monocomponente que se endurece con la humedad. La espuma monocomponente que se endurece con la humedad se endurece seguidamente por medio de agua, especialmente en forma de humedad atmosférica, formando una espuma 3' endurecida por humedad.

30 La ventaja de un procedimiento de este tipo, en el que las etapas de fabricación y aplicación de la espuma tienen lugar de manera sucesiva, radica en que se puede variar el contenido de gas de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad en un plazo muy corto de tiempo. De este modo, se pueden fabricar espumas monocomponente que se endurecen con la humedad a partir de la misma composición Z y, gracias a su diferente contenido de gas, exhiben propiedades diferentes. La aplicación de estas espumas monocomponente que se endurecen con la humedad se puede llevar a cabo de manera continua a través de un procedimiento de esta clase, sin necesidad de cambiar el dispositivo de aplicación.

Figura 2 muestra esquemáticamente un cordón de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3 sobre un sustrato S1 4, en el que una sección (en el círculo) se representa ampliada. El gas se encuentra en celdillas o poros 6 que están distribuidos homogéneamente en la composición Z.

40 Figura 3 muestra esquemáticamente un capó de motor de un automóvil, compuesto por una chapa exterior 5 y una chapa corrugada interior 5' subyacente, como refuerzo, antes de la adhesión. Sobre la estructura de acero 5' se aplica, a modo de adhesivo, una espuma monocomponente que se endurece con la humedad desde un dispositivo de aplicación, sin interrumpir su uso. En función del sitio de adhesión, se aplica una espuma con diferentes contenidos de gas. En aquellos puntos que requieren una resistencia especialmente alta y que deben soportar grandes sobrecargas mecánicas, se aplica preferiblemente una espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3a, con bajo contenido de gas, es decir, con un contenido de gas de 10 a 40% en volumen. En los lugares en los que la espuma monocomponente que se endurece con la humedad solo debe mostrar propiedades estructurales limitadas, por ejemplo en la zona interior del capó del motor, en donde la espuma monocomponente que se endurece con la humedad se aplica solamente como adhesivo interior, se usa una espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3b con un alto contenido de gas, es decir, con un contenido de gas de 30 a 60% en volumen. Por medio de las modificaciones de las proporciones de mezcla de la composición Z y del gas durante los procedimientos de fabricación y aplicación, resulta posible aplicar espumas monocomponente que se endurecen con la humedad con un bajo contenido de gas 3a y otras con alto contenido de gas 3b, sin interrupciones, a partir del mismo dispositivo y de manera continua.

55 Figura 4 muestra esquemáticamente una chapa lateral 7 de un automóvil, sobre cuyo borde se aplica una espuma monocomponente que se endurece con la humedad como adhesivo. Al igual que como se describe en la Figura 3, la espuma se aplica desde un único dispositivo de aplicación. En este caso, en las esquinas de la chapa lateral se aplica una espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3a, con un contenido bajo de gas. En las zonas intermedias, en las que la espuma monocomponente que se endurece con la humedad debe tener menor

resistencia, se aplica una espuma monocomponente que se endurece con la humedad 3b, con un alto contenido de gas.

5 Además, la invención comprende una espuma endurecida con la humedad que se obtiene por una etapa del endurecimiento de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, tal como se ha descrito anteriormente.

Preferiblemente, el gas en la espuma endurecida con la humedad está incluido en poros que tienen un diámetro ≤ 1 mm, en especial $\leq 0,5$ mm, preferiblemente $\leq 0,1$ mm, y que están distribuidos homogéneamente en la composición.

10 Adicionalmente, la presente invención comprende un artículo resultante de estos procedimientos de adhesión, sellado, recubrimiento o esponjado. Un artículo de este tipo es, preferiblemente, un vehículo o un elemento de construcción de un vehículo, en especial un automóvil.

Además, la espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la invención es adecuada no solo para la construcción de automóviles, sino también para otros campos de aplicación. Cabe mencionar, en particular, las aplicaciones relacionadas en la construcción de medios de transporte tales como barcos, camiones, autobuses o vehículos sobre raíles, o en la construcción de bienes de consumo tales como, por ejemplo, lavadoras.

15 Ejemplos

Fabricación de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad

20 En un recipiente metálico se depositaron 300 g del sellador de poliuretano Sikaflex® 252, que está basado en poliuretanos que tienen grupos isocianato y está disponible en el comercio a través de Sika Schweiz AG y el recipiente se introdujo en un dispersor con una velocidad de agitación de 2500 revoluciones por minuto y un diámetro de placa de 8 cm durante 7 minutos, bajo movimientos del recipiente hacia arriba y hacia abajo. Al mismo tiempo, se insufló nitrógeno seco en el adhesivo, a través de un conducto presurizado con una presión de 3 bar. Ante una masa constante, la densidad se redujo desde $1,18 \text{ kg/m}^3$ a $1,05 \text{ kg/m}^3$, lo que corresponde a un incremento de volumen de aproximadamente 11%. De esta forma, se fabricó una espuma monocomponente que se endurece con la humedad con una proporción de gas de 11% en volumen.

25 Ensayos

30 La espuma monocomponente que se endurece con la humedad, fabricada de la forma descrita anteriormente, se aplicó manualmente con una espátula sobre una chapa de acero con un recubrimiento catódico por inmersión (KTL, por sus siglas en alemán) que se utiliza habitualmente en la construcción de automóviles. Como ejemplo de referencia, en la zona inmediatamente adyacente se aplicó de la misma forma el sellador no espumado. A continuación, la muestra de prueba se endureció a una temperatura de 23°C y una humedad atmosférica relativa de 50% durante 7 días.

Resultados

35 La espuma según la invención mostró una muy buena adherencia al sustrato. Igualmente, al cortar la espuma que se endurece con la humedad se comprobó que los poros rellenos de gas de la espuma se encontraban distribuidos de manera muy uniforme, es decir, homogénea, en la espuma.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, y en base a los dibujos, se explicarán más detalladamente ejemplos de realización de la invención. Elementos iguales o que tienen la misma función tienen en los dibujos el mismo número de referencia. Evidentemente, la invención no está limitada a los ejemplos de realización que se muestran y describen.

40 Muestran:

Figura 1 esquemáticamente, un procedimiento para la fabricación, aplicación y endurecimiento de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad;

45 Figura 2 esquemáticamente, una sección transversal a través de un cordón de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, es decir, a lo largo de la línea A-A de la Figura 1;

Figura 3 una representación esquemática de un capó de motor de un automóvil, compuesto por una chapa de acero y una estructura de acero subyacente, antes de su unión por adhesión;

Figura 4 esquemáticamente, una chapa lateral de un automóvil, con el adhesivo aplicado.

En las figuras se muestran solamente los elementos esenciales para la comprensión inmediata de la invención.

Lista de números de referencia

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | Composición Z |
| | 2 | Recipiente de gas |
| 5 | 3 | Espuma monocomponente que se endurece con la humedad |
| | 3a | Espuma monocomponente que se endurece con la humedad, con bajo contenido de gas |
| | 3b | Espuma monocomponente que se endurece con la humedad, con alto contenido de gas |
| | 3' | Espuma que se endurece con la humedad |
| | 4 | Pieza de unión/sustrato S1 |
| 10 | 4' | Pieza de unión/sustrato S2 |
| | 5 | Capó de motor/chapa exterior |
| | 5' | Capó de motor/chapa interior |
| | 6 | Celdillas/poros |
| | 7 | Chapa lateral |
| 15 | M | Dispositivo mezclador |

REIVINDICACIONES

1. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad, compuesta por:
 - a) 10 a 60% en volumen de al menos un gas; y
 - b) una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, que comprende
 - 5 b1) al menos un polímero P que tiene grupos isocianato y/o grupos alcoxisilano, así como
 - b2) 10 a 50% en peso de hollín, con respecto al peso total de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad.
2. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero P es un polímero de poliuretano que tiene grupos isocianato.
- 10 3. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición Z monocomponente que se endurece con la humedad está libre de agentes propelentes químicos.
4. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el gas está incluido en celdillas que se encuentran distribuidas homogéneamente en la espuma.
 - 15 5. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el gas se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno (N₂), hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N₂O), gases nobles y cualquier mezcla de estos gases, así como aire, en especial nitrógeno o aire seco, preferiblemente aire seco.
 - 20 6. Espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción de hollín es de 10 a 30% en peso, con respecto al peso total de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad.
 7. Procedimiento para la fabricación de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que
 - 25 – a una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, se insufla gas a temperaturas de 0 hasta 80°C, en especial 10 a 60°C, que se incorpora y distribuye en la composición con ayuda de un dispositivo mezclador;
 - o
 - 30 – a una composición Z monocomponente que se endurece con la humedad, que está bajo presión, se inyecta el gas, que se encuentra en estado líquido o supercrítico, se incorpora y distribuye en la composición Z con ayuda de un dispositivo mezclador y se expande en la subsiguiente descompresión de la composición, de modo que se forma la espuma.
 8. Uso de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 6 como adhesivo, sellador, para la fabricación de recubrimientos o para el esponjado de estructuras huecas.
 - 35 9. Uso según la reivindicación 8 como adhesivo y/o sellador monocomponente que se endurece con la humedad, especialmente para la fabricación de uniones adhesivas elásticas.
 10. Procedimiento para unir por adhesión los sustratos S1 y S2, que comprende las etapas de
 - c1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un sustrato S1;
 - 40 c2) poner en contacto la espuma monocomponente que se endurece con la humedad con un segundo sustrato S2;
 - o
 - d1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre los sustratos S1 y S2;
 - 45 d2) unir los dos sustratos S1 y S2 recubiertos con la espuma monocomponente que se endurece con la humedad;

en donde el sustrato S1 está compuesto por un material igual o diferente del que forma el sustrato S2.

11. Procedimiento para sellar un sustrato S1 y/o S2, que comprende las etapas de

- e1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un sustrato S1 y/o S2;

5 o

- f1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 entre las superficies de los sustratos S1 y S2;

en donde el sustrato S1 está compuesto por un material igual o diferente del que forma el sustrato S2.

12. Procedimiento para sellar un sustrato S1, que comprende la etapa de

- 10 g1) aplicar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un sustrato S1.

13. Procedimiento para esponjar estructuras huecas, que comprende la etapa de

- h1) inyectar una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6 en una estructura hueca existente.

- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que el grado de espumación de la composición Z y, por lo tanto, el contenido de gas de la espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según una de las reivindicaciones 1 a 6, se puede variar durante la aplicación de la espuma.

15. Espuma endurecida por la humedad, caracterizada por que la espuma se obtiene de una espuma monocomponente que se endurece con la humedad, según las reivindicaciones 1 a 6.

- 20 16. Espuma endurecida por la humedad según la reivindicación 15, caracterizada por que el gas está incluido en poros, los cuales tienen un diámetro de ≤ 1 mm, en especial $\leq 0,5$ mm, preferiblemente $\leq 0,1$ mm, y están distribuidos homogéneamente en la composición.

17. Artículo que ha sido unido por adhesión, sellado, esponjado o recubierto de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14.

- 25 18. Artículo según la reivindicación 17, caracterizado por que el artículo es un vehículo, un medio de transporte o un bien de consumo, en especial un automóvil, un barco, un camión, un autobús, un vehículo sobre raíles, preferiblemente un automóvil.

30

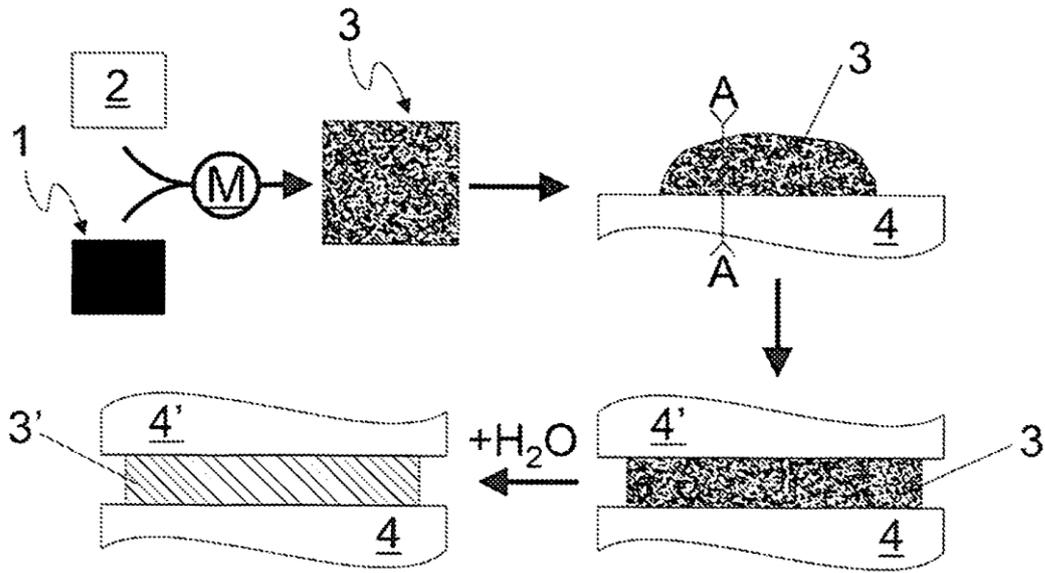


Figura 1

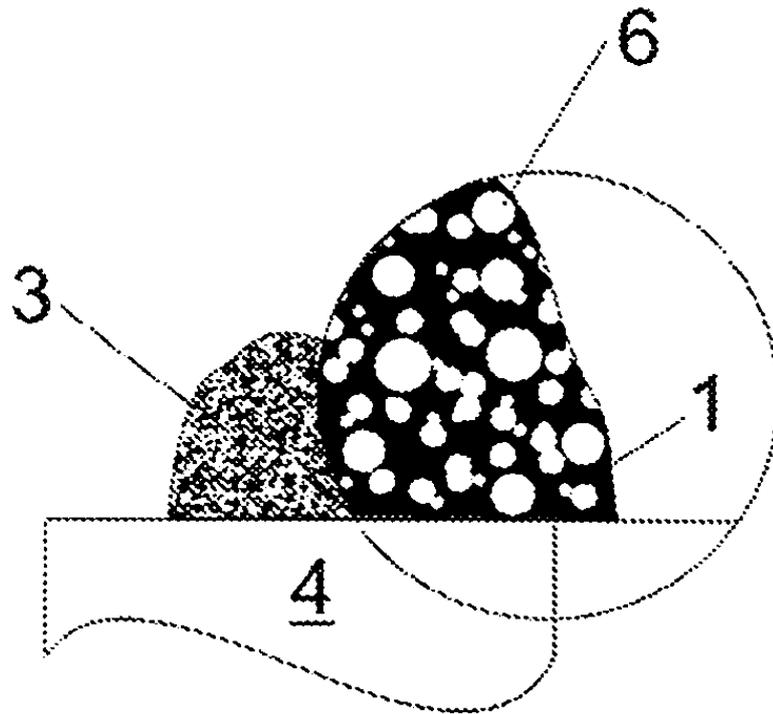


Figura 2

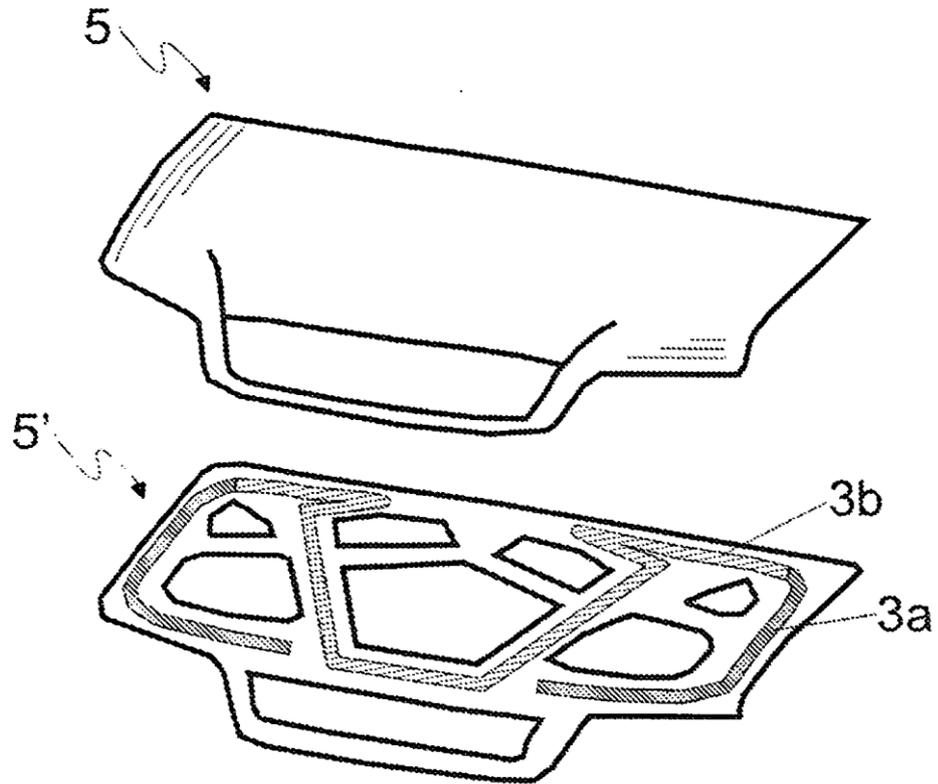


Figura 3

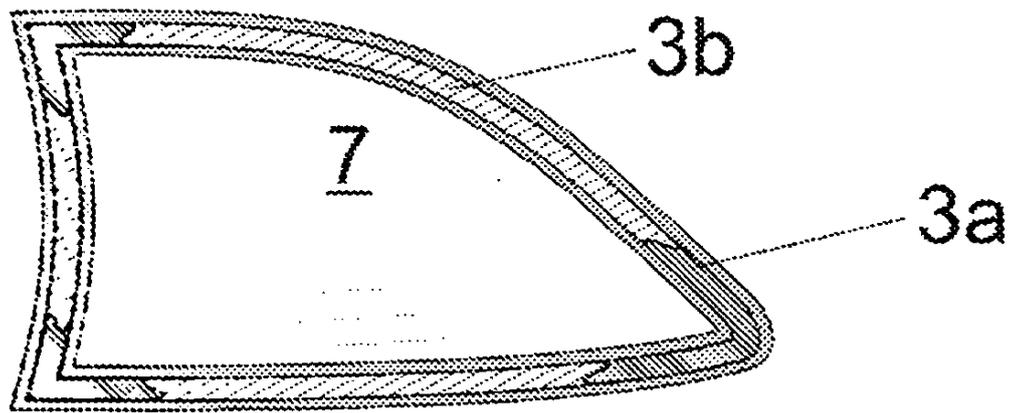


Figura 4