(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 436 278**

(51) Int. CI.:

C09J 121/00 (2006.01)
C09J 153/00 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2007 E 07703126 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1999223**

(54) Título: **Adhesivos muy resistentes y resistentes al impacto y pelado**

(30) Prioridad:

24.03.2006 DE 102006014190

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2013

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

(72) Inventor/es:

RAPPMANN, KLAUS y
KOHLSTRUNG, RAINER

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Adhesivos muy resistentes y resistentes al impacto y pelado

La presente invención se refiere a una composición monocomponente reactiva reticulable por calor, basada en elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización así como a su utilización como adhesivo, agente de estanqueidad, masa de sellado o masa de recubrimiento monocomponente para la fabricación de vehículos, en especial para la fabricación de automóviles.

En la industria de fabricación de maquinaria, vehículos o herramientas, en especial la fabricación de aviones, la fabricación de trenes y la fabricación de camiones, las piezas de distintos componentes metálicos y/o materiales mixtos se ensamblan cada vez más empleando adhesivos. Las uniones pegadas estructurales plantean grandes exigencia a la resistencia mecánica del material ensamblado con adhesivos. Hasta el presente, los adhesivos muy resistentes y al mismo tiempo resistentes al impacto, resistentes al pelado y resistentes al impacto y pelado que se están utilizando en la fabricación de automóviles se basan principalmente en resinas epoxi y en epóxidos o acrilatos modificados con elastómeros.

Para ello se aplican adhesivos reactivos, reticulables por calor (formulados también a menudo como adhesivos termofusibles) para el pegado de cordones de rebordeado o para el pegado solapado en la fabricación en bruto sobre chapas engrasadas, para realizar el ensamblado. La reticulación de los adhesivos o agentes de estanqueidad utilizados para ello se realiza posteriormente en los túneles (hornos) de secado de la pintura. Previamente, las piezas pegadas o selladas o estanqueizadas se someten a operaciones de limpieza, fosfatado e imprimación por inmersión. Los productos de tratamiento empleados en estas operaciones pueden provocar la eliminación (por enjuague) de los adhesivos, de los materiales de estanqueidad y de sellado de las juntas o uniones pegadas generadas con ellos. Para evitarlo se prerreticula o se ajusta oportunamente en sentido reológico el adhesivo, el material de estanqueidad o de sellado mediante mecanismos de prerreticulación, por ejemplo por calentamiento de inducción, por túneles de secado de fabricación en bruto, por focos de rayos infrarrojos, con el fin de que puedan resistir los pretratamientos posteriores, sin eliminarse por lavado (lexiviarse). Además pueden aplicarse puntos de soldadura para dar más rigidez a las piezas de la carrocería. La reticulación de los adhesivos tiene lugar durante el siguiente paso por los túneles de secado de pintura (de la pintura de inmersión catódica (KTL), cargas de relleno, pintura de acabado).

Por el documento EP-A-0 308 664 se conocen composiciones de resina epoxi, que contiene un aducto epóxido de un copolímero provisto de grupos carboxilo, basado en el butadieno-acrilonitrilo o en copolímeros similares del butadieno, y un producto de reacción de un prepolímero elastómero soluble o dispersable en resinas epoxi, provisto de grupos isocianato terminales, con un polifenol o un aminofenol y la posterior reacción de este aducto con una resina epoxi. Estas composiciones pueden contener además una o varias resinas epoxi. Por otro lado, para la reticulación de estas composiciones se han propuesto reticulantes provistos de grupos funcionales amino, poliaminoamidas, polifenoles, ácidos policarboxílicos y sus anhídridos o reticulantes catalíticos y eventualmente acelerantes. Se indica que estas composiciones son apropiadas como adhesivos, que en función de cada composición concreta pueden tener una gran resistencia mecánica, una temperatura de transición vítrea elevada, una gran resistencia al pelado, una gran resistencia al impacto o una gran resistencia al desgarro progresivo.

En EP-A-338985 se describen resinas epoxi modificadas, que contienen un copolímero líquido basado en el butadieno, un comonómero etilénicamente insaturado polar y eventualmente otros comonómeros etilénicamente insaturados y además un producto de reacción de polialquilenoglicoles terminados en grupos dihidroxi o diamino con diisocianatos así como un monofenol, un mercaptoalcohol o una lactama alifática. Según las enseñanzas de este documento, estas composiciones pueden utilizarse para flexibilizar resinas epoxi. Además de los ingredientes recién mencionados, estas composiciones pueden contener también resinas epoxi y un reticulante o un acelerante. Tales mezclas pueden emplearse como adhesivos, láminas adhesivas, emplastos (parches), resinas de matriz, pinturas o masas de estanqueidad.

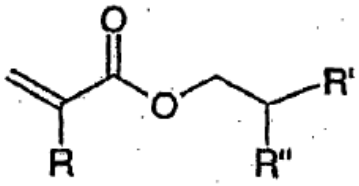
En WO 01/94492 se describen producto de condensación de anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos, anhídridos de ácidos tricarboxílicos o anhídridos de ácidos tetracarboxílicos con poliaminas difuncionales, en especial con polioxialquilenoaminas como componentes de síntesis de composiciones de resinas epoxi. Los productos de condensación basados en anhídridos de ácidos tricarboxílicos o anhídridos de ácidos tetracarboxílicos se caracterizan por presentar en promedio más de un grupo imida y un grupo carboxilo por molécula. Eventualmente pueden estar también presentes en las composiciones los productos de condensación de polioles tri- o polifuncionales y/o de anhídridos de ácidos carboxílicos poliméricos y cíclicos terminados en tres o más grupos funcionales amino. Estas composiciones contienen además las resinas epoxi habituales modificadas con caucho y las resinas poliepoxi sólidas y/o líquidas y los reticulantes y acelerantes habituales y eventualmente las cargas de relleno y los auxiliares reológicos habituales. Se propone emplear estas composiciones de resinas epoxi modificadas como adhesivos resistentes al impacto, resistentes al impacto y pelado y resistentes al pelado para la fabricación de automóviles y para la electrónica, en especial porque a temperaturas muy bajas conservan propiedades excelentes de resistencia al impacto y al pelado y aseguran una excelente resistencia de la unión pegada a la corrosión y al envejecimiento.

En JP 2000-313786 A se describe una composición de resina acrílica resistente al impacto que contiene un polímero de (met)acrilato como componente a y una resina acrilato modificada con elastómero como componente B. En ella, el componente B deberá estar presente como fase dispersa en forma de material dividido en partículas de un tamaño medio de 0,2 a 10 µm, que está envuelto por una fase continua constituida por el componente A. La proporción entre el volumen del componente A y el volumen del componente B deberá situarse entre 0,5 y 4 y por lo menos una parte del componente A deberá estar unida químicamente con una parte del componente B. Se indica que estas composiciones de resina tienen una mejor resistencia al impacto y al mismo tiempo presentan una buena resistencia al envejecimiento.

De manera similar, en documento JP 2000-319475 A se describe una composición de resina resistente al impacto, formada por un componente A que es un copolímero de (met)acrilato y un componente B formado por un elastómero de poliuretano modificado. El componente B, formado por el elastómero de poliuretano, es la fase dispersada discontinua dentro de la fase A continua, dicha fase dispersa tiene una estructura que presenta una microseparación de fases. También en este caso por lo menos una parte del componente A está unida químicamente a una parte del componente B. Se propone la polimerización incipiente por cizallamiento de un jarabe de acrilato C, de modo que se produzca la separación de fases. Estas composiciones de resina tendrían una mejor resistencia al impacto, sin empeorar su resistencia al envejecimiento ni su resistencia a la intemperie.

En el documento EP 0270318 A2 se describe una composición modificada que puede aplicarse como adhesivo estructural. Estas composiciones de adhesivo contienen un caucho líquido con grupos terminales olefínicamente insaturados, que han reaccionado con un componente monoisocianato. Para la fabricación de estos elastómeros líquidos se propone hacer reaccionar un polibutadieno terminado en grupos carboxilo o un copolímero de polibutadieno-acrilonitrilo o un copolímero de polibutadieno-metacrilonitrilo-estireno con el metacrilato de glicidilo y después hacer reaccionar los grupos hidroxi secundarios resultantes con compuestos monoisocianato. Tales elastómeros líquidos modificados con grupos terminales olefínicos se mezclan después con monómeros olefínicamente insaturados, elegidos entre ésteres del ácido acrílico, ácido acrílico, estireno, estireno sustituido e iniciadores de radicales libres para generar un adhesivo estructural reticulables a temperatura ambiente. Se indica que tales composiciones de adhesivo tienen mejor resistencia al envejecimiento y mejores propiedades a temperaturas bajas que otros adhesivos estructurales basados en monómeros acrilato.

En WO 02/070619 se describen composiciones elásticas de adhesivo (met)acrilato, que tienen un gran alargamiento a la rotura. Según este documento, las composiciones de adhesivo deberán tener por lo menos un monómero A de (met)acrilato monofuncionales, cuyo homopolímero o copolímero tenga una temperatura de transición vítrea entre 40ºC y 140ºC. La composición deberá tener además un monómero B de (met)acrilato monofuncional, que presente la estructura siguiente:



En ella, R es hidrógeno o un grupo metilo, R' es hidrógeno o un alquilo de C_1 a C_3, en especial hidrógeno o etilo y R" es un grupo alquilo C_3-C_{20}, un grupo fenoxi o un grupo alcoxi. Como componente adicional deberá estar presente en la composición un elastómero de un peso molecular comprendido entre 1000 y 9000 y provisto de grupos (met)acrilato. En este documento se indica que las composiciones publicadas en él son especialmente apropiadas para el pegado de materiales de diferentes coeficientes de expansión térmica, como los que se emplean por ejemplo en la industria del automóvil. A título de ejemplo se menciona el pegado de chapas laterales de vehículos remolcables (trailer) o el acristalamiento directo. Se indica que estas composiciones tienen una excelente resistencia al impacto a temperaturas bajas.

En la patente US-5,576,388 se describen composiciones de adhesivos de contacto de varios componentes, que se reticulan por un doble mecanismo de reticulación.

En el documento EP-A-0 943 673 se describen composiciones de adhesivos de fusión, que contienen un elastómero termoplástico de una viscosidad intrínseca específica y un plastificante líquido y se pueden utilizarse como materiales de estanqueidad en el sector industrial.

En EP-A-0 441 244 se describen adhesivos estructurales que contienen un polímero diénico con grupos funcionales que tiene un peso molecular bajo y eventualmente otro polímero y que pueden reticularse con un sistema de vulcanización que contenga azufre.

Los inconvenientes de los adhesivos recién mencionados, basados en resinas epoxi o (met)acrilatos son:

- costes elevados de las materias primas,
- marcado (de peligrosidad) (por lo menos con Xi),
- absorción limitada de aceite,
- deficiente protección anticorrosiva,
- deficiente resistencia al envejecimiento.

Se conocen también adhesivos basados en cauchos que tienen una gran resistencia mecánica.

En el documento WO 96/23040 se describen adhesivos estructurales monocomponentes reticulables por calor, basados en cauchos líquidos, que en parte pueden contener eventualmente grupos funcionales, cauchos sólidos, polímeros termoplásticos en polvo y azufre así como acelerantes de vulcanización. Son apropiados para el pegado de piezas metálicas. Pueden lograrse resistencias a la tracción-cizallamiento de más de 15 MPa y al mismo tiempo un gran alargamiento a la rotura, superior al 15 %. Estos adhesivos están fundamentalmente libre de resinas epoxi de bajo peso molecular y son apropiados en especial para el uso en la fabricación de la industria del automóvil.

Por el documento WO 99/03946 se conocen masas bombeables, reticulables por calor, basadas en copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), que contienen por lo menos un copolímero EVA sólido de un punto de reblandecimiento superior a 50ºC, medido por el método del anillo y la bola según la norma ASTM D 28, por lo menos un plastificante reactivo líquido con dobles enlaces olefínicos insaturados y por lo menos un agente reticulante de tipo peroxi. Según las indicaciones de este documento, estas composiciones son apropiadas como agentes de sellado de cordones finos y groseros de la fabricación de vehículos. Si se les añaden propelentes (hinchantes), estas composiciones pueden utilizarse también como adhesivos de relleno interior (inferior). Los campos de utilización preferidos están en la fabricación de automóviles.

En WO 02/48252 se describen composiciones reactivas, que reticulan por calor, basadas en elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos basados en polienos líquidos y eventualmente cauchos sólidos. El sistema de vulcanización está formado por azufre y/u óxidos metálicos y uno o varios acelerantes orgánicos, que contienen uno o varios compuestos heterocíclicos, que tienen por lo menos 2 átomos de nitrógeno en el anillo. Estas composiciones pueden vulcanizarse evitando o reduciendo en gran manera las molestias olfativas derivadas del azufre y de los compuestos de azufre. Se indica que estas composiciones son adecuadas como adhesivos, materiales de estanqueidad o masas de recubrimiento, en especial para la fabricación de automóviles.

Por el documento WO 02/48255 se conocen composiciones reactivas reticulables por calor basadas en elastómeros líquidos naturales y/o sintéticos, que contienen dobles enlaces olefínicos, y agentes de vulcanización, que además de los polienos líquidos convencionales contienen por lo menos un cis-1,4-poliisopreno de un peso molecular entre 20000 y 70000 y un sistema de vulcanización formado por azufre, acelerantes y quinona-oximas. Estos adhesivos tienen un comportamiento reológico similar a un plastisol, de modo que a temperatura ambiente pueden aplicarse a pistola con las máquinas convencionales. Se indica que estas composiciones podrían ser adecuadas como masas de sellado y estanqueidad de cordones, como adhesivos de rellenos interiores y como adhesivos estructurales, p.ej. como adhesivos para cordones de rebordeado.

Sin embargo, los adhesivos de mucha resistencia mecánica basados en caucho del estado anterior de la técnica tienen el inconveniente de que no tienen resistencia al impacto, en especial a temperaturas bajas, porque se fragilizan en especial a temperaturas bajas, debido probablemente a su elevado grado de reticulación.

Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar adhesivos de gran resistencia mecánica y al mismo tiempo resistentes al impacto, resistentes al pelado y resistentes al impacto y pelado, que puedan utilizarse en la fabricación de automóviles y que no contengan resinas epoxi ni resinas de (met)acrilato como componentes fundamentales.

La solución que propone la invención a este problema se describe en las reivindicaciones. Consta esencialmente en el desarrollo de una composición reactiva monocomponente, reticulable por calor, basadas en elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos, y agentes de vulcanización que contienen:

a) por lo menos un polieno líquido de un peso molecular entre 400 y 80.000, con preferencia entre 800 y 25.000,
b) por lo menos copolímero de bloques que tenga por lo menos un bloque de polieno y por lo menos un bloque saturado y
c) un sistema de vulcanización formado por azufre y acelerantes y/o por quinona-oximas.

En una forma preferida de ejecución, el bloque saturado del copolímero de bloques b) tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -30ºC.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de las composiciones reactivas reticulables por calor recién mencionadas como adhesivo, material de estanqueidad o masa de recubrimiento o masa de sellado monocomponente en la fabricación de automóviles.

El o los polienos líquidos o elastómeros a) contienen por lo menos un doble enlace olefínico insaturado por molécula. Pueden elegirse entre el siguiente grupo de homo- y/o copolímeros:

los polibutadienos, en especial los 1,3- y 1,2-poli-butadienos, polibutenos, poliisobutilenos, 1,4- y 3,4-poliisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, en los que uno o varios de estos polímeros pueden tener grupos funcionales en posición terminal y/o en posición lateral (repartidos estadísticamente). Los ejemplos de tales grupos funcionales son los grupos hidroxi, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico o epoxi. El peso molecular de estos cauchos líquidos es normalmente inferior a 80 000 y superior a 400, situándose con preferencia entre 800 y 25 000. La cantidad de caucho líquido dentro de la composición total dependerá de la reología deseada de la composición sin reticular y de la rigidez mecánica deseada o de la resistencia mecánica de la unión pegada y de las propiedades de atenuación acústica de la composición reticulada. La cantidad de caucho líquido o de elastómero varía normalmente entre el 2 y el 55 % en peso de la formulación total. Ha demostrado ser conveniente la utilización de mezclas con preferencia de cauchos líquidos de distintos pesos moleculares y de distintas configuraciones en lo que respecta a los dobles enlaces residuales. Pueden utilizarse además como copolímeros tanto los copolímeros de bloques como los que tienen una distribución estadística de comonómeros. Para conseguir una adherencia óptica a los diversos sustratos, en las formulaciones especialmente preferidas se emplea una porción de componente caucho líquido con grupos hidroxilo o con grupos anhídrido de ácido.

La composición de adhesivo de la invención puede contener además una porción de cauchos sólidos. Los cauchos sólidos apropiados tienen un peso molecular significativamente mayor que los cauchos líquidos (PM = 100.000 o superior). Son ejemplos de cauchos adecuados el polibutadieno, con preferencia con una porción muy elevada de dobles enlaces 1,4-cis (normalmente superior al 95%), caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrilonitrilo, caucho de isopreno natural o sintético, caucho butilo o caucho de poliuretano. La porción de caucho sólido puede situarse como máximo en el 18 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 15 % en peso y con preferencia muy especial entre el 1,4 y el 12 % en peso.

Pueden ser preferidos los cauchos sólidos elegidos entre el grupo formado por el cis-1,4-polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno sintético, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho nitrilo, caucho butilo, caucho acrilo o policloropreno.

Los copolímeros de bloques b) pueden ser copolímeros de bloques del tipo AB, ABA o BAB, en los que A es el bloque polieno y B es el bloque saturado. Los copolímeros de bloques b) pueden tener incluso más de tres bloques de comonómeros A y B, pueden tener por ejemplo una estructura ABABA o una estructura de bloques de grado superior. Como copolímeros de bloques b) pueden utilizarse también copolímeros de injerto. Para ello, el bloque saturado debe tener una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a la temperatura ambiente, la T_g debería ser con preferencia inferior a -30ºC.

El bloque saturado del copolímero de bloques b) está formado con preferencia por unidades etileno-propileno-dieno (EPDM), unidades etileno-acetato de vinilo (EVA), poliéter, poliéster, poliamida, poliimida, poliuretano, poliacrilato, unidades copolímero de poliestireno o unidades basadas en copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno hidrogenadas. Son especialmente preferidos los bloques de unidades polioxialquileno, polidialquilsiloxano, polidiarilsiloxano, polialquil-arilsiloxano, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, poli(etileno-propileno), poli(etileno-butileno) o poliisobutileno, unidades de copolímeros SEPS (estireno-etileno-propileno-estireno), SEEPS (estireno-etileno-etileno-propileno-estireno) o SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno).

Los ejemplos concretos de polioxialquilenos son los polioxietilenos, polioxipropilenos o polioxibutilenos (politetrahidrofuranos) y los copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano. Como bloques de polidialquilsiloxano pueden utilizarse en especial los polidimetilsiloxanos, polidietilsiloxanos o polidipropilsiloxanos, como polidiarilsiloxanos en especial los polidifenilsiloxanos y como polialquil-arilsiloxanos los polimetilfenilsiloxanos, polietilfenilsiloxanos, polipropilfenilsiloxanos.

El bloque insaturado del copolímero de bloques b) está formado por unidades polibutadieno, poliisopreno o caucho butilo, por unidades de copolímero del butadieno y/o del isopreno con estireno y/o acrilonitrilo, o unidades de copolímero de ésteres de ácido acrílico con dienos. El bloque insaturado del copolímero de bloques tiene un peso molecular comprendido entre 800 y 15000, con preferencia entre 1200 y 9000 y el bloque saturado tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 90 000, con preferencia entre 1000 y 40 000. La proporción (ponderal) entre el bloque insaturado y el bloque saturado (en cada caso la suma de todos los bloques de cada tipo) puede variar dentro de amplios márgenes, pero se situará con preferencia entre 100:1 y 1:20.

Todos los datos anteriores y posteriores de los pesos moleculares son promedios numéricos de los pesos moleculares, a menos que se indique otra cosa.

Los copolímeros de bloques o de injerto se obtienen por reacción de polienos ramificados o sin ramificar, líquidos o viscosos, con polímeros que no se reticulan con azufre o se reticulan solamente de modo limitado. Los polienos pueden tener grupos funcionales adicionales, que ocupen una situación terminal y/o estén repartidos de modo estadístico o regular a lo largo de la cadena del polímero. Los bloques de polímeros que no se reticulan con azufre o

se reticulan solamente de modo limitado son fundamentalmente polímeros saturados. Estos pueden llevar también grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino, grupos vinilo, grupos anhídrido, grupos isocianato, grupos carbonilo o grupos epoxi. Los grupos funcionales recién mencionados pueden utilizarse por lo menos en parte para la síntesis de las estructuras del copolímero de bloques o del copolímero de injerto, con el fin de formar los bloques por reacciones de condensación o de adición. Sin embargo, la formación del copolímero de bloques puede realizarse también por reacciones iniciadas con radicales libres. En todos los casos puede ser necesario recurrir a catalizadores o iniciadores.

Los bloques de polímero/termoplástico saturado no reticulables con azufre en el sentido de esta invención son p.ej.:

- poliolefinas con grupos funcionales terminales, p.ej. grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido, amino, vinilo, carbonilo, isocianato, epoxi,
- EPDM,
- EVA,
- poliéteres,
- poliésteres,
- poliamidas,
- poliimidas,
- poliuretanos,
- poliestireno en especial copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno,
- prepolímeros de isocianato,
- poliacrilatos con grupos funcionales terminales, p.ej. grupos hidroxilo, carboxilo, anhídrido, amino, vinilo, carbonilo, isocianato,
- polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos con o sin los grupos funcionales terminales recién mencionados; las viscosidades de los polisiloxanos se sitúan entre 200 mPas y 100.000 Pas a 22ºC;
- PVC,
- poliuretanos termoplásticos (TPU).

La porción de termoplástico dentro del copolímero será como máximo del 80 %.

Los bloques de polímero recién mencionados pueden ser lineales y/o ramificados y eventualmente pueden contener también grupos funcionales adicionales del tipo mencionado previamente en el extremo de la cadena o bien repartidos a lo largo de la cadena del polímero. Son también posibles las mezclas de los polímeros recién mencionados.

Puede ser también preferido que el copolímero de bloques b) se obtenga por reacción de un polibutadieno modificado con anhídrido maleico con un polidialquilsiloxano con grupos terminales hidroxilo o amino, polidiarilsiloxano con grupos terminales hidroxilo o amino, polialquil-arilsiloxano con grupos terminales hidroxilo o amino, polioxialquilenodiol, poliolefina terminada en OH, en especial un poli(etilenopropileno)-, poli(etileno-butileno)- o poliisobutilenodiol o por reacción de un polibutadieno con un polidialquilsiloxano, polidiarilsiloxano o polialquil-arilsiloxano que contenga grupos vinilo y/o grupos acrilato en posición terminal y/o en posición lateral de la cadena.

Las composiciones monocomponentes reactivas reticulables por calor de la invención contienen además un sistema de vulcanización formado por azufre y acelerantes y/o quinona-oximas.

Para el sistema de vulcanización son apropiados un gran número de agentes de vulcanización combinados con azufre elemental, pero también los sistemas de vulcanización sin azufre libre. Pertenecen al último grupo los sistemas de vulcanización basados en los disulfuro de tiuram, los peróxidos orgánicos, las aminas polifuncionales, las quinonas, la p-benzoquinona-oxima, el p-nitrosobenceno y el dinitrosobenceno o incluso la reticulación con diisocianatos (bloqueados). Pero son muy especialmente preferidos los sistemas de vulcanización basados en azufre y acelerantes de vulcanización orgánicos y compuestos de cinc. El azufre pulverulento se utiliza en cantidades comprendidas entre el 4 y el 25 % en peso, con preferencia especial en cantidades comprendidas entre el 7 y el 14 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición. Como acelerantes orgánicos son apropiados los ditiocarbamatos (en forma de sus sales amónicas o metálicas), los xantogenatos, los compuestos de tiuram (monosulfuros y disulfuros), los compuestos de tiazol, los acelerantes de aldehído/amina (p.ej. la hexametilenotetramina) y los acelerantes de guanidina; son muy especialmente preferidos el disulfuro de dibenzotiazilo (MBTS), el 2-mercaptobenzotiazol (MBT), su sal de cinc (ZMBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), N-ciclohexilbenzoditiazilsulfenamida (CBS) o difenilguanidina. Para lograr una resistencia especialmente elevada del adhesivo a la temperatura y a la reversión, la mezcla de vulcanización puede contener también reticulantes bifuncionales. Los ejemplos concretos son los reticulantes basados en los ditiocarbamatos bifuncionales, p.ej. el 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)-hexano.

Según la invención puede utilizarse también un sistema de vulcanización combinado, formado por azufre elemental, los acelerantes orgánicos recién mencionados y las quinonadioximas. A título ilustrativo cabe mencionar la p-benzoquinonadioxima, pero pueden utilizarse también otras quinonadioximas en combinación con los sistemas de azufre mencionados previamente. Estos acelerantes orgánicos se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,25 y el 5,5 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 3 % en peso, porcentajes referidos a la formulación total.

Los compuestos de cinc que actúan como acelerantes pueden elegirse entre las sales de cinc de ácidos grasos, los ditiocarbamatos de cinc, los carbonatos básicos de cinc y en especial el óxido de cinc finamente dividido. El contenido de compuestos de cinc estará comprendido entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 2 y el 8 % en peso. Pueden estar presentes además en la formulación otros auxiliares típicos de vulcanización del caucho, por ejemplo los ácidos grasos (p.ej. ácido esteárico).

Puede ser también preferido que el sistema de vulcanización esté formado por una cantidad del 4 % en peso al 25 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 15 % en peso de azufre pulverulento, del 0,25 % en peso al 8 % en peso, con preferencia del 0,4 % en peso al 6 % en peso de acelerante orgánico y del 0,5 % en peso al 10 % en peso, con preferencia del 1 % en peso al 8 % en peso de compuestos de cinc, con preferencia de óxido de cinc, dichos % en peso se refieren a la composición total.

Las composiciones de la invención pueden contener además las cargas de relleno, acelerantes reticulantes, por ejemplo azufre y/o peróxidos, antioxidantes, coactivadores y otros catalizadores, negros de humo, hinchantes, aceites, antioxidantes, fibras, eventualmente incluso grafito, auxiliares reológicos, adherentes, pigmentos y polímeros termoplásticos, todos ellos habituales en mezclas de caucho.

Las cargas de relleno pueden elegirse entre un gran número de materiales, en especial cabe mencionar aquí las cretas, carbonatos cálcicos naturales o molidos, carbonatos de calcio y magnesio, silicatos, talco, barita y negro de humo. Puede ser también conveniente eventualmente que por lo menos una parte de las cargas de relleno se hayan sometidos a un tratamiento superficial previo, en especial ha demostrado ser conveniente aplicar un recubrimiento de ácido esteárico sobre diversos carbonatos cálcicos o cretas con el fin de reducir la humedad aportada y con el fin de reducir la sensibilidad a la humedad de la composición reticulada. Las composiciones de la invención pueden contener además entre el 0 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 6 % en peso de óxido cálcico. La cantidad total de cargas de relleno dentro de la formulación puede variar entre el 10 y el 70 % en peso, pero el intervalo preferido se sitúa entre el 20 y el 60 % en peso.

Contra la degradación térmica, termooxidante o provocada por el ozono de las composiciones de la invención pueden utilizarse los estabilizadores o antioxidantes convencionales, p.ej. los fenoles impedidos estéricamente (por ejemplo el 2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)) o derivados de aminas, las cantidades típicas de estabilizadores empleados se sitúan entre el 0,1 y el 2 % en peso.

Aunque la reología de las composiciones de la invención también puede ajustarse al intervalo deseado con la elección de las cargas de relleno y con la proporción ponderal de los cauchos líquidos de bajo peso molecular, pueden añadirse también auxiliares reológicos convencionales, p.ej. ácidos silícicos pirogénicos, bentonas o fibras cortas fibriladas o de pulpa en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 7 % o incluso derivados de aceite de ricino hidrogenado, conocido p.ej. con el nombre comercial de Rilanit (empresa Cognis). Pueden utilizarse también otros auxiliares y aditivos convencionales a las composiciones de la invención.

Para conseguir la espumación durante el proceso de reticulación pueden emplearse en principio todos los hinchantes convencionales, pero con preferencia los hinchantes orgánicos del grupo de los compuestos azoicos, compuestos N-nitroso, sulfonilhidrazidas o sulfonilsemicarbazidas. Respecto a los compuestos azoicos que pueden utilizarse según la invención cabe mencionar a título ilustrativo el azobisisobutironitrilo y en especial la azodicarbonamida, del grupo de los compuestos nitroso cabe mencionar a título ilustrativo la di-nitrosopentametilenotetramina, del grupo de las sulfohidrazidas la hidrazida del ácido 4,4'-oxibis-(bencenosulfónico), la difenilsulfono-3,3'-disulfohidrazida o la benceno-1,3-disulfohidrazida y del grupo de las semicarbazidas la p-toluenosulfonilsemicarbazida.

En lugar de los hinchantes recién mencionados pueden utilizarse también las así llamadas microesferillas huecas expandibles ("expandable microspheres"), es decir, polímeros termoplásticos pulverizados no expandibles, que se han impregnado o rellenado con líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición. Semejantes "microesferas" se han descrito por ejemplo en los documentos EP-A-559254, EP-A-586541 o EP-A-594598. Aunque no sean preferidas, pueden utilizarse también las microesferillas huecas ya expandidas, o bien pueden utilizarse junto con las no expandidas. Eventualmente pueden combinarse estas microesferillas expandibles/expandidas en cualquier proporción ponderal con los hinchantes "químicos" mencionados previamente. Los hinchantes químicos se utilizan en las composiciones espumables en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 3 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 2 % en peso, las microesferillas entre el 0,1 y el 4 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 2 % en peso.

Aunque las composiciones de la invención por su contenido preferido de caucho líquido con grupos funcionales ya tienen por lo general una adherencia muy buena sobre los sustratos, con todo, si fuera necesario, se les pueden añadir agentes pegajosos y/o adherentes. Para ello son apropiados por ejemplo las resinas de hidrocarburos, las resinas fenólicas, las resinas terpenofenólicas, las resinas de resorcina o sus derivados, los ácidos resínicos modificados o sin modificar y sus ésteres (derivados de ácido abiético), las poliaminas, poliaminoamidas, los anhídridos y copolímeros que contengan anhídridos. También la adición de pequeñas cantidades de resinas de poliepóxidos puede mejorar la adherencia sobre muchos sustratos. Sin embargo para ello se emplean con preferencia las resinas epoxi sólidas de un peso molecular superior a 700 en forma finamente molida. En caso de emplearse agentes pegajosos o adherentes, el tipo y la cantidad de los mismos dependerán de la composición de polímero y del sustrato

sobre el que vaya a aplicarse la composición. Las resinas de pegajosidad (tackifier) típicas, p.ej. las resinas terpenofenólicas o los derivados de ácidos resínicos se emplean en concentraciones del 5 al 20 % en peso, los adherentes típicos, como son las poliaminas, poliaminoamidas, resinas fenólicas o derivados de resorcina se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10 % en peso.

Las composiciones de la invención están con preferencia libres de plastificantes y de aceites diluyentes (extender oils). Sin embargo puede ser necesario influir en la reología de la composición sin reticular y/o en las propiedades mecánicas de la composición reticulada con la adición de los llamados aceites diluyentes, es decir, aceites alifáticos, aromáticos o nafténicos. Sin embargo, esta influencia se ejerce con preferencia por la oportuna elección de los cauchos líquidos de peso molecular bajo o por el uso simultáneo de polibutenos o poliisobutilenos de bajo peso molecular. En caso de emplearse aceites diluyentes, su cantidad se situará entre el 2 y el 15 % en peso.

Para lograr mezclas de caucho de gran resistencia mecánica, resistencia al impacto y al pelado y resistencia al pelado, las composiciones de la invención contendrán con preferencia (datos en % en peso):

componente	composición general	composición preferida	composición muy preferida
caucho sólido	0 - 18%	0,5 - 15%	1,4 - 12%
polibutadieno líquido (PM = 900-10.00 g/mol)	2 - 30 %	3 - 23 %	5 - 21 %
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 1000-10.000 g/mol)	0 - 25 %	1 - 15 %	3 - 10 %
azufre	4 - 25 %	5 - 15 %	7,5 - 12 %
acelerante bifuncional	0,25 - 8 %	0,4 - 6,0 %	0,5 - 3 %
reticulante de vulcanización	0 - 2 %	0 - 1 %	0 - 0,5 %
óxido de cinc	0,5 - 10 %	2 - 8 %	3 - 7 %
resina fenólica	0 - 8 %	0 - 6 %	0 - 3 %
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0 - 2,5 %	0,1 - 1,8%	0,4 - 1,3 %
antioxidante	0 - 1,5 %	0,1 - 1,0%	0,2 - 0,7 %
óxido cálcico	0 - 8 %	1 - 6 %	2,5 - 5,5 %
negro de humo	0 - 4 %	0,1 - 2%	0,2 - 1 %
carbonato cálcico	10 - 45 %	15 - 40 %	25 - 35 %
carbonato cálcico recubierto	0 - 30 %	5 - 18%	3 - 12 %
mezcla de copolímeros de bloques	0,05 - 70 %	1 - 40 %	2 - 25 %

Además pueden estar presentes otras cargas de relleno, por ejemplo grafito, talco, silicatos, alúmina así como fibras y polímeros termoplásticos. En cualquier caso, la suma de todos los componentes deberá ascender al 100 % en peso.

Los adhesivos monocomponentes, reactivos, reticulables por calor de la invención pueden utilizarse igual que los adhesivos conocidos hasta el presentes para la fabricación en bruto, por ejemplo para las uniones pegadas de cordones de rebordeado o para uniones pegadas solapadas. Pueden aplicarse sobre chapas engrasadas, como las que se utilizan para la fabricación de automóviles. A continuación las piezas (componentes) se ensamblan. Las composiciones de la invención no necesitan por lo general mecanismos de prerreticulación, como puedan ser el calentamiento por inducción, los túneles de fabricación en bruto o los focos IR, porque al igual que las composiciones de caucho ya conocidas anteriormente son resistentes al lavado. Frente a las composiciones de caucho ya conocidas previamente, presentan una elasticidad mucho mayor y son capaces de absorber una gran energía en forma de trabajo de impacto-pelado o energía de impacto-pelado en la unión pegada con el adhesivo. Las composiciones de caucho de la invención en estado reticulado presentan en especial excelentes propiedades de impacto-pelado, incluso a temperaturas bajas. Estas propiedades son deseables, para que las piezas (componentes) pegados estructuralmente cumplan las exigencias de seguridad modernas (comportamiento en caso de colisión o “crash”) de la automoción.

Las composiciones de la invención pueden fabricarse de manera de por sí conocida en máquinas mezcladoras de gran acción cizalladora. Pertenecen a ellas p.ej. las amasadoras, las mezcladoras planetarias, las mezcladoras internas, las mezcladoras de tipo Banbury y las máquinas mezcladoras similares que los expertos ya conocen.

Con los siguientes ejemplos de ejecución se pretende ilustrar la invención con mayor detalle, pero la elección de los ejemplos no supone limitar en modo alguno el alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

Obtención de copolímeros de bloques o copolímeros de bloques injertados a partir de polienos con polímeros/termoplásticos no reticulables con azufre:

M1) En un reactor se mezclan 800 g de cis-1,4-polibutadieno modificado con anhídrido maleico (PM = 2100 g/mol) y 200 g de un poliolefinapoliol (Mn = 3500 g/mol). Se calienta la mezcla reaccionante a 85ºC con agitación para que reaccione y después se enfría. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copoliéster de bloques.

M2) En un reactor se mezclan 800 g de cis-1,4-polibutadieno modificado con anhídrido maleico (PM = 2100 g/mol) y 200 g de un poliolefinapoliol (Mn = 3500 g/mol) y se les añade un 0,04 % de isooctoato potásico. Se calienta la mezcla reaccionante a 85ºC con agitación para que reaccione. A continuación se enfría, obteniéndose una mezcla viscosa opaca de un copoliéster de bloques.

S1) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 1000 mPas, contenido de vinilo aprox. 0,13 mmoles/g, Mn ≈ 5200). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S2) En un reactor se mezclan 300 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 100 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 1000 mPas, contenido de vinilo aprox. 0,13 mmoles/g, Mn ≈ 5200). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S3) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 200 mPas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 3300). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S4) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 10 Pas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 37000). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S5) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 165 Pas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 90000). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S6) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal, terminados en grupos vinilos y provisto de grupos vinilo laterales (viscosidad = 1000 mPas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 5500). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S7) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 5000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal, terminados en grupos vinilos y provisto de grupos vinilo laterales (viscosidad = 10 Pas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 37800). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

S8) En un reactor se mezclan 500 g de cis-1,4-polibutadieno (Mn = 9000 g/mol) y 50 g de un polidimetilsiloxano lineal terminado en grupos vinilo (viscosidad = 165 Pas, contenido de vinilo aprox. 0,3 mmoles/g, Mn ≈ 90000). Se añade con agitación un 0,1 % de un peróxido apropiado y en atmósfera de nitrógeno se calienta la mezcla a 170ºC durante 30 min. Se obtiene una mezcla viscosa opaca de un copolímero de bloques.

Ejemplos de 1 a 17: composiciones de adhesivo

Ejemplo 1 (comparativo)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	2,80
óxido cálcico	2,50
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	3,00
carbonato cálcico precipitado	20,00
aceite de polibutadieno (PM = 1800), vinilo: 50 %	19,00
aceite de polibutadieno estereoespecífico (PM = 1800), vinilo: 50 %	7,55
azufre	6,50
ZMBT	2,50

polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	10,00
carbonato cálcico recubierto con estearato	15,00
MBTS	0,95
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,50
microesferillas huecas	0,20
poli(acetato de vinilo), copolímero EVA, T_g aprox. 40ºC	8,50

Ejemplo 2 (comparativo, polidimetilsiloxano libre dentro de la mezcla de caucho):

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,3
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,3
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	20,0
MBTS	0,95
azufre	10,00
reticulante[1)] bifuncional para la vulcanización	0,15
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
polidimetilsiloxano (Mn = 90.000 g/mol)	2,00

Ejemplo 3 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	10,60
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	21,54
MBTS	0,95
azufre	7,05
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	4,00
copolímero M1	6,00

Ejemplo 4 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	10,60
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	21,54
MBTS	0,95
azufre	8,50
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,50
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	4,00
copolímero M2	5,00

Ejemplo 5 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20

2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	11,54
MBTS	0,95
azufre	7,50
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S1	16,00

Ejemplo 6 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	29,87
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	9,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S1	16,00

Ejemplo 7 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	7,50
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S1	16,00

Ejemplo 8 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	23,34
MBTS	0,95
azufre	7,50
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S2	4,20

Ejemplo 9 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	5,84
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	27,78
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	7,54
MBTS	0,95
azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S4	21,00

Ejemplo 10 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	9,15
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	14,54
MBTS	0,95
azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S2	5,00

Ejemplo 11 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S5	16,00

Ejemplo 12 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95

azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S6	16,00

Ejemplo 13 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S7	16,00

Ejemplo 14 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,37
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	10,00
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S5	8,00
copolímero S6	8,00

Ejemplo 15 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,22
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	10,00
reticulante[1)] bifuncional para la vulcanización	0,15
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S8	16,00

Ejemplo 16 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	11,34
óxido cálcico	4,20

2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	30,12
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,04
MBTS	0,95
azufre	11,00
reticulante[1)] bifuncional para la vulcanización	0,25
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	5,00
copolímero S6	22,04

Ejemplo 17 (de la invención)

cis-1,4-polibutadieno (sólido)	2,80
óxido cálcico	4,20
2,2-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)	0,50
negro de humo	0,50
óxido de cinc	4,00
carbonato cálcico precipitado	31,22
carbonato cálcico recubierto con estearato	6,65
aceite de polibutadieno de bajo peso molecular (PM = 5000), vinilo: 15 %	6,83
MBTS	1,2
azufre	11,50
reticulante[1)] bifuncional para la vulcanización	0,15
sal disódica del hexametileno-1,6-bis(tiosulfato)	0,95
resina fenólica	2,50
polibutadieno con grupos carboxilo activos (PM = 2100)	8,00
copolímero de polibutadieno-polidimetilsiloxano (empresa Wacker Chemie)	19,00
[1)] 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)-hexano	

Con las composiciones de cauchos descritas previamente en los ejemplos de 1 a 17 se preparan probetas de chapa de acero para la determinación de la resistencia a la tracción-cizallamiento y la resistencia al impacto-pelado (impact peel energy). Para ello se reticulan las mezclas adhesivas de las probetas a 175ºC durante 25 min en un horno de secado con circulación forzada de aire.

Los resultados de medición de la resistencia a la tracción-cizallamiento a temperatura ambiente y de la resistencia al impacto-pelado según norma ISO 11343 a temperatura ambiente, -20ºC y -40ºC se recogen en la tabla siguiente.

ejemplo	resistencia tracción-cizallamiento [MPa] 25x12,5x0,2 mm	resistencia impacto-pelado, t.amb. (ISO 11343)	energía de impacto-pelado a -20ºC (ISO 11343)	energía de impacto pelado a -40ºC (ISO 11343)
1 (comparativo)	16,2 MPa	~3J	~1,5 J	~1,0 J
2 (comparativo)	16,1 MPa	18,3 J	4,2 J	0,8 J
3	12,5 MPa	12,5 J	14 J	2,2 J
4	16,8 MPa	27,0 J	5,9 J	3,2 J
5	14,1 MPa	23,0 J	26,0 J	9,0 J
6	15,9 MPa	19,3 J	15,7 J	8,7 J
7	13.2 MPa	20,3 J	24,3 J	13,8 J
8	12,7 MPa	19,0 J	24,2 J	14,9 J
9	15,8 MPa	18,1 J	5,6 J	4,1 J
10	17,8 MPa	18,1 J	7,9 J	5,1 J
11	18,6 MPa	24,8 J	14,6 J	11,2 J
12	17,4 MPa	23,1 J	17,5 J	10,6 J
13	18,3 MPa	22,1 J	18,2 J	7,9 J
14	20,1 MPa	28,7 J	12,2 J	6,2 J
15	17,1 MPa	23,9 J	11,5 J	4,7 J
16	22,1 MPa	24,1 J	9,6 J	4,4 J
17	23,3 MPa	20,7 J	10,5 J	9,0 J

De las resistencias a la tracción-cizallamiento y los trabajos de impacto-pelado de la tabla anterior se deduce clara-

mente que las composiciones de adhesivo de la invención aseguran no solo una resistencia de tracción-cizallamiento sino también trabajos de impacto-pelado superiores a las composiciones de caucho similares del estado de la técnica, en especial a temperaturas bajas, por ejemplo -20ºC o -40ºC.

REIVINDICACIONES

1. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor basada en elastómeros naturales y/o sintéticos que contienen dobles enlaces olefínicos y agentes de vulcanización, caracterizada porque contiene

a) por lo menos un polieno líquido de un peso molecular entre 400 y 80.000, con preferencia entre 800 y 25.000,
b) por lo menos un copolímero de bloques que tiene por lo menos un bloque polieno y por lo menos un bloque saturado y
c) un sistema de vulcanización formado por azufre y acelerantes y/o quinona-oximas.

2. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según la reivindicación 1, caracterizada porque el bloque saturado del copolímero de bloques b) tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -30ºC.

3. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el bloque saturado del copolímero de bloques b) está formado por unidades EPDM, EVA, poliéter, poliéster, poliamida, poliimida, poliuretano, poliacrilato, poliestireno o unidades basadas en copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno hidrogenados.

4. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el bloque saturado del copolímero de bloques b) está formado por unidades polioxialquileno, polidialquilsiloxano, polidiarilsiloxano, polialquil-arilsiloxano, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, poli(etileno-propileno), poli(etileno-butileno) o poliisobutileno, unidades de copolímeros SEPS (estireno-etileno-propileno-estireno), SEEPS (estireno-etileno-etileno-propileno-estireno) o SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno).

5. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque el bloque insaturado del copolímero de bloques b) está formado por unidades polibutadieno, poliisopreno o caucho butilo, y por unidades copolímeros de butadieno y/o de isopreno con estireno y/o acrilonitrilo, por unidades copolímeros de ésteres de ácido acrílico con dienos.

6. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque el bloque insaturado del copolímero de bloques b) tiene un peso molecular comprendido entre 800 y 15000, con preferencia entre 1200 y 9000.

7. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque el bloque saturado del copolímero de bloques b) tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 90 000, con preferencia entre 1000 y 40 000.

8. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero de bloques b) se obtiene por reacción de un polibutadieno modificado con anhídrido maleico con un polidialquilsiloxano provisto de grupos hidroxilo o amino terminales, polidiarilsiloxano provisto de grupos hidroxilo o amino terminales, polialquil-arilsiloxano provisto de grupos hidroxilo o amino terminales, polioxialquilenodiol, poliolefina con grupos OH terminales, en especial un poli(etilenopropileno)-, poli(etileno-butileno)- o poliisobutileno-diol.

9. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque el copolímero de bloques b) se obtiene por reacción de un polibutadieno con un polidialquilsiloxano, polidiarilsiloxano o polialquil-arilsiloxano provistos de grupos vinilo y/o acrilato terminales y/o situados en las cadenas laterales.

10. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene además por lo menos un caucho sólido elegido entre el grupo formado por el cis-1,4-polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno sintético, caucho natural, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho nitrilo, caucho butilo, caucho acrilo o policloropreno.

11. Composición monocomponente reactiva reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene además por lo menos un polímero termoplástico en forma de polvo.

12. Composición reticulable por calor según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque para la reticulación se emplea un sistema de vulcanización formado por azufre, acelerantes orgánicos de vulcanización y compuestos de cinc.

13. Composición reticulable según la reivindicación 12, caracterizada porque el sistema de vulcanización está formado por una cantidad del 4 % en peso al 25 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 15 % en peso de azufre pulverulento, del 0,25 % en peso al 8 % en peso, con preferencia del 0,4 % en peso al 6 % en peso de acelerante orgánico y del 0,5 % en peso al 10 % en peso, con preferencia del 1 % en peso al 8 % en peso de compuestos de cinc, con preferencia de óxido de cinc, dichos % en peso se refieren a la composición total.

14. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene además cargas de relleno, auxiliares reológicos, aceites diluyentes (extender oils), hinchantes, pigmentos, adherentes y/o antioxidantes.

15. Uso de la composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo, material de estanqueidad o masa de recubrimiento monocomponente para la fabricación de automóviles.