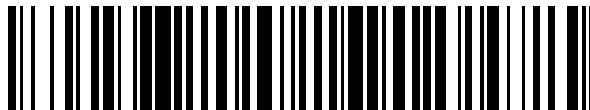


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 021**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2008 PCT/EP2008/065949**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09065914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2008 E 08851312 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2220140**

54 Título: **Agente mejorador de la resistencia al impacto para composiciones de resina epoxi**

30 Prioridad:

21.11.2007 EP 07121178

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

28.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRICK, KARSTEN;
FINTER, JÜRGEN;
GERBER, ULRICH;
MEIER, YVES y
CLIFFORD, JEANNETTE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 588 021 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

Agente mejorador de la resistencia al impacto para composiciones de resina epoxi

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de los agentes mejoradores de la resistencia al impacto y al campo de las composiciones de resina epoxi.

10 Estado de la técnica

Los agentes mejoradores de la resistencia al impacto se utilizan para mejorar la resistencia de adhesivos en el caso de fuerzas de impacto. Es cierto que especialmente las composiciones de resina epoxi presentan en general altas resistencias mecánicas, sin embargo, son muy quebradizas, es decir, la resina epoxi curada se rompe en el caso de una fuerza de tipo impacto como aparece, por ejemplo, en una colisión de vehículos y, con ello, da como resultado una destrucción de la unión.

Desde hace bastante tiempo se utilizan cauchos líquidos para la modificación de la resistencia. Por ejemplo, se han utilizado cauchos líquidos a base de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno como, por ejemplo, los que están disponibles comercialmente, por ejemplo, con los nombres Hycar[®] de la empresa Emerald Performance Materials, LLC, EE. UU. Además, se conoce el uso de aductos de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno con resinas epoxi sólidas como, por ejemplo, los que están descritos en el documento EP 0 308 664 B1.

Las composiciones de resina epoxi conocidas de este tipo han resultado ser desventajosas especialmente en el uso sobre superficies metálicas, como es el caso, por ejemplo, en la construcción de vehículos, donde se utilizan composiciones de resina epoxi modificadas en cuanto a la resistencia al impacto como adhesivos o como espumas estructurales para el refuerzo en cavidades en componentes estructurales, como denominados "reforzadores". Una razón principal para ello es la insuficiente resistencia al envejecimiento debido a la corrosión que se produce en el área entre la superficie de sustrato y el adhesivo o el reforzador. Esta denominada corrosión de infiltración debilita la unión adhesiva y da como resultado una rotura adhesiva de la unión.

Representación de la invención

Por eso, el objetivo de la presente invención es poner a disposición agentes mejoradores de la resistencia al impacto que, en comparación con los agentes mejoradores de la resistencia al impacto conocidos por el estado de la técnica, en composiciones de resina epoxi den como resultado una mejora de la resistencia al impacto y una mejora de la resistencia a la corrosión frente a la corrosión de infiltración y, por lo tanto, también una mejora de la adherencia, especialmente sobre superficies metálicas.

Sorprendentemente, se ha demostrado que este objetivo puede resolverse por polímeros de acuerdo con la reivindicación 1. El uso de polímeros de este tipo en composiciones de resina epoxi, especialmente en el caso de la adhesión a o de superficies metálicas, da como resultado una corrosión de infiltración fundamentalmente menor y, por lo tanto, a una unión considerablemente más fuerte y más duradera.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las formas de realización especialmente preferentes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

Mediante los dibujos se explican con más detalle ejemplos de realización de la invención. En las distintas figuras, los mismos elementos están provistos de las mismas referencias. Evidentemente, la invención no está limitada a los ejemplos de realización mostrados y descritos.

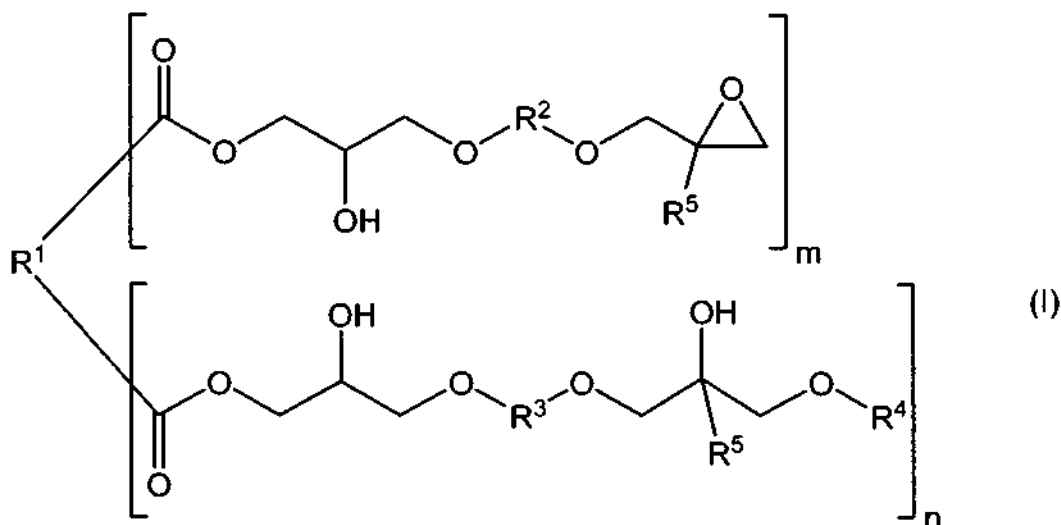
Muestran:

- 55 Fig. 1 una representación esquemática de una pieza de refuerzo antes de la espumación;
Fig. 2 una representación esquemática de una pieza de refuerzo después de la espumación.

En las figuras solo están mostrados los elementos fundamentales para la comprensión inmediata de la invención.

60 Modos de realización de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un polímero de la fórmula (I).



En el presente documento, el término "polímero" comprende, por una parte, un colectivo de macromoléculas químicamente uniformes pero que se diferencian con respecto al grado de polimerización, masa molecular y longitud de cadena, que se han preparado por una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otra parte, el término también comprende derivados de tal colectivo de macromoléculas a partir de polirreacciones, así, compuestos que se han obtenido por reacciones como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales de macromoléculas específicas y que pueden ser químicamente uniformes o químicamente no uniformes. Además, el término también comprende denominados prepolímeros, es decir, preaductos oligoméricos reactivos cuyos grupos funcionales están implicados en la construcción de macromoléculas.

Con los nombres de sustancias que comienzan con "poli" como, por ejemplo, poliol o poliamina se denominan en el presente documento sustancias que contienen por molécula formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen por su nombre.

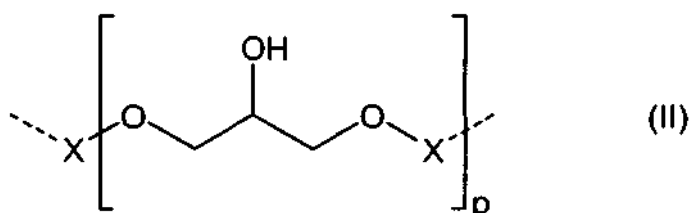
El término "resina epoxi sólida" es muy conocido por el experto en epoxi y se usa en contraste con "resina epoxi líquida". La temperatura de transición vítrea T_G de las resinas epoxi sólidas se encuentra por encima de la temperatura ambiente de 25 °C, es decir, se pueden triturar a temperatura ambiente para dar lugar a partículas que se pueden verter.

En el presente documento, el término "difenoil" denomina compuestos aromáticos y heteroaromáticos mononucleares, polinucleares así como condensados que presentan dos grupos hidroxilo fenólicos.

En el polímero de la fórmula (I), el resto R^1 representa un resto bivalente de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo terminado con grupos carboxilo CTBN tras la eliminación de los grupos carboxilo terminales.

Los restos R^2 y R^3 representan, independientemente entre sí, respectivamente un resto bivalente de una resina epoxi sólida tras la eliminación de los grupos glicidiléter.

Especialmente, los restos R^2 y R^3 representan, independientemente entre sí, un resto bivalente de la fórmula (II)

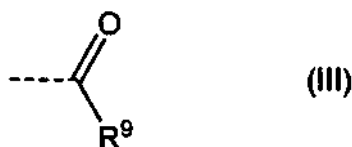


representando p un valor de ≥ 2 , especialmente de 2 a 12, preferentemente de 2 a 7.

El resto X representa, independiente entre sí, respectivamente un resto bivalente de un difenoil tras la eliminación de los dos grupos hidroxilo. Como difenoil sirven especialmente difenoles que están seleccionados del grupo que consiste en 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoatos, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bisfenol F), bis(4-

hidroxifenil)sulfona (= bisfenol S), naftoresorcinol, dihidroxinaftaleno, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalidas, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenolfaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metiletilideno)] (= bisfenol M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metiletilideno)] (= bisfenol P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles preparados por reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidencbenzo así como todos los isómeros de los compuestos anteriormente mencionados.

El resto R^4 representa un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que $m = 0$, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos; o representa un resto de la fórmula (III)



representando R^9 un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que $m = 0$, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos.

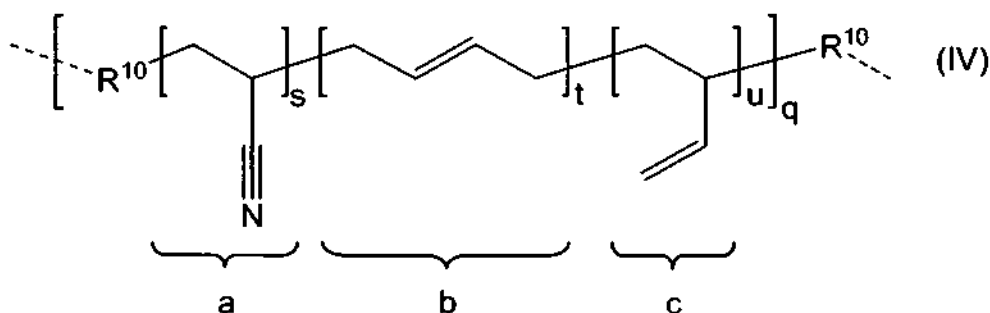
El resto R^5 representa, independientemente entre sí, respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. m representa un valor de 0 o 1, especialmente 0, y n representa un valor de 1 o 2, especialmente 2, con la condición de que $(m + n) = 2$.

Los polímeros de la fórmula (I) en la que $m = n = 1$ o $m = 0$ y $n = 2$ tienen la ventaja de la mayor estabilidad de almacenamiento en comparación con los polímeros de la fórmula (I) en los que $m = 2$ y $n = 0$. La razón de esto es que los polímeros con $m \neq 2$ no pueden someterse a ninguna prolongación de cadena. Esta ventaja también destaca estos polímeros en su uso en composiciones de resina epoxi.

Especialmente, el resto R^4 representa fenol, cresol, p-terc-butilfenol, cardenol (3-pentadecenilfenol (a partir de aceite de nuez de anacardo)), nonilfenol, monometiléter de hidroquinona, alcohol hidroxibencílico, así como un ácido carboxílico aromático o alifático como ácido benzoico o un ácido graso, tras la eliminación de un grupo hidroxilo.

Con el requisito de que en el polímero de la fórmula (I) $m = 0$, es decir, que no esté presente ningún grupo epoxi, el resto R^4 puede también presentar, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo libres. Especialmente, en este caso el resto R^4 también puede representar un difenol como, por ejemplo, fenoles que se han hecho reaccionar con estireno o dicitopentadieno, bisfenol A, bisfenol F, fenolfaleína o ácido 4-bis(4-hidroxifenil)valérico o, por ejemplo, también ácido p-hidroxibenzoico, alcohol hidroxibencílico o alcohol bencílico tras la eliminación de un grupo OH.

En el polímero de la fórmula (I), el resto R^1 representa especialmente un resto bivalente de la fórmula (IV).



A este respecto, las líneas discontinuas representan las uniones a los dos grupos carboxilo del CTBN. a representa el elemento estructural que proviene de acrilonitrilo y b y c representan los elementos estructurales que provienen de butadieno.

El resto R^{10} representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, especialmente con 4 átomos de C que, dado el caso, está sustituido por grupos insaturados.

Además, el índice q representa un valor entre 40 y 100, especialmente entre 50 y 90, preferentemente entre 52 y 66, más preferentemente entre 54 y 62. Los índices s , t y u , por su parte, representan valores que describen la relación de los elementos estructurales a, b y c entre sí. El índice s representa valores de 0,05 a 0,3, especialmente de 0,1 a 0,25, preferentemente de 0,1 a 0,2, más preferentemente de 0,1 a 0,18, el índice t representa valores de 0,5 a 0,8,

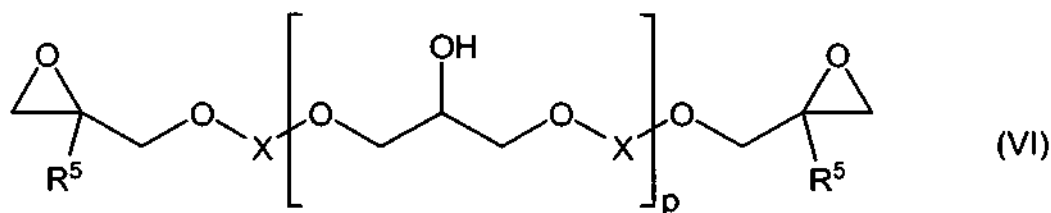
especialmente de 0,6 a 0,7, el índice u representa valores de 0,1 a 0,2, especialmente de 0,13 a 0,15, con la condición de que la suma de s, t y u sea igual a 1.

5 El experto apreciará que la estructura mostrada en la fórmula (IV) debe entenderse como representación simplificada. Por lo tanto, los elementos estructurales que están denominados con a, b y c pueden estar dispuestos entre sí respectivamente al azar, alternativamente o en bloques.

10 Especialmente, el resto R^1 representa un resto como el que puede obtenerse tras la eliminación formal de los grupos carboxilo a partir de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo terminado con grupos carboxilo CTBN distribuido comercialmente con el nombre comercial Hycar[®] de la empresa Emerald Performance Materials, LLC, EE. UU.

15 Los polímeros de la fórmula (I) de acuerdo con la invención como los que se han descrito anteriormente presentan típicamente un estado de agregación sólido a temperatura ambiente. Con ello se facilita notablemente el manejo de polímeros de este tipo en comparación con polímeros líquidos o incluso viscosos a temperatura ambiente.

En un segundo aspecto, la invención comprende un procedimiento para la preparación de un polímero de la fórmula (I) como el que se ha descrito anteriormente. A este respecto, se hace reaccionar un polímero terminado con grupos carboxilo de la fórmula (V) con una resina epoxi sólida de la fórmula (VI)



20

habiéndose descrito ya anteriormente los restos R^1 , R^5 y X así como el índice p.

25 A este respecto, resulta esencial para la invención que el polímero terminado con grupos carboxilo de la fórmula (V) se haga reaccionar con una resina epoxi sólida y no con una resina epoxi líquida, es decir, que los restos R^2 y R^3 en el polímero de la fórmula (I) representen de manera correspondiente, independientemente entre sí, resinas epoxi sólidas tras la eliminación de los dos grupos glicídilo. El uso de copolímeros de butadieno/acrilonitrilo CTBN modificados con resina epoxi líquida solo da como resultado una reducción marginal de la corrosión de infiltración en el caso de adhesiones a o de superficies metálicas. Sorprendentemente, en comparación, el uso de copolímeros de butadieno/acrilonitrilo CTBN modificados con resina epoxi sólida de acuerdo con la invención da como resultado una reducción drástica de la corrosión de infiltración.

30

35 El polímero de la fórmula (I) se prepara por reacción del polímero terminado con grupos carboxilo de la fórmula (V) con un exceso estequiométrico de la resina epoxi sólida de la fórmula (VI).

A este respecto, la relación molar de los grupos epoxi de la resina epoxi sólida respecto a los grupos carboxilo del copolímero de butadieno/acrilonitrilo CTBN es $\geq 2:1$, preferentemente entre 3:1 y 10:1. Con ello está garantizado que todos los grupos carboxilo se hacen reaccionar con grupos epoxi. Al mismo tiempo, también se evita que se formen prepolímeros con pesos moleculares de más de 20 000 dalton.

40

Para la preparación de polímeros de la fórmula (I) en la que $n \neq 0$, es decir, que los grupos epoxi del polímero de la fórmula (I) se hacen reaccionar al menos parcialmente con compuestos de la fórmula (VII), puede trabajarse con un menor exceso de grupos epoxi.

45



El resto R^4 ya se ha descrito anteriormente.

50 A este respecto, la preparación de un polímero de la fórmula (I) en la que $n \neq 0$ puede realizarse por etapas, por ejemplo, a través de la preparación de un polímero de la fórmula (I) en la que $m = 2$ y $n = 0$, y posterior reacción al menos parcial con un compuesto de la fórmula (VII), o en un denominado procedimiento de etapa única donde el

polímero de la fórmula (V) terminado con grupos carboxilo, la resina epoxi sólida de la fórmula (VI) y el compuesto de la fórmula (VII) se hacen reaccionar en conjunto.

5 Preferentemente, el polímero de la fórmula (I), con $n \neq 0$, se prepara por etapas, haciéndose reaccionar la resina epoxi sólida de la fórmula (VI) en un lado con un compuesto de la fórmula (VII) antes de la reacción con el polímero de la fórmula (V) terminado con grupos carboxilo.

10 Reacciones de este tipo de epóxidos o glicidiléteres con ácidos carboxílicos así como las condiciones de reacción para ello son conocidas por el experto. Especialmente, la reacción discurre en atmósfera inerte a temperaturas más elevadas, típicamente por encima de 100 °C, preferentemente a aproximadamente 140 °C y, dado el caso, usando catalizadores. Ejemplos de catalizadores de este tipo son trifenilfosfina, aminas terciarias, sales de fosonio cuaternario o sales de amonio cuaternario.

15 En otro aspecto, la presente invención comprende el uso de un polímero de la fórmula (I) descrito anteriormente como agente mejorador de la resistencia al impacto en una matriz polimérica.

20 En el presente documento, por "agentes mejoradores de la resistencia al impacto" se entienden sustancias o compuestos que se utilizan en una matriz polimérica para otorgar a esta matriz polimérica la capacidad, o para mejorar la capacidad de esta matriz polimérica, de absorber energía de golpes y de impactos, a este respecto, sin romperse o sufrir cualquier otro daño.

25 Estos polímeros de la fórmula (I) se usan preferentemente en composiciones de reticulación, especialmente en sistemas en los que estos polímeros pueden someterse a reacción. Por lo tanto, la cuestión de en qué composiciones se utilizan estos polímeros depende especialmente de la matriz polimérica. Por consiguiente, polímeros de la fórmula (I) terminados en grupos epoxi se utilizan preferentemente en composiciones de resina epoxi.

En otro aspecto, la invención se basa en una composición que comprende

30 a) al menos un polímero de la fórmula (I) como el descrito anteriormente;
b) al menos una resina epoxi sólida EP; así como
c) al menos un endurecedor H para resinas epoxi.

35 Como resinas epoxi sólidas EP sirven especialmente resinas epoxi sólidas de la fórmula (VI), habiéndose descrito ya anteriormente el sustituyente R^5 así como el índice p.

40 Resinas epoxi sólidas EP preferentes presentan una temperatura de transición vítrea T_G de ≥ 25 °C, especialmente de ≥ 30 °C, se pueden preparar típicamente a partir de la reacción de compuestos de la fórmula HO-X-OH con epiclorhidrina y/o 2-metilepiclorhidrina, habiéndose descrito ya anteriormente X. A este respecto, el experto apreciará que X en el polímero de la fórmula (I) y la resina epoxi sólida EP puede estar seleccionado, independientemente entre sí, del grupo descrito.

45 Resinas epoxi sólidas EP de este tipo pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Araldite® GT 7071 o Araldite® GT 7004 de la empresa Huntsman International, LLC, EE. UU. Otras resinas epoxi sólidas EP adecuadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, de The Dow Chemical Company, EE. UU., o de Hexion Specialty Chemicals Inc, EE. UU.

50 Además, pueden usarse resinas epoxi sólidas modificadas, especialmente resinas epoxi sólidas modificadas con ácidos grasos, como las que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Araldite® GT 6404 de la empresa Huntsman International, LLC, EE. UU.

El porcentaje de la resina epoxi sólida EP asciende preferentemente del 30 al 90 % en peso, especialmente del 35 al 85 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

55 Además, la composición comprende especialmente al menos un endurecedor H para resinas epoxi.

60 El endurecedor H contiene especialmente grupos reactivos frente a grupos epoxi y está presente en forma de bloque o cristalina como un compuesto difícilmente soluble en epóxidos. Preferentemente, el endurecedor H se activa por temperatura elevada.

65 Ejemplos de endurecedores H adecuados son aminas como aminas y poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o aralifáticas, preferentemente primarias o secundarias; aductos y productos de polialcoxilación de poliaminas; polialquilenglicoles terminados en amina; polifenoles como novolacas de fenol o de cresol, aductos de monofenoles o polifenoles con poliamidas; poliamidas, especialmente aquellas que se derivan de poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados; polisulfuros; anilina-formaldehído; polifenoles polivalentes; ácidos carboxílicos polivalentes y sus anhídridos.

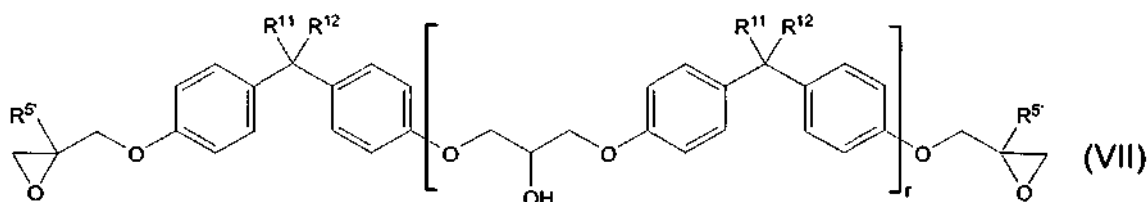
Endurecedores H preferentes están seleccionados del grupo que consiste en diciandiamida, guanamina, guanidina, aminoguanidina y sus derivados. Además, son posibles endurecedores con efecto acelerador, como ureas sustituidas, por ejemplo, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clortolurón), o fenil-dimetilureas, especialmente 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón) o 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón). Además, pueden utilizarse compuestos de la clase de las imidazoles, imidazolinas y complejos de amina.

De manera especialmente preferente, el endurecedor H es diciandiamida.

El endurecedor H se utiliza preferentemente en una cantidad estequiométrica con respecto a los grupos epoxi en la composición. La relación molar de los grupos epoxi respecto al hidrógeno activo del endurecedor H asciende preferentemente de 0,8 a 1,2, especialmente de 0,9 a 1,1, preferentemente de 0,95 a 1,05.

Especialmente, el porcentaje del endurecedor H asciende del 0,05 al 30 % en peso, especialmente del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Además, la composición puede contener adicionalmente al menos una resina epoxi líquida. Las resinas epoxi líquidas preferentes presentan la fórmula (VII)



En este caso, los restos R⁵, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, representan o bien H o bien CH₃. Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Las resinas epoxi líquidas preferentes presentan un valor r de ≤ 0,2.

Por lo tanto, preferentemente, se trata de diglicidiléteres de bisfenol A (BADGE), de bisfenol F (BFDGE) así como de bisfenol A/F. En este caso, la denominación "A/F" indica una mezcla de acetona con formaldehído, que se usa como educto en su preparación. Tales resinas líquidas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con los nombres comerciales Araldite[®] GY 250, Araldite[®] PY 304, Araldite[®] GY 282 de la empresa Huntsman International, LLC, EE. UU., o D.E.R.[®] 331 o D.E.R.[®] 330 de la empresa The Dow Chemical Company, EE. UU., o con el nombre comercial Epikote[®] 828 o Epikote[®] 862 de la empresa Hexion Specialty Chemicals Inc., EE. UU.

Además, la composición puede contener adicionalmente al menos una resina fenólica que presente grupos epoxi. A este respecto, resultan preferentes las resinas fenólicas que se preparan a partir de una reacción de policondensación de fenol o cresol con formaldehído en una relación estequiométrica de fenol respecto a formaldehído de ≥ 1:1, especialmente de 1.2:1 a 2:1, usando catalizadores principalmente ácidos, y posterior reacción del polifenol obtenido (también denominado novolaca) con epiclorhidrina y/o 2-metilepiclorhidrina.

Los polifenoles de este tipo que presentan grupos epoxi, o novolacas, pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con los nombres comerciales D.E.N[™] 431 y D.E.N[™] 438 de la empresa The Dow Chemical Company, EE. UU.

De manera ventajosa, el porcentaje de la resina epoxi líquida o de la resina fenólica asciende del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, especialmente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición puede contener adicionalmente agentes de expansión químicos o físicos. Como agentes de expansión químicos se denominan sustancias orgánicas o inorgánicas que forman o disocian sustancias gaseosas bajo la influencia de la temperatura, humedad, radiación electromagnética o productos químicos. Las sustancias de este tipo son especialmente azodicarbonamidas, sulfhidrazidas, hidrogenocarbonatos o carbonatos. Como agentes de expansión físicos pueden utilizarse compuestos que se transforman al estado de agregación gaseoso al modificar la temperatura, la presión o el volumen, especialmente al aumentar la temperatura, y de esta manera forman una estructura de espuma por expansión de volumen. Especialmente, tales agentes de expansión físicos son líquidos que se evaporan a temperatura elevada. Además, como agentes de expansión físicos pueden utilizarse gases o líquidos de bajo punto de ebullición que se introducen en la composición en forma microencapsulada. Los agentes de expansión tanto químicos como físicos son capaces de generar estructuras de espuma en composiciones poliméricas.

Los agentes de expansión preferentes son agentes de expansión químicos que, bajo la influencia de la temperatura, dan lugar a una espumación de la composición. A este respecto, el calor necesario para la espumación puede introducirse por fuentes de calor externas como, por ejemplo, almacenamiento en un horno, contacto con elementos

térmicos eléctricos, radiación de microondas, calentamiento por inducción y similares, o por fuentes de calor internas como, por ejemplo, por una reacción química exotérmica.

5 Agentes de expansión adecuados pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Expancel[®] de la empresa Akzo Nobel, Países Bajos, con el nombre comercial Celogen[®] de la empresa Chemtura Corp., EE. UU., o con el nombre comercial Luvopor[®] de la empresa Lehmann & Voss & Co. KG, Alemania.

10 Además, la composición puede contener adicionalmente agentes mejoradores de la tenacidad sólidos. En este caso y en lo sucesivo, por un "agente mejorador de la tenacidad" se entiende una adición a una matriz de resina epoxi que provoca un aumento considerable de la tenacidad ya con pequeños añadidos del 0,1 al 15 % en peso, especialmente del 0,5 al 8 % en peso, con respecto al peso total de la composición y, por lo tanto, es capaz de absorber mayor esfuerzo de tensión, de tracción, de impacto o de golpe antes de que la matriz se rasgue o se rompa.

15 Agentes mejoradores de la tenacidad sólidos de este tipo son, por ejemplo, minerales en capas orgánicos de iones intercambiados como los que conoce el experto con las denominaciones organoarcilla o nanoarcilla; copolímeros de bloque, especialmente los monómeros estireno, butadieno, acrilonitrilo y metilmetacrilato; dióxido de silicio amorfo; o polímeros de núcleo-envoltura (*core-shell*). Especialmente, el agente mejorador de la tenacidad sólido es un polímero de núcleo-envoltura.

20 Los polímeros de núcleo-envoltura constan de un polímero de núcleo (*core*) elástico y de un polímero de envoltura (*shell*) rígido. Los polímeros de núcleo-envoltura especialmente adecuados constan de un núcleo de un polímero de acrilato o butadieno elástico que está rodeado por una envoltura rígida de un polímero termoplástico rígido.

25 Los polímeros de núcleo-envoltura preferentes son los denominados polímeros MBS, que pueden obtenerse comercialmente con los nombres comerciales Clearstrength[®] de la empresa Arkema, Inc., EE. UU., Paraloid[®] de la empresa Rohm and Haas Co., EE. UU., o F-351[™] de la empresa Zeon Chemicals L.P., EE. UU.

30 Resultan especialmente preferentes las partículas poliméricas de núcleo-envoltura que ya están presentes como látex polimérico seco. Ejemplos de ello son GENIOPERL[®] M23A de la empresa Wacker Chemie AG, Alemania, con núcleo de polisiloxano y envoltura de acrílico, partículas de caucho reticulado por radiación de la serie NEP, preparado por la empresa Eliokem, Inc., EE. UU., o Nanopren[®] de la empresa Lanxess AG, Alemania, o Paraloid[®] EXL de la empresa Rohm and Haas Co., EE. UU.

35 Otros ejemplos comparables de polímeros de núcleo-envoltura se indican con la denominación Albidur[®] de la empresa Nanoresins AG, Alemania.

40 De manera ventajosa, el porcentaje del polímero de núcleo-envoltura sólido asciende del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8 % en peso, especialmente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

45 Además, la composición puede contener adicionalmente al menos una carga. En este caso, preferentemente, se trata de una carga que está seleccionada del grupo que consiste en negro de humo, mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, sienita, clorita, filosilicatos tales como, por ejemplo, bentonita o montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molido), dolomita, cuarzo, ácido silícico (pirogénico o precipitado), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, esferas de cerámica huecas, esferas de vidrio huecas, esferas huecas orgánicas, esferas de vidrio, pigmentos de color, fibras de vidrio, fibras de plástico y fibras de carbono. Como carga se entienden tanto las formas modificadas orgánicamente como las formas no tratadas que pueden obtenerse comercialmente y conocidas por el experto.

50 De manera ventajosa, el porcentaje de la carga asciende del 3 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso, especialmente del 8 al 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

55 Además, la composición puede contener polímeros termoplásticos no reactivos como, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros de monómeros insaturados, especialmente de monómeros insaturados que están seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, vinilacetato o ésteres superiores de los mismos, y (met)acrilato, siendo especialmente adecuados copolímeros de etileno-vinilacetato (EVA), poli- α -olefinas atácticas (APAO), polipropilenos (PP) y polietilenos (PE).

60 Otros polímeros termoplásticos no reactivos adecuados son poliésteres, poliamidas, poliestirenos, polimetilmetacrilatos, poliuretanos termoplásticos o ésteres de poliéter como los que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Hytre[®] de la empresa DuPont, EE. UU.

65 La composición puede comprender otros componentes, especialmente catalizadores, diluyentes reactivos, termo- y/o fotoestabilizantes, tixotrópicos, plastificantes, disolventes, colorantes y pigmentos.

Composiciones como las que se han descrito anteriormente sirven, por ejemplo, como adhesivos, selladores o como composiciones para la preparación de recubrimientos, especialmente como adhesivos estructurales.

5 Además, las composiciones de acuerdo con la invención sirven como composiciones espumables de curado térmico que se utilizan como espumas estructurales en piezas de mamparo para el sellado y/o la amortiguación de ruidos o como piezas de refuerzo para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales y elementos de refuerzo, especialmente en la construcción de vehículos. El experto conoce tales sistemas con las denominaciones "elemento de protección acústica" y "reforzador".

10 Las composiciones de acuerdo con la invención han demostrado ser especialmente ventajosas especialmente para el uso como material espumable de curado térmico para aplicaciones de elementos de protección acústica y reforzadores, puesto que presentan una muy buena adherencia sobre superficies metálicas, y en su comportamiento de envejecimiento presentan un incremento general de la resistencia frente a la corrosión, especialmente frente a la corrosión de infiltración.

15 En las Figuras 1 y 2 está representado esquemáticamente un ejemplo de realización de la presente invención de acuerdo con la descripción anterior.

20 La Figura 1 muestra una pieza de refuerzo (reforzador) que se utiliza en una cavidad de un componente estructural 4 antes de la espumación de la composición espumable 1 en esta forma de realización, que se encuentra sobre una pieza de soporte 3. En la construcción de vehículos se utilizan piezas de refuerzo de este tipo en el ensamblaje de la carrocería en puntos que están expuestos posteriormente a cargas especialmente altas y, por ejemplo, se fijan a la carrocería mediante un clip o similar. En el caso del curado del barnizado por inmersión catódico en un horno, la composición espumable se espuma, se adhiere al componente y entonces se cura.

25 La Figura 2 muestra una pieza de refuerzo que está utilizada en una cavidad de un componente estructural 4. En este caso, el material espumable 2 ya está espumado completamente y llena completamente la cavidad entre la pieza de soporte 3 y el componente estructural 6.

30 Ejemplos

Preparación de los polímeros P1 a P6

35 Para la preparación de los polímeros P1 a P6 correspondientemente a la fórmula (I), se hizo reaccionar Hycar® 1300X13 CTBN ("X13") o Hycar® 1300X8 CTBN ("X8") con Cardolite® NC 700 (= cardenol; "NC 700"), Araldite® GT 7071 ("GT 7071") y, dado el caso, con la resina epoxi líquida ("BFDGE"), el polifenol que presenta grupos epoxi ("D.E.N 431") y/o el bisfenol A en los porcentajes en peso indicados en la Tabla 1 durante 10 horas a 120 °C con adición de un catalizador (PPh₃). La reacción se interrumpió después de haber alcanzado un peso equivalente de epóxido (EEW) de 2000 g/eq.

40

Tabla 1 Preparación de los polímeros P1 a P6 de la fórmula (I).

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
X13	24,99	39,98			24,99	24,99
X8			24,99	24,99		
GT 7071	59,97	59,97	59,97	39,98	39,98	72,18
D.E.N. 431					19,99	
BFDGE				19,99		
PPh ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
N 700	14,99		14,99	14,99	14,99	
Bisfenol A						2,78
Total	100	100	100	100	100	100
EEW [g/eq]	1920	1100	2270	770	830	980

Preparación de las composiciones Z1 a Z6

45 Los polímeros P1 a P6 se mezclaron con la resina epoxi sólida Araldite® GT 7004 ("GT 7004") o Araldite® GT 7071 ("GT 7071") en las relaciones en peso indicadas en la Tabla 2. Después, se añadieron las sustancias adicionales

enumeradas en la Tabla 2 en los porcentajes en peso correspondientes y se mezclaron en una extrusora.

Preparación de las composiciones *Ref1* a *Ref3*

- 5 Como ejemplos de referencia *Ref1* a *Ref3*, se prepararon composiciones sin polímero correspondientemente a la fórmula (I) por que las sustancias enumeradas en la Tabla 2 se añadieron en los porcentajes en peso correspondientes y se mezclaron en una extrusora.

Tabla 2 Preparación de las composiciones Z1 a Z6 y de las composiciones *Ref1* a *Ref3*;

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Ref1	Ref2	Ref3
P1	14,2								
P2		14,2							
P3			14,2						
P4				13,9					
P5					14,2				
P6						14,2			
GT 7004	59,9	59,8	59,9	58,5	59,8	59,8	66,1		
GT 7071								80,3	75,1
Epoxisilano ¹⁾	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7			
EP-CTBN ²⁾							16,5		
DICY ³⁾	1,2	1,3	1,2	1,4	1,4	1,4	1,3	2	1,8
Cargas	20,2	20,2	20,2	19,7	20,2	20,2	13,2	15,1	20,8
Agente de expansión	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4
SiO ₂	3,0	3,0	3,0	5,1	3,0	3,0	2,5	2	1,7
Catalizador	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
RTC H0 [MPa]	5,0	3,5	2,9	4,8	8,4	8,1	10,5	6,6	5,9
RTC H7 [MPa]	3,8	3,5	3,4	3,6	6,9	6,3	3,1	1,3	0
Modificación de la RTC [%]	-24	-2	+15	-24	-18	-22	-71	-80	-100
¹⁾ 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; ²⁾ EP-CTBN = Hycar [®] 1300X13 CTBN modificado con resina epoxi sólida; ³⁾ Diciandiamida									

10 Descripción de los métodos de ensayo

La resistencia a la tracción y a la cizalla ("RTC") se determinó siguiendo el ejemplo de la norma ISO 4587/DIN EN 1465 sobre una máquina de tracción Zwick/Roell Z005, adhiriéndose entre sí respectivamente dos sustratos idénticos (superficie adhesiva: 25x20 mm; grosor de capa: 2 mm; velocidad de medición: 10 mm/min; sustratos: 15 acero galvanizado G1010 (HLE, HE450M), 100x25x1,8 mm; curado: 30 min a 180 °C; temperatura de medición: 23 °C (si no se indica lo contrario)).

La primera medición de la resistencia a la tracción y a la cizalla ("RTC H0") se llevó a cabo tras el curado de la composición. Se llevó a cabo una segunda medición ("RTC H7") tras el almacenamiento de la probeta durante 7 días a 70 °C y el 100 % de humedad ambiental relativa (almacenamiento en cataplasma). La modificación de la resistencia a la tracción y a la cizalla tras el almacenamiento en cataplasma ("RTC H7") con respecto a la resistencia a la tracción y a la cizalla tras el curado ("RTC H0") está indicada en %.

5 Se analizaron visualmente los patrones de fractura, coincidiendo tendencialmente la corrosión determinada visualmente sobre los sustratos con los resultados de la medición de las resistencias a la tracción y a la cizalla. En el caso de las formulaciones *Ref1* a *Ref3* no de acuerdo con la invención, se comprobó una corrosión de infiltración considerable sobre los sustratos que dio como resultado, en parte, al fallo adhesivo espontáneo de la unión adhesiva (RTC H7 = 0). Las composiciones *Z1* a *Z6* de acuerdo con la invención mostraron un patrón de fractura cohesivo sin señal de corrosión sobre los sustratos.

Resultados

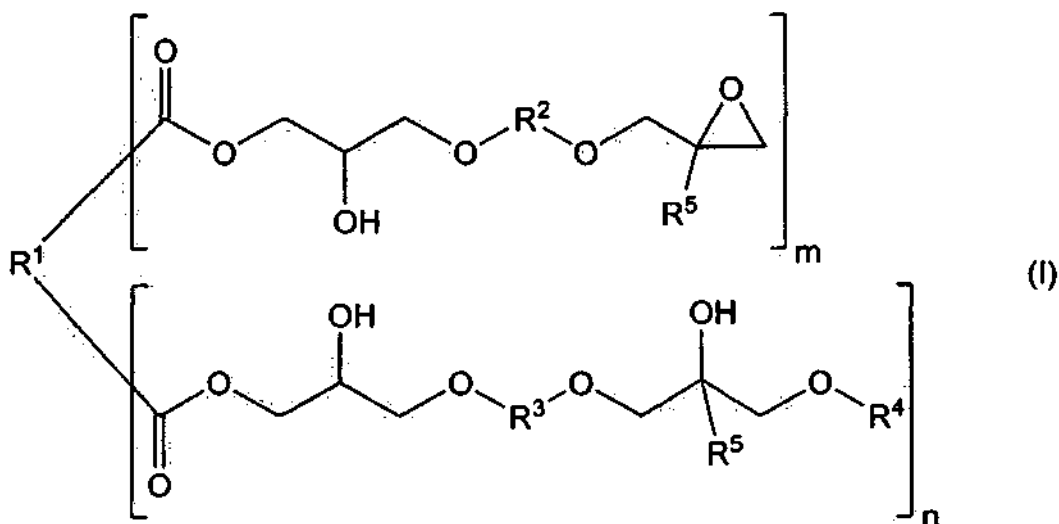
10 Los resultados de la determinación de las resistencias a la tracción y a la cizalla están representadas en la Tabla 2. Muestran que la disminución de la resistencia a la tracción y a la cizalla en el caso de los ejemplos de acuerdo con la invención tras el almacenamiento en cataplasma es considerablemente menor en comparación con el de los ejemplos de referencia *Ref1* a *Ref3* sin polímero de la fórmula (I), o que incluso ocasionalmente se ha medido una mayor resistencia a la tracción y a la cizalla tras el almacenamiento en cataplasma. Hay que atribuir la menor
15 disminución de adherencia en el caso de los ejemplos de acuerdo con la invención a la menor corrosión de infiltración.

Lista de referencias

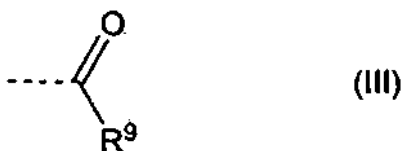
20 1 composición espumable
2 composición espumada
3 material de soporte
4 componente estructural

REIVINDICACIONES

1. Polímero de la fórmula (I)



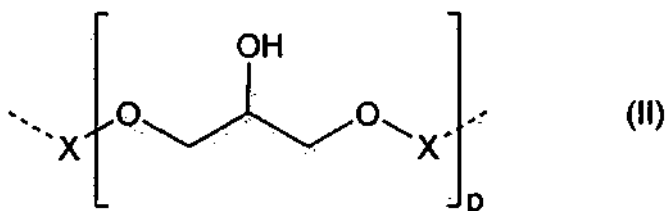
representando R¹ un resto bivalente de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo terminado con grupos carboxilo CTBN tras la eliminación de los grupos carboxilo terminales;
 representando R² y R³, independientemente entre sí, respectivamente un resto bivalente de una resina epoxi sólida tras la eliminación de los grupos glicidiléter terminales;
 representando R⁴ un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que m = 0, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos; o representando un resto de la fórmula (III)



representando R⁹ un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que m = 0, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos;

representando R⁵, independientemente entre sí, respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y representando m un valor de 0 o 1, especialmente 0; y representando n un valor de 1 o 2, especialmente 2, con la condición de que (m + n) = 2.

2. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los restos R² y R³, independientemente entre sí, representan respectivamente un resto bivalente de la fórmula (II)

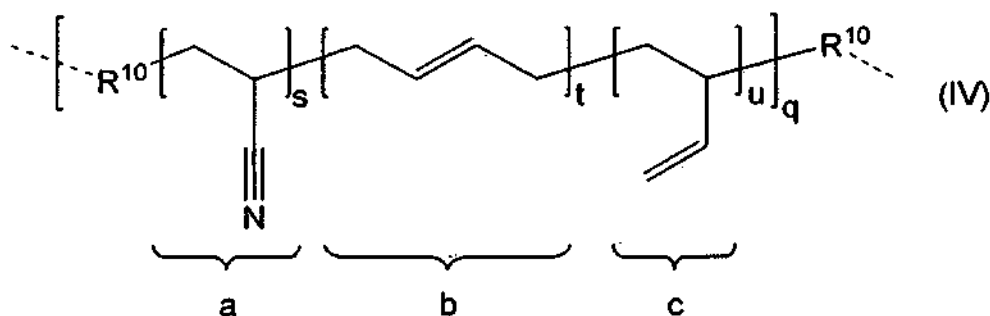


representando p un valor de ≥ 2 , especialmente de 2 a 12, preferentemente de 2 a 7; y representando X, independientemente entre sí, respectivamente un resto bivalente de un difenol tras la eliminación de los grupos hidroxilo.

3. Polímero de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el difenol está seleccionado del grupo que consiste en 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-

5 dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bisfenol F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (= bisfenol S), naftoresorcinol, dihidroxinaftaleno, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalida, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (= bisfenol M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (= bisfenol P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles preparados por reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidencbenzo así como todos los isómeros de los compuestos anteriormente mencionados.

4. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que R¹ presenta la fórmula (IV)



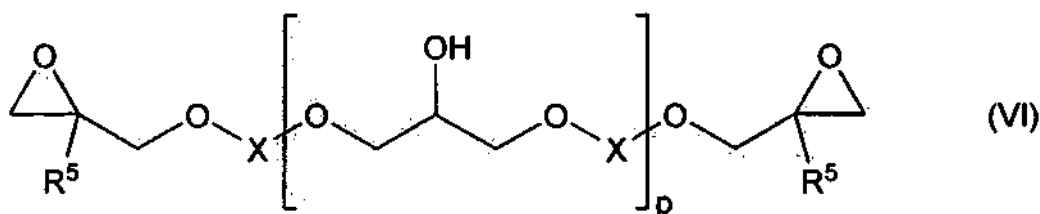
10 representando las líneas discontinuas los sitios de unión de los dos grupos carboxilo;
 representando a el elemento estructural que proviene de acrilonitrilo, y b y c los elementos estructurales que
 provienen de butadieno;
 15 representando R¹⁰ un resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, especialmente con 4 átomos de C
 que, dado el caso, está sustituido por grupos insaturados;
 representando q un valor de 40 a 100, especialmente de 50 a 90;
 representando s un valor de 0,05 a 0,3;
 representando t un valor de 0,5 a 0,8;
 20 representando u un valor de 0,1 a 0,2;
 con la condición de que (s + t + u) = 1.

5. Polímero de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que

25 q representa un valor de 52 a 66, especialmente de 54 a 62;
 s representa un valor de 0,1 a 0,25;
 t representa un valor de 0,6 a 0,7;
 u representa un valor de 0,13 a 0,15;
 con la condición de que (s + t + u) = 1.

30 6. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el resto R⁴ está
 seleccionado del grupo que consiste en fenol, cresol, p-terc-butilfenol, 3-pentadecenilfenol, nonilfenol, monometiléter
 de hidroquinona, alcohol hidroxibencílico, un ácido carboxílico aromático o alifático tal como ácido benzoico, un
 difenol tal como fenoles que se han hecho reaccionar con estireno o dicitopentadieno, bisfenol A, bisfenol F,
 35 fenoltaleína, ácido 4-bis(4-hidroxifenil)valérico, ácido p-hidroxibenzoico, alcohol hidroxibencílico y alcohol bencílico
 respectivamente tras la eliminación de un grupo OH.

7. Procedimiento para la preparación de un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 por una
 40 reacción de un polímero terminado con grupos carboxilo de la fórmula (V) con una resina epoxi sólida de la
 fórmula (VI)



siendo la relación molar de los grupos epoxi de la resina epoxi sólida respecto a los grupos carboxilo del copolímero de butadieno/acrilonitrilo CTBN $\geq 2:1$, preferentemente entre 3:1 y 10:1.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que los grupos epoxi terminales del polímero preparado se hacen reaccionar al menos parcialmente por la reacción con un compuesto de la fórmula (VII)



representando R^4 un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que $m = 0$, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos;

o
representando un resto de la fórmula (III)



representando R^9 un grupo alquilarilo o un resto aromático mononuclear, polinuclear o condensado que, en el caso de que $m = 0$, presenta, dado el caso, uno o varios grupos hidroxilo fenólicos.

9. Uso de un polímero de la fórmula (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como agente mejorador de la resistencia al impacto en una matriz polimérica.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la matriz polimérica es una matriz de resina epoxi.

11. Composición que comprende

- a) al menos un polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6;
- b) al menos una resina epoxi sólida EP; y
- c) al menos un endurecedor H para resinas epoxi.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que la resina epoxi sólida EP puede prepararse por la reacción de compuestos de la fórmula HO-X-OH con epiclorhidrina y/o 2-metil-epiclorhidrina, representando X respectivamente un resto bivalente de un difenol tras la eliminación de los grupos hidroxilo, que está seleccionado especialmente del grupo que consiste en 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bisfenol F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (= bisfenol S), naftoresorcinol, dihidroxinaftaleno, dihidroxiantraquinona, dihidroxi-bifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalidas, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etilideno)] (= bisfenol M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilen-bis-(1-metil-etilideno)] (= bisfenol P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles preparados por reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidenceno así como todos los isómeros de los compuestos anteriormente mencionados.

13. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizada por que el endurecedor H para resinas epoxi se activa por temperatura elevada.

14. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizada por que el endurecedor H para resinas epoxi contiene dicianidamida.

15. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizada por que la composición comprende adicionalmente al menos un agente mejorador de la tenacidad sólido, especialmente un polímero de núcleo-envoltura.

16. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente otros componentes que están seleccionados especialmente del grupo que consiste en agentes de expansión, carga, polímeros termoplásticos no reactivos, catalizadores, diluyentes reactivos, termo- y/o fotoestabilizantes, tixotrópicos, plastificantes, disolventes, colorantes y pigmentos.

17. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 16 como adhesivo estructural y/o como composición espumable de curado térmico para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales y elementos de refuerzo.

60

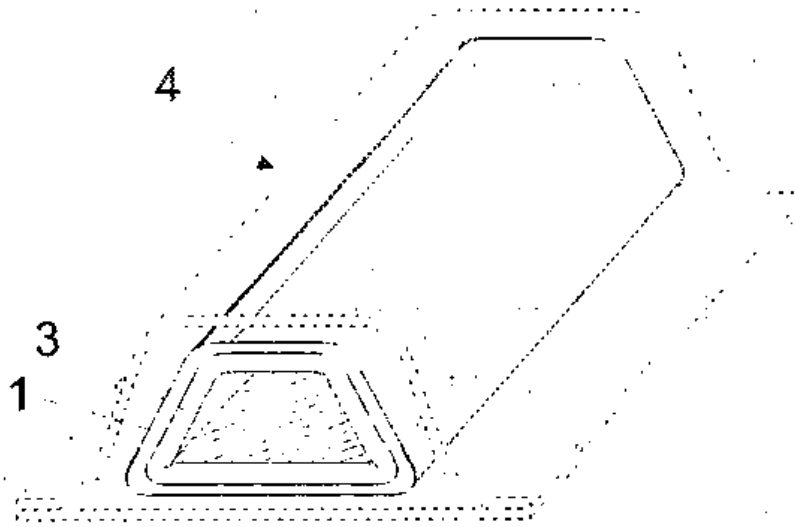


Figura 1

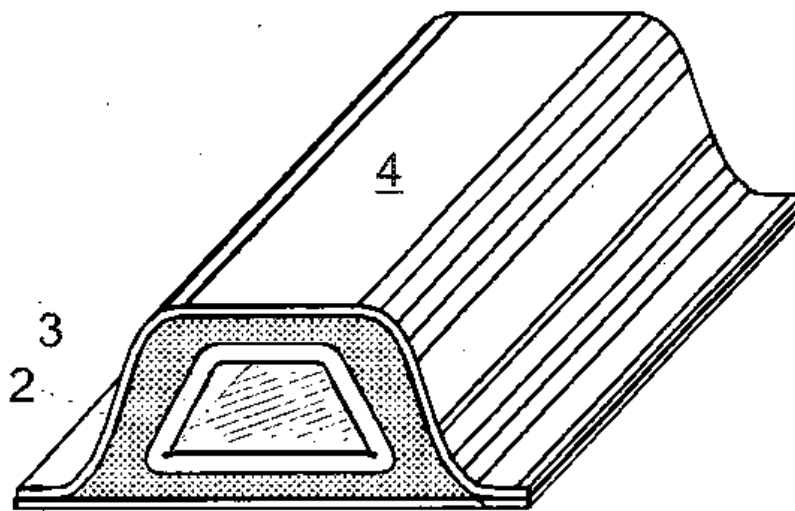


Figura 2