

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 920**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072515**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13789316 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2917255**

54 Título: **Nuevos agentes modificadores de la resistencia a los golpes para pegamentos basados en resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

12.11.2012 EP 12192264

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

26.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VOCI, TINA;
HOFSTETTER, DAVID;
KRÜGER, CHRISTIAN y
SCHULENBURG, JAN OLAF**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 633 920 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

Nuevos agentes modificadores de la resistencia a los golpes para pegamentos basados en resinas epoxídicas

Sector técnico

5 El invento se refiere a un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, así como a procedimientos para su producción, así como a la utilización del agente modificador de la resistencia a los golpes en composiciones de resinas epoxídicas de 1K o 2K.

Estado de la técnica

10 En la producción tanto de vehículos y piezas de montaje como también de máquinas y aparatos, en lugar de, o en combinación con, habituales procedimientos de ensamble, tales como atornillamiento, remachado, estampación o soldadura, se emplean cada vez con mayor frecuencia unos pegamentos muy valiosos. De esta manera resultan ventajas y nuevas posibilidades en la producción, por ejemplo en la producción de materiales compuestos e híbridos o también mayores libertades en el caso del diseño de piezas constructivas. Los pegamentos deben tener, para un uso en la producción de vehículos, buenas adherencias sobre todos los sustratos empleados, particularmente chapas de acero galvanizadas electrolíticamente, galvanizadas al fuego y posteriormente fosfatadas, chapas de acero engrasadas así como sobre diferentes aleaciones de aluminio, eventualmente tratadas superficialmente. Estas buenas propiedades de adherencia deben permanecer conservadas especialmente también después de un envejecimiento (clima cambiante, baño de pulverización salina, etc.) sin grandes mermas de calidad. Cuando los pegamentos se emplean como pegamentos de construcción en bruto en la construcción de automóviles, tiene gran importancia la estabilidad de estos pegamentos frente a baños de limpieza y al barnizado por inmersión (la denominada estabilidad frente al lavado), para que se pueda garantizar la seguridad de los procesos en el fabricante.

15 Los pegamentos para la construcción en bruto deben endurecerse en el caso de pegamentos de 1K, en las usuales condiciones de curado en horno, idealmente durante 30 min. a 180 °C. En el caso de pegamentos de 2K, el endurecimiento debe efectuarse a la temperatura ambiente en el transcurso de desde algunos días hasta aprox. 1 semana pero también debe ser aplicable un régimen acelerado de endurecimiento, tal como p.ej. el de durante 4 h a la TA seguido por durante 30 min a 60°C o 85°C. Por lo demás, sin embargo, ellos deben ser estables también hasta aproximadamente 220 °C. Otros requisitos para un tal pegamento endurecido o respectivamente para el pegamento son la garantía de la seguridad en servicio tanto a altas temperaturas hasta de aproximadamente 90 °C como también a bajas temperaturas hasta de aproximadamente -40 °C. Puesto que en el caso de estos pegamentos se trata de pegamentos estructurales y por lo tanto estos pegamentos pegan piezas estructurales, tienen la máxima importancia una resistencia mecánica y una resistencia a los golpes altas del pegamento.

20 Los habituales pegamentos epoxídicos se distinguen ciertamente por una alta resistencia mecánica, particularmente una alta resistencia a la tracción. En el caso de una repentina sollicitación del pegamento, los clásicos pegamentos epoxídicos son sin embargo demasiado frágiles en la mayor parte de los casos y por lo tanto, en condiciones de choques, en las que pueden aparecer grandes sollicitaciones tanto por tracción como también peladura, no cumplen ni con mucho los requisitos, particularmente de la industria automovilística. Son insuficientes a este respecto con frecuencia especialmente las resistencias mecánicas a altas, pero particularmente a bajas temperaturas (p.ej. < - 10 °C).

25 A partir de la bibliografía se conocen dos métodos, con los que se puede reducir la fragilidad de los pegamentos epoxídicos y con ello aumentar la resistencia a los golpes: Por un lado, se puede alcanzar esta meta mediante la adición de compuestos de alto peso molecular, por lo menos parcialmente reticulados, tales como latexes de polímeros del tipo de núcleo y envoltura u otros polímeros y copolímeros flexibilizantes. Un tal método se describe p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US 5290857. Por otro lado, también se puede conseguir un cierto aumento de la tenacidad (resistencia a los golpes) mediante introducción de segmentos blandos, p.ej. mediante la correspondiente modificación de los componentes epoxídicos. Así, se describen en el documento US 4952645 unas composiciones de resinas epoxídicas, que se habían flexibilizado mediante la reacción con ácidos carboxílicos, particularmente ácidos grasos di- o trímeros, así como con dioles terminados en ácidos carboxílicos.

30 El documento de patente europea EP 0353190 A2 se refiere a un componente de flexibilización para resinas epoxídicas constituidas sobre la base de polímeros terminados en monofenol o epoxi. Los documentos EP 1574537 A1 y EP 1602702 A1 describen unas composiciones de pegamentos del tipo de resinas epoxídicas, que contienen polímeros terminados en monofenol o epoxi como agentes conferidores de resistencia a los golpes.

35 El documento de solicitud de patente internacional WO 2004/055092 A1 describe unas composiciones de resinas epoxídicas endurecibles por calor con una mejorada resistencia a los golpes mediante utilización de un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido en el pegamento epoxídico, se obtiene el

agente modificador de la resistencia a los golpes mediante reacción de un prepolímero terminado en isocianato con compuestos epoxídicos terminados en hidroxilo.

5 El documento WO 2005/007720 A1 describe unos agentes modificadores de la resistencia a los golpes terminados en grupos epóxidos, que se obtienen mediante reacción de un prepolímero terminado en isocianato con compuestos epoxídicos terminados en hidroxilo, teniendo el agente modificador de la resistencia a los golpes por lo menos un elemento estructural aromático, que está integrado a través de grupos uretano en la cadena polimérica.

10 El documento EP 1741734 A1 se refiere a una composición de resina epoxídica endurecible por calor, que comprende una resina epoxídica sólida y un agente modificador de la resistencia a los golpes, que es obtenible mediante la reacción de un compuesto epoxídico monohidroxílico y de un polímero de poliuretano terminado en isocianato, utilizándose en un ejemplo para la preparación del polímero de poliuretano una mezcla de poli(alquilenglicoles) y un polibutadieno terminado en hidroxilo como poliol.

15 El documento EP 2060592 A1 describe composiciones de resinas epoxídicas endurecibles por calor, indicándose en un ejemplo la producción de un agente mejorador de la tenacidad a partir de una mezcla de un poli(alquilenglicol) y de un polibutadieno terminado en hidroxilo y de isoforonadiisocianato y de cardanol como agentes de bloqueo.

20 El documento EP 0383505 se refiere a un pegamento reactivo fusible, que comprende un prepolímero de uretano a base de un poliisocianato y un poliéterpoliol y un elastómero termoplástico, pudiéndose emplear para la producción del prepolímero de uretano adicionalmente unos polibutadienos terminados en hidroxilo.

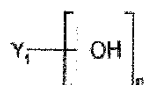
Exposición del invento

25 Es misión del presente invento la puesta a disposición de agentes modificadores de la resistencia a los golpes para unas composiciones de resinas epoxídicas, con las que se puedan obtener pegamentos resistentes a los choques con buenas y equilibradas propiedades mecánicas, particularmente en lo referente a la resistencia a la cizalladura por tracción, el módulo de elasticidad y la resistencia a la peladura por golpes. Ellas deben de ser apropiadas preferiblemente como constituyentes de composiciones de resinas epoxídicas de un componente o de dos componentes, particularmente pegamentos. Otra misión consistía en producir el agente modificador de la resistencia a los golpes en un procedimiento de una sola etapa, para simplificar el procedimiento de producción.

30 La gelificación y la formación de heterogeneidades posibles en el caso de la producción de agentes modificadores de la resistencia a los golpes terminados en epóxido deberían además disminuirse o evitarse, para aumentar de esta manera la seguridad del proceso.

35 El problema planteado por la misión pudo resolverse sorprendentemente mediante un procedimiento para la producción de un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, que comprende la reacción de

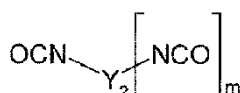
a) dos o más polioles de la fórmula (I)



(I)

40 en la que Y_1 representa un radical de valencia n de un polímero reactivo después de la eliminación de grupos hidroxilo situados en los extremos; y n es = 2, 3 o 4; de manera preferida 2 o 3,

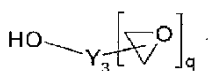
b) uno o varios poliisocianatos de la fórmula (II)



(II)

45 en la que Y_2 representa un radical divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato, o representa un radical trivalente de trímeros o biuretes de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato; y m es = 1 o 2; y

c) por lo menos una resina epoxídica, que comprende un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario de la fórmula (III)



(III)

en la que Y_3 representa un radical de un epóxido que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario después de la eliminación de los grupos epóxido y del grupo hidroxilo primario o secundario; y q es = 1, 2 o 3,

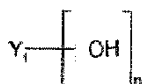
5 comprendiendo los polioles de la fórmula (I) a1) por lo menos un poliéterpoliol y a2) por lo menos un caucho terminado en OH, estando situada la relación ponderal del poliéterpoliol al caucho terminado en OH en el intervalo de 7:3 a 2:8.

10 Mediante el empleo de los dos diferentes polioles en combinación pudieron conseguirse sorprendentemente muy buenas propiedades mecánicas para los pegamentos endurecidos. Por lo demás los agentes modificadores de la resistencia a los golpes conformes al invento pudieron producirse también en una reacción de una sola etapa, lo que simplifica manifiestamente el procedimiento.

15 Los prepolímeros son unos compuestos oligoméricos o también ya propiamente poliméricos, que sirven como productos precursores o intermedios para la síntesis de sustancias de alto peso molecular. El prefijo poli en expresiones tales como poliol o poliisocianato significa que el compuesto tiene dos o más de los mencionados grupos, un poliol es por consiguiente un compuesto con dos o más grupos hidroxilo. Es conocido por un experto que en el caso de compuestos poliméricos se presenta por regla general una mezcla de diferentes compuestos, en las que p.ej. pueden estar contenidos también unos compuestos que no han reaccionado completamente. Los polioles
20 presentes en forma de mezclas pueden tener por lo tanto en total también un peso equivalente de OH inferior a 2, p.ej. mayor que 1,5. Esto es válido correspondientemente para otros compuestos poliméricos tales como poliisocianatos.

25 Los agentes modificadores de la resistencia a los golpes terminados en grupos epóxido comprenden prepolímeros terminados en isocianato completamente bloqueados o parcialmente bloqueados. Los prepolímeros terminados en isocianato se denominan en el presente contexto también polímeros de PU.

30 Para el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, se emplean a) dos o más polioles de la fórmula (I)



(I)

35 en la que Y_1 representa un radical de valencia n de un polímero reactivo después de la eliminación de grupos hidroxilo situados en los extremos; y n es = 2, 3 o 4; de manera preferida 2 o 3, comprendiendo los polioles de la fórmula (I) a1) por lo menos un poliéterpoliol y a2) por lo menos un caucho terminado en OH, estando situada la relación ponderal del poliéterpoliol al caucho terminado en OH en el intervalo de 7:3 bis 2:8.

40 Se pueden emplear uno o varios poliéterpolioles. Son apropiados p.ej. unos polioxialquilenpolioles, también denominados poliéterpolioles, que son el producto de la polimerización de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno, tetrahidrofurano o sus mezclas, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o tres átomos de H activos, tal como por ejemplo agua o compuestos con dos o tres grupos OH. Se pueden emplear tanto unos polioxialquilenpolioles, que tienen un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (meq/g)), preparados por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuros dobles de metales
45 (abreviadamente catalizadores de DMC), como también polioxialquilenpolioles con un más alto grado de insaturación, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcoholatos de metales alcalinos. Son especialmente apropiados unos polioxipropilendioles y -trioles, particularmente con un grado de insaturación de menos que 0,02 meq/g y/o con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, polioxibutilendioles y -trioles, polioxipropilendioles y -trioles, particularmente con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol, así como los así denominados polioxipropilendioles y -trioles "rematados en un extremo con EO" (provistos de un grupo extremo de óxido de etileno). Estos últimos son unos especiales polioxipropileno-polioxietileno-polioles, que se obtienen por ejemplo alcoxilando polioxipropileno-polioles puros con óxido de etileno después de la terminación de la polipropoxilación y de esta manera tienen grupos hidroxilo primarios.

55 Unos poliéterpolioles especialmente preferidos son unos productos de polimerización de óxido de etileno, 1,2-óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno, tetrahidrofurano o sus mezclas, se prefieren especialmente poli(óxidos de propileno) y politetrahidrofuranos. Tales poliéterpolioles son obtenibles en el comercio. Unos politetrahidrofuranos obtenibles en el comercio son p.ej. los productos PolyTHF[®] de BASF tales como PolyTHF[®]2000, PolyTHF[®]2500 CO

o PolyTHF[®]3000 CO. Unos poli(óxidos de propileno) obtenibles en el comercio son p.ej. los productos Caradol[®] de Shell, tales como Caradol[®]2000 o Caradol[®]ED56, o los productos Acclaim[®] de Bayer tales como Acclaim[®]-Polyol 2200, Acclaim[®]-Polyol 12200 o Acclaim[®]-Polyol 4200. Otros posibles poliéterpolioles son Voranol[®]1010L, Voranol[®] EP1900 o Voranol[®]CP4755 de Dow.

5 El peso molecular medio de los poliéterpolioles empleados puede variar. Los poliéterpolioles poseen p.ej. una media ponderada del peso molecular (Mw) situada en el intervalo de 500 a 5.000 g/mol, de manera más preferida de 1.000 a 3.000 g/mol y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1.500 a 2.500 g/mol, particularmente de alrededor de 2.000 g/mol.

10 Siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta, en la presente solicitud la media ponderada del peso molecular se determina mediante un método de GPC. Éste es un tipo de la de la cromatografía de fase líquida en el que moléculas de diferentes tamaños son separadas en virtud de sus diferentes volúmenes de difusión. Para esto, según sea el polímero que se ha de determinar, se utilizan diferentes columnas de separación: columnas: SDV 100, 1000, 10⁴ Å, (0,8 x 30 cm, 5 µm); eluyente: THF; caudal: 1 ml/min; temperatura: 35 °C; calibración relativa a un patrón de poli(1,4-butadieno): 831 - 1.060.000 g/mol; producción de las muestras: aprox. 100 mg de una muestra se disolvieron en 10 ml de THF y se filtraron con un filtro de membrana de PTFE de 0,45 µm.

15 La funcionalidad de OH de los poliéterpolioles empleados está situada de manera preferida en el intervalo de aproximadamente 2, p.ej. el intervalo de 1,9 a 2,1. Eventualmente se puede añadir un compuesto con una funcionalidad de OH de 3, tal como p.ej. trimetilolpropano-o butoxilado (p.ej. Si-mulsol[®]TOMB), al poliéterpoliol, con el fin de aumentar la funcionalidad de OH.

20 La funcionalidad de OH se puede medir p.ej. mediante valoración. La sustancia que contiene grupos hidroxilo se hace reaccionar con un exceso de diisocianato y después de la reacción, el exceso de isocianato se determina valorando con ayuda de una solución 0,1 M de HCl y se calcula el índice de hidroxilo.

25 Se pueden emplear uno o varios cauchos terminados en OH, conduciendo el empleo de dos cauchos terminados en OH, particularmente de dos polibutadienos terminados en OH, a unas propiedades especialmente favorables. Por el concepto de cauchos terminados en OH se entienden en el presente caso, p.ej. y de manera preferida, polibutadienos terminados en hidroxilo y los polioles basados en aceite de ricino, siendo especialmente preferidos los polibutadienos terminados en hidroxilo. El aceite de ricino es un triglicérido, cuya funcionalidad de OH se basa en el grupo hidroxilo del ácido de aceite de ricino, y por lo tanto constituye un poliol. El aceite de ricino es un producto natural, que es obtenible en diferentes calidades, p.ej. en una calidad normal, como producto deshidratado o con un índice de acidez muy bajo. Son obtenibles también productos derivatizados de aceite de ricino, p.ej. un aceite de ricino polimerizado en condiciones oxidantes o un aceite de ricino parcialmente deshidratado, con lo que se puede ajustar p.ej. una más baja funcionalidad de OH. Los polioles basados en aceite de ricino comprenden el aceite de ricino en las diferentes calidades y los derivados de aceite de ricino.

30 Son polibutadienos terminados en hidroxilo obtenibles en el comercio p.ej. los productos Poly bd[®]- y Krasol[®] de Cray Valley, tales como Krasol[®] LBH-P 2000 o Poly bd[®] R45V. Son polioles basados en aceite de ricino p.ej. los productos Albodur[®] de Alberdingk Boley, tales como Albodur[®]901, o los productos Polycine[®] de Baker Castor Oil Company, tales como Polycine[®]-GR80.

35 Los cauchos terminados en hidroxilo empleados tienen de manera preferida una media ponderada del peso molecular (Mw) de menos que 15.000 g/mol y de manera preferida de menos que 4.000 g/mol.

40 La funcionalidad de OH de los cauchos terminados en hidroxilo empleados está situada de manera preferida en el intervalo de 1,7 a 2,2 para tipos producidos aniónicamente o de 2,2 a 2,8 para tipos producidos por radicales. Cuando el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido se emplea en un pegamento de resina epoxídica de 2K, se utiliza de manera preferida un caucho terminado en hidroxilo, particularmente un butadieno terminado en hidroxilo, con una funcionalidad de OH menor o igual que 2. Cuando el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido se emplea en un pegamento de resina epoxídica de 1K, se utiliza de manera preferida un caucho terminado en hidroxilo, particularmente un butadieno terminado en hidroxilo, con una funcionalidad de OH en el intervalo de 2,4 a 2,8 utilizan. La mencionada funcionalidad de OH preferida para pegamentos de resinas epoxídicas de 2K y 1K puede conseguirse también en el marco de una mezcla de dos cauchos terminados en hidroxilo, particularmente butadienos terminado en hidroxilo.

45 La relación ponderal del poliéterpoliol al caucho terminado en hidroxilo está situada en el intervalo de 7:3 a 2:8, de manera preferida de 7:3 a 4:6, de manera especialmente preferida de 7:3 a 5:5, y de manera más aún preferida en el intervalo de 6:4 a 2:8, de la manera más preferida de 6:4 a 3:7. De esta manera se pueden mejorar las propiedades mecánicas del pegamento endurecido, particularmente la resistencia a la peladura por golpes a -30°C.

50 Los poliéterpolioles y los cauchos terminados en hidroxilo poseen diferentes solubilidades, de modo que se puede hablar también de poliéterpolioles "hidrófilos" o respectivamente cauchos terminados en hidroxilo "hidrófobos". Para la medición del enturbiamiento (Haze) se llevaron a cabo mediciones del enturbiamiento en una resina epoxídica. Para

5 esto se llevó cabo la medición del enturbiamiento según la norma ASTM D1003-11^{ε1} con un aparato medidor del enturbiamiento (Hazemeter, procedimiento A). Puesto que en el caso de las muestras a investigar se trata de líquidos, ellas se midieron entre lunas de vidrio. Se utilizaron unos distanciadores, de modo tal que el espesor de la muestra a medir fue de 0,3 mm. Mediante mediciones en vacío se determinó la contribución de las lunas de vidrio al enturbiamiento, que entonces de un modo conocido por un experto se restó del valor para las muestras propiamente dichas.

10 En la siguiente Tabla se exponen el enturbiamiento o valor de Haze así determinado según la norma ASTM D1003-11^{ε1} para diferentes polioles en Epikote 828 LVEL (40 % en peso de un polioliol, 60 % en peso de Epikote 828 LVEL, mediciones 7 a 10). El enturbiamiento o valor de Haze según la norma ASTM D1003-11^{ε1} para agentes modificadores de la resistencia a los golpes terminados en grupos epóxido se expone asimismo en la Tabla (20 % en peso de un agente modificador de la resistencia a los golpes, 80 % en peso de Epikote 828 LVEL, mediciones 2 a 6).

Medición		valor de Haze
1	100% de Epikote 828 LVEL	0,2
2	20% de modificador de la resistencia a los golpes en Epikote 828 LVEL (50% de PolyTHF 2000/40% de Krasol LBH P2000/10% de PolyBD R45V)	95,1
3	20% de modificador de la resistencia a los golpes en Epikote 828 LVEL (70% de PolyTHF 2000/30% de PolyBD R45V)	48,3
4	20% de modificador de la resistencia a los golpes en Epikote 828 LVEL (50% de PolyTHF 2000/50% Krasol LBH P2000)	97,6
5	20% de modificador de la resistencia a los golpes en Epikote 828 LVEL (100% de PolyTHF 2000)	0,2
6	20% de modificador de la resistencia a los golpes en Epikote 828 LVEL (100% de Caradol ED 56)	0,0
7	60% de Epikote 828 LVEL/40% de PolyTHF 2000	0,1
8	60% de Epikote 828 LVEL/40% de Caradol ED 56	0,0
9	60% de Epikote 828 LVEL/40% de PolyBD R45V	98,2
10	60% de Epikote 828 LVEL/40% de Krasol LBH P2000	94,3

15 Las mediciones muestran lo siguiente. Los poliéterpolioles PolyTHF y el Caradol (Mediciones 7 y 8) se pueden mezclar con una resina epoxídica y no proporcionan ningún enturbiamiento. Por el contrario, los cauchos terminados en hidroxil PolyBD y Krasol (Mediciones 9 y 10) no se pueden mezclar con una resina epoxídica y no proporcionan un fuerte enturbiamiento. En el caso de los modificadores de la resistencia a los golpes con la mezcla de polioles conforme al invento (Mediciones 2 a 4) el enturbiamiento pone de manifiesto que los modificadores de la resistencia a los golpes forman conglomerados en la resina, lo que se hace apreciable en un enturbiamiento. La formación de conglomerados es ventajosa para la resistencia a los golpes. Si no se presenta ningún enturbiamiento, tal como en el caso de los modificadores de la resistencia a los golpes no conformes al invento de las Mediciones 5 y 6, la resistencia a los golpes es mala.

20 Son preferidos unos polioles, para los que una mezcla de un polioliol y una resina epoxídica líquida preparada a partir de bisfenol A y epíclorhidrina, tal como Epikote 828 LVEL, en una relación ponderal de 40 por 60, tiene un valor de Haze, medido según la norma ASTM D1003-11^{ε1}, en el intervalo de 50 a 100 para un caucho terminado en hidroxil como polioliol y/o en el intervalo de 0 a 5 para un poliéterpolioliol como polioliol.

30 Además, es preferido, para el modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido conforme al invento, que una mezcla del modificador de la resistencia a los golpes y una resina epoxídica líquida producida a partir de bisfenol A y epíclorhidrina tal como Epikote 828 LVEL en una relación ponderal de 20 por 80 tenga un valor de Haze, medido según la norma ASTM D1003-11^{ε1}, en el intervalo de 20 a 100.

35 Apropriados poliisocianatos de la fórmula (II) son diisocianatos o triisocianatos. Apropriados diisocianatos son diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, particularmente productos usuales en el comercio tales como metilendifenildiisocianato (MDI), hexametildiisocianato (HDI), toluenediisocianato (TDI), tolidindiisocianato (TODI), isoforonadiisocianato (IPDI), trimetilhexametildiisocianato (TMDI), 2,5- o 2,6-bis-(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, 1,5-naftalenodiisocianato (NDI), dicitlohexilmetildiisocianato (H₁₂MDI), p-fenildiisocianato (PPDI), m-tetrametilxilildiisocianato (TMXDI) etc., así como sus dímeros. Son preferidos HDI, IPDI, MDI o TDI. Son especialmente preferidos los diisocianatos alifáticos y particularmente cicloalifáticos tales como p.ej. HDI, H₁₂MDI y IPDI.

Apropiados triisocianatos son trímeros o biuretes de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, particularmente los isocianuratos y biuretes de los diisocianatos descritos en el párrafo precedente.

5 Otra posibilidad para Y_1 en la Fórmula (I) son radicales de cadena de moléculas prolongada después de la eliminación de los grupos OH, que son obtenibles formalmente mediante una reacción similar a la reacción entre los di- o trioles ya mencionados más arriba así como los di- o triisocianatos ya mencionados. Esto se consigue mediante una variación de la estequiometría de los participantes en la reacción, para lo que hay dos posibilidades.

10 Por un lado, pueden obtenerse polímeros que tienen funciones OH con cadenas de diversa longitud mediante un exceso de los grupos OH referido a los grupos NCO. Tales polioles de cadena prolongada contienen grupos uretano o urea en la cadena y pueden hacerse reaccionar ulteriormente con otros di- o triisocianatos. Por otro lado, pueden obtenerse polímeros con funciones NCO con cadenas de diversa longitud mediante un déficit de los grupos OH referido a los grupos NCO.

15 La longitud de cadena y el grado de reticulación de estos polímeros de cadena prolongada es fuertemente dependiente de la relación molar $[X_1H]/[NCO]$. Las cadenas son tanto más largas cuanto más próxima a 1 es esta relación. Está claro para un experto que unas cadenas demasiado largas o respectivamente un grado de reticulación demasiado alto conduciría a unos polímeros ya no utilizables. Para la prolongación de cadenas se prefieren particularmente dioles y diisocianatos.

20 Tal como se explicará con más detalle posteriormente, el agente modificador de la resistencia a los golpes conforme al invento se puede producir en un procedimiento de una sola etapa o de dos etapas. En el caso del procedimiento de dos etapas, se hacen reaccionar en una primera etapa los dos o más polioles con el por lo menos un poliisocianato, con lo que se obtiene un prepolímero terminado en isocianato, que luego se hace reaccionar con la resina epoxídica.

25 En una forma de realización alternativa para el procedimiento, para la preparación del prepolímero terminado en isocianato, se puede añadir a la reacción, junto a los por lo menos dos polioles y al por lo menos un poliisocianato tal como se ha descrito precedentemente, adicionalmente un polifenol. Los polifenoles son p.ej. bis-, tris- y/o tetrafenoles, pudiéndose tratar de polifenoles no sustituidos o sustituidos. En este caso se obtienen prepolímeros terminados en isocianato, en los que está contenido por lo menos un elemento estructural aromático, que está integrado a través de grupos uretano en la cadena polimérica. Tales compuestos se describen detalladamente en el documento WO 2005/007720, al que se hace referencia por la presente, particularmente en lo referente a los detalles de la producción y de los componentes empleables. Así, se describen apropiados polifenoles y apropiadas vías de producción en las páginas 9 y 10 o respectivamente 13 y 14 de este documento.

30 Para la producción del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido se hacen reaccionar además una o varias resinas epoxídicas. La resina epoxídica contiene un compuesto epoxídico, que tiene un grupo hidroxilo primario o secundario. El compuesto hidroxil-epoxídico de la Fórmula (II) tiene 1, 2 o 3 grupos epoxi. El grupo hidroxil de este compuesto hidroxil-epoxídico (II) puede constituir un grupo hidroxilo primario o secundario. El compuesto hidroxil-epoxídico de la Fórmula (III) es de manera preferida un compuesto monohidroxil-epoxídico.

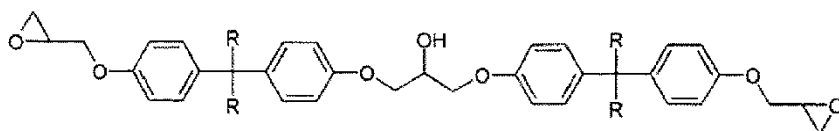
35 La resina epoxídica es particularmente una resina epoxídica líquida. La resina epoxídica contiene o se compone de especies químicas que contienen hidroxilo, particularmente el compuesto hidroxil-epoxídico de la Fórmula (III). En el caso de la resina epoxídica o respectivamente de la resina epoxídica líquida, se puede tratar de un producto de resina epoxídica obtenible en el comercio.

40 Las resinas epoxídicas se obtienen p.ej. a partir de la reacción de un compuesto epoxídico, tal como p.ej. epiclorhidrina, con un alcohol plurifuncional, es decir un diol, triol o polirol. Según sea la realización de la reacción, en el caso de la reacción de alcoholes plurifuncionales con un compuesto epoxídico, tal como p.ej. epiclorhidrina, resultan como productos secundarios también los correspondientes compuestos hidroxil-epoxídicos en diferentes concentraciones. Éstos se pueden aislar mediante usuales operaciones de separación. Conforme al invento, se puede emplear sin embargo la mezcla de productos obtenida en el caso de la reacción de glicidilación de polioles a partir de unos polioles que han reaccionado completa y parcialmente para dar glicidil-éteres. Ejemplos de tales epóxidos que contienen hidroxil en resinas epoxídicas son trimetilolpropano-diglicidil-éteres contenidos en forma de mezclas en trimetilolpropano-triglicidil-éteres, glicerol-diglicidil-éteres contenidos en forma de mezclas en glicerol-triglicidil-éteres, pentaeritritol-triglicidil-éteres contenidos en forma de mezclas en pentaeritritol-tetraglicidil-éteres. El epóxido que contiene hidroxil es, en una forma de realización preferida, un trimetilolpropano-diglicidil-éter, que se presenta en una proporción relativamente alta en trimetilolpropano-triglicidil-éteres preparados usualmente. Se pueden emplear sin embargo también otros similares epóxidos que contienen hidroxil, particularmente glicidol, alcohol 3-glicidiloxibencílico o óxido de hidroximetil-ciclohexeno. Son preferidas unas resinas epoxídicas que comprenden trimetilolpropano-diglicidil-éteres, butanodiol-diglicidil-éteres, ciclohexanodimetanol-diglicidil-éteres o sus mezclas.

Se pueden utilizar otras resinas epoxídicas líquidas de la Fórmula (IV), que se describen más abajo para las resinas epoxídicas (A) que contienen un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario de la Fórmula (III).

5 Son preferidas especialmente unas resinas epoxídicas constituidas sobre la base de diglicidil-éteres de bisfenol A (BADGE), bisfenol F o bisfenol A/F. Estas resinas epoxídicas son obtenibles en el comercio en gran extensión. Ellas pueden obtener a partir de la reacción de bisfenol A, bisfenol F o mezclas de bisfenol A y bisfenol F (también designadas como bisfenol A/F) con epiclorhidrina. Se pueden producir, según sea la realización de la reacción, productos de reacción de alto o bajo peso molecular.

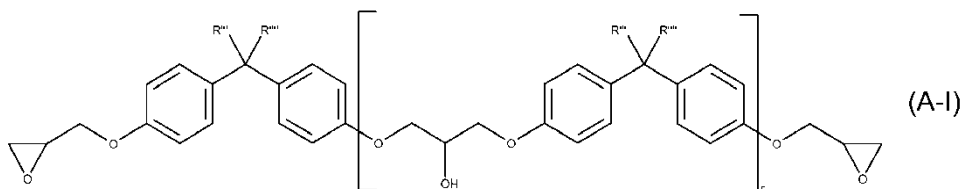
10 Es especialmente preferido como compuesto hidroxil-epoxídico de la Fórmula (III) el β -hidroxil-éter de la Fórmula (V)



(V)

15 en la que los R, independientemente unos de otros, son H o metilo, que está contenido en aproximadamente 15 % en resinas epoxídicas líquidas usuales en el comercio preparadas a partir de bisfenol A (R = CH₃) y epiclorhidrina, así como los correspondientes β -hidroxil-éteres, que se forman en el caso de la reacción de bisfenol-F (R = H) o de la mezcla de bisfenol A y bisfenol-F con epiclorhidrina. Junto al dímero del bisfenol A-diglicidil-éter y el correspondiente dímero con bisfenol F o mezclas de bisfenol A y bisfenol F según la Fórmula (V) pueden también utilizarse productos prolongados de la reacción por adición de BADGE y bisfenol A o respectivamente los correspondientes productos con bisfenol F, que contienen p.ej. 3 o 4 unidades de bisfenol. Una tal prolongación se efectúa particularmente cuando se hace reaccionar un diglicidil-éter, particularmente un diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE) o de bisfenol-F con un bisfenol a una elevada temperatura. Es ventajoso que uno de tales diglicidil-éteres prolongados en bisfenol se emplee con un diglicidil-éter no prolongado.

25 Correspondientemente se emplean preferiblemente como resinas epoxídicas unas resinas epoxídicas líquidas de la Fórmula (A-I)



30 en las que los sustituyentes R''' y R''', independientemente unos de otros, representan o bien H o CH₃ y el índice r tiene un valor de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,05 a 1. Preferiblemente r representa un valor más pequeño que 1, particularmente más pequeño que 0,3 y preferiblemente más pequeño que 0,2. La expresión "independientemente unos de otros" en la definición de grupos y radicales significa en este documento que en cada caso varios grupos presentes pero designados igual en la fórmula pueden tener en cada caso diferentes significados.

35 Tales resinas epoxídicas líquidas de la Fórmula (A-I) son productos usuales en el comercio, p.ej. Araldite[®] GY 250, Araldite[®] PY 304, Araldite[®] GY 282 (de Huntsman, o respectivamente Hexion) o D.E.R.[®] 331, D.E.R.[®] 330 o D.E.R.[®] 332 (de Dow) o Epikote[®] 828 (de Hexion).

40 En otra forma de realización se pueden utilizar unas resinas epoxídicas, que se forman a partir de la reacción de monofenoles y resinas epoxídicas, tales como ellas se habían obtenido por ejemplo mediante la reacción de p-metoxifenol y D.E.R. 332. Por lo demás pueden también emplearse los más diversos epóxidos con un grupo hidroxil-éter, preparados mediante la reacción de (poli-)epóxidos con un déficit de nucleófilos monovalentes tales como ácidos carboxílicos, fenoles, tioles o sec.-aminas. En otra forma de realización pueden también emplearse unos residuos de destilación que resultan en el caso de la producción de resinas epoxídicas destiladas muy puras. Tales residuos de destilación, como p.ej. Epilox[®] M850, contienen concentraciones manifiestamente más altas de compuestos epoxídicos que contienen hidroxilo como resinas epoxídicas patrones.

50 La funcionalidad de OH primaria o secundaria libre del compuesto hidroxil-epoxídico de la Fórmula (III) admite una eficiente reacción con grupos isocianato terminales de prepolímeros, sin tener que emplear para ello unos excesos desproporcionados del componente epoxídico.

En el caso de una reacción de dos etapas pueden emplearse para la reacción del prepolímero terminado en isocianato, que se obtiene en la primera etapa a partir de los por lo menos dos polioles y el por lo menos un poliisocianato, unas correspondientes cantidades de la resina epoxídica que contiene epóxido que contiene hidroxilo de la Fórmula (III), preferiblemente monohidroxi-epóxidos. Se puede utilizar una estequiometría equimolar en lo referente a los grupos isocianato y los grupos hidroxilo, es decir una relación molar $[OH]/[NCO]$ de 1, pero se puede desviar de ésta. La relación $[OH]/[NCO]$ es p.ej. apropiadamente de 0,6 a 3,0, preferiblemente de 0,7 a 1,5 y particularmente de 0,8 a 1,2. En el caso de un procedimiento de una sola etapa, las cantidades de los componentes a), b) y c) individuales se escogen de tal manera que asimismo sería válido el intervalo para la relación $[OH]/[NCO]$ precedentemente citada para el prepolímero terminado en isocianato hipotéticamente formado de manera intermedia a partir de los componentes a) y b) y del componente c).

En una forma de realización preferida, en el caso de la síntesis del polímero de poliuretano terminado en una resina epoxídica al realizar la reacción de la resina epoxídica se puede emplear por lo menos un compuesto seleccionado entre anhídridos, cetonas y aldehídos como captador de glicol. En el caso del procedimiento de producción de dos etapas se puede llevar a cabo para esto la segunda etapa de reacción, es decir la reacción de la resina epoxídica con el prepolímero terminado en isocianato formado en la primera etapa, en presencia del captador de glicol.

Sin querer vincularse a una teoría, se parte de la idea de que la reacción de iniciación, en el caso del empleo de un anhídrido, se basa en la formación de un monoalcohol. De modo análogo a esta reacción de iniciación, los glicoles contenidos en las resinas epoxídicas pueden combinarse alternativamente como cetales o acetales mediante reacción con cetonas y aldehídos. El empleo del captador de glicol puede conducir a una mejor homogeneidad de los polímeros.

En el caso del procedimiento de producción de una sola etapa, el captador de glicol puede estar contenido en la mezcla de reacción que contiene los componentes a) hasta c). La reacción del prepolímero terminado en isocianato con la resina epoxídica, que contiene el compuesto hidroxí-epoxídico, se puede llevar a cabo p.ej. en el caso del procedimiento de dos etapas preferiblemente en presencia del captador de glicol. Para esto, el prepolímero terminado en isocianato, la resina epoxídica y el captador de glicol se pueden mezclar entre sí antes de la reacción, con el fin de formar la mezcla de reacción, siendo arbitrario el orden de sucesión de las adiciones. Por ejemplo, se puede añadir en primer lugar el prepolímero terminado en isocianato al compuesto hidroxí-epoxídico y luego adicionar el captador de glicol, después de lo cual se efectúa una mezcladura mediante agitación.

En una forma de realización alternativa, la presencia del captador de glicol se puede conseguir haciendo reaccionar la resina epoxídica, que contiene el compuesto hidroxí-epoxídico de la Fórmula (III), en primer lugar con el captador de glicol, y mezclando luego el producto de reacción obtenido, en el caso del procedimiento de una sola etapa, o con los componentes a) y b) o en el caso del procedimiento de dos etapas, con el prepolímero terminado en isocianato, y haciéndolos reaccionar.

Preferiblemente se emplea un anhídrido como captador de glicol. En el caso del anhídrido se trata de un anhídrido orgánico, es decir un anhídrido de ácido carboxílico. Se puede emplear un anhídrido o una mezcla de diferentes anhídridos. En principio es apropiada una amplia gama de anhídridos como captadores de especies químicas que contienen glicol en resinas epoxídicas o mezclas de resinas epoxídicas. De esta manera se pueden emplear anhídridos aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos o difuncionales.

Se pueden emplear también anhídridos mixtos, pero por regla general son preferiblemente anhídridos que se derivan de un ácido carboxílico. Especialmente se prefieren anhídridos cíclicos y sus derivados. Tales anhídridos cíclicos se derivan habitualmente de ácidos dicarboxílicos. Por el concepto de derivados se entienden unos anhídridos sustituidos, p.ej. sustituidos con grupos alquilo de C_1-C_{18} , grupos alqueno de C_1-C_{18} , grupos arilo, anillos alicíclicos o aromáticos condensados, y/o unos anhídridos en los que los grupos aromáticos están parcial o completamente hidrogenados. Ejemplos de apropiados anhídridos son anhídridos de ácidos alcanóicos, tales como anhídridos de ácidos alcanóicos de C_2-C_{18} , y sus derivados, p.ej. anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido butírico, anhídrido de ácido valerianoico y anhídrido de ácido esteárico, anhídridos de ácidos alcanodioicos, tales como anhídridos de ácidos alcanodioicos de C_4-C_8 , y sus derivados, p.ej. anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido metilsuccínico, anhídrido de ácido (2-dodecen-1-il)succínico, anhídrido de ácido fenilsuccínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido metilglutárico, anhídrido de ácido 3,3-dimetilglutárico y anhídrido de ácido itacónico, anhídridos de ácidos alquenodioicos, tales como de ácidos alquenodioicos de C_4-C_8 , y sus derivados, p.ej. anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido de ácido citracónico, anhídridos de ácidos dicarboxílicos alicíclicos y sus derivados, tales como anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido norborneno-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido metilnorborneno-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido canfórico, anhídridos de ácidos aromáticos y sus derivados, tales como anhídrido de ácido benzoico, anhídrido de ácido ftálico y sus derivados, tales como anhídrido de ácido metilftálico (MPA), anhídrido de ácido metiltetrahydroftálico (MTHPA), anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido tetrafenilftálico, anhídrido de ácido metilhexahydroftálico (MHHPA) y anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido homoftálico, anhídrido de ácido 1,2-naftálico y sus derivados tales como anhídrido de ácido 3,4-dihidro-1,2-naftálico, anhídridos difuncionales, tales como dianhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido

benzofenonatetracarboxílico y dianhídrido de ácido bifenildicarboxílico y anhídrido de ácido diglicólico. Unos anhídridos preferidos son anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido ftálico y sus derivados, particularmente anhídrido de ácido metilftálico o respectivamente anhídrido de ácido 4-metilftálico. El anhídrido comprende preferiblemente el anillo de anhídrido de ácido succínico o el anillo de anhídrido de ácido maleico como elemento estructural.

Ejemplos de cetonas y aldehídos, que se pueden emplear como captadores de glicol, son formaldehído, acetona, ciclopentanona o benzaldehído.

Cuando se emplea un captador de glicol, se puede variar la proporción en la mezcla de reacción dentro de amplios intervalos y depende del tipo de los participantes en la reacción especiales empleados, de su relación y del tipo del captador de glicol. Por ejemplo, se utiliza preferiblemente por lo menos 0,1 % en peso, más preferiblemente por lo menos 0,25 % en peso y de manera especialmente preferible por lo menos 0,4 % en peso, y no más que 5,0 % en peso, preferiblemente no más que 3,0 % en peso y más preferiblemente no más que 2,50 o 2,75 % en peso de un captador de glicol, preferiblemente un anhídrido, referido a la proporción de la resina epoxídica empleada. Especialmente preferible es el empleo de 0,25 a 3,00 % en peso, más preferiblemente 0,50 a 1,50 % en peso de un captador de glicol, preferiblemente un anhídrido, referido a la proporción de la resina epoxídica empleada.

Tal como se ha explicado precedentemente, se puede regular la estequiometría de los prepolímeros terminados en isocianato o respectivamente de los componentes de partida a) y b) empleados para ello y de los epóxidos con funciones OH en la resina epoxídica en el caso de la reacción de tal manera que se obtengan polímeros completamente bloqueados. Son asimismo conformes al invento unos polímeros parcialmente bloqueados, en los que queda sin reaccionar una parte de los grupos isocianato para reacciones en una posterior etapa de reacción.

El polímero terminado en grupos epóxido obtenido tiene ventajosamente un carácter elástico y además es soluble o dispersable ventajosamente en resinas epoxídicas. Se puede diluir, en caso necesario y según sea la resultante viscosidad, con otras resinas epoxídicas. Se prefieren para esto diglicidil-éteres de bisfenol A, de bisfenol-F así como de bisfenol A/F, y diluyentes reactivos portadores de grupos epóxido descritos más adelante, particularmente hexanodiol-diglicidil-éteres, polipropilenglicol-diglicidil-éteres y trimetilolpropano-triglicidil-éteres.

A la mezcla de componentes se le pueden añadir uno o varios disolventes. Para la reacción se pueden emplear concomitantemente catalizadores y/o estabilizadores. En tales reacciones y los convenientes aditivos confía muchísimo un experto.

La reacción se puede llevar a cabo en una reacción de dos etapas y sorprendentemente también en una reacción sin aislamiento de los productos intermedios. En el caso de la reacción sin aislamiento de los productos intermedios los componentes a), b) y c) se hacen reaccionar, eventualmente en presencia del captador de glicol, obteniéndose directamente el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en epóxido. Mediante la realización del procedimiento en una sola etapa se simplifica el procedimiento.

En el caso de la reacción de dos etapas se hacen reaccionar en la primera etapa a) los dos o más polioles de la Fórmula (I) con b) el por lo menos poliisocianato de la Fórmula (II), con el fin de obtener el prepolímero terminado en isocianato, y en la segunda etapa el prepolímero terminado en isocianato se hace reaccionar con la resina epoxídica, que comprende un compuesto epoxídico de la Fórmula (III) que contiene un grupo hidroxí primario o secundario, para obtener el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido.

Correspondientemente, el presente invento se refiere también al prepolímero terminado en isocianato, que es adecuado como producto intermedio para la producción del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido conforme al invento, así como a un procedimiento para su producción.

Según el procedimiento conforme al invento son obtenibles unos prepolímeros terminados en isocianato bloqueados o parcialmente bloqueados, que se pueden utilizar como agente modificador de la resistencia a los golpes terminados en grupos epóxido en una composición de resina epoxídica de un sólo componente o de dos componentes, para aumentar la resistencia a los golpes de la matriz de resina epoxídica endurecida. Se trata preferiblemente de una composición de resina epoxídica de 2K. La composición de resina epoxídica de 2K o 1K puede ser líquida, pastosa o sólida y/o endurecible en frío o en caliente.

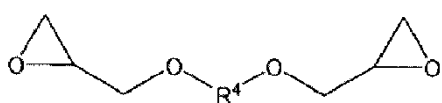
La composición de resina epoxídica es preferiblemente un pegamento de resina epoxídica de 1K o 2K, particularmente un pegamento estructural o respectivamente resistente al choque, p.ej. para productos de OEM, híbridos de EP/PU, espumas estructurales a base de sistemas de resinas epoxídicas (tales como Sika Reinforcer[®]) o usos en reparaciones.

La composición de resina epoxídica de un sólo componente o de dos componentes conforme al invento comprende por lo menos el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido conforme al invento. Por lo demás, las composiciones epoxídicas conformes al invento comprenden por lo menos un agente endurecedor para resinas epoxídicas, que en el caso de una composición de un sólo componente se encuentra en el mismo

componente que el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido o en el caso de una composición de dos componentes se encuentra en el segundo componente.

5 Según sea la resina epoxídica, que se había empleado para la producción del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, junto al agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido conforme al invento en la composición de resina epoxídica de 1K o 2K no se necesita añadir ninguna otra resina epoxídica. Eventual y preferiblemente, se puede sin embargo aceptar también una adicional resina epoxídica (A). La adicional resina epoxídica (A) puede ser una resina epoxídica líquida o una resina epoxídica sólida. Como resina epoxídica (A) son apropiadas todas las resinas epoxídicas que ya se habían descrito precedentemente como resinas epoxídicas para la reacción con el prepolímero terminado en isocianato. A continuación se describirán otros apropiados componentes y sus proporciones para la composición de resina epoxídica, que de igual modo son válidos/as para el preferido pegamento de resina epoxídica.

15 Como una resina epoxídica líquida o resina epoxídica sólida (A) son válidos particularmente los diglicidil-éteres de la Fórmula (IV)



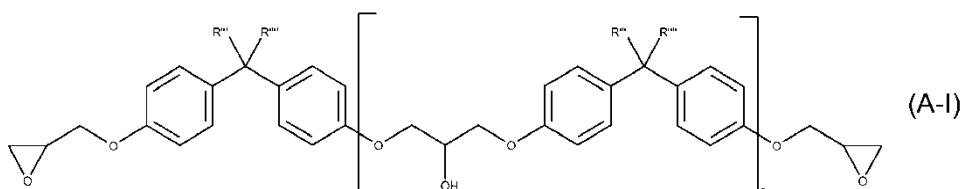
(IV)

en la que R⁴ representa un radical alifático divalente o aromático mononuclear o aromático binuclear.

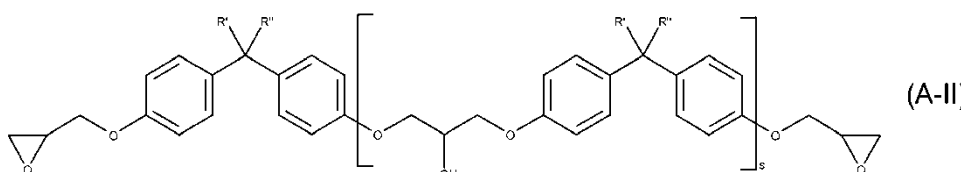
20 Como diglicidil-éteres de la Fórmula (IV) son válidos particularmente

- Diglicidil-éteres de alcoholes de C₂-C₃₀ difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, tales como por ejemplo etilenglicol-, butanodiol-, hexanodiol-, octanodiol-glicidil-éteres, ciclohexanodimetanol-diglicidil-éter, neopentilglicol-diglicidil-éter;
- Diglicidil-éteres de poliéterpolioles difuncionales, de pesos moleculares desde bajos hasta altos, tales como por ejemplo polietilenglicol-diglicidil-éteres, polipropilenglicol-diglicidil-éteres;
- Diglicidil-éteres de difenoles y eventualmente trifenoles difuncionales, entendiéndose por este concepto no solamente fenoles puros, sino eventualmente también fenoles sustituidos. El tipo de la sustitución puede ser muy numeroso y variado. Particularmente se entiende por este concepto una sustitución directamente en el núcleo aromático, al que está unido el grupo OH fenólico. Por fenoles se entienden además no solamente compuestos aromáticos mononucleares, sino también compuestos aromáticos o heteroaromáticos plurinucleares o condensados, que tienen el grupo OH fenólico directamente junto al compuesto aromático o respectivamente heteroaromático. Como bisfenoles y eventualmente trifenoles son apropiados por ejemplo 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)-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 mediante reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidencbenzoceno, floroglucina, ésteres de ácido gálico, fenol- o cresol-novolacas con una funcionalidad de OH de 2,0 a 3,5 así como todos los isómeros de los compuestos antes mencionados.

Son especialmente preferidas como diglicidil-éteres de la Fórmula (IV) las resinas epoxídicas líquidas de la Fórmula (A-I) y las resinas epoxídicas sólidas de la Fórmula (A-II).



(A-I)



(A-II)

En el presente caso los sustituyentes R', R'', R''' y R'''' representan, independientemente unos de otros, o bien H o CH₃. Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferiblemente, r representa un valor de más pequeño que 0,2. Además, el índice s representa un valor de > 1, particularmente de > 1,5, particularmente de 2 a 12.

Los compuestos de la Fórmula (A-II) con un índice s comprendido entre 1 y 1,5 son designados por un experto como resinas epoxídicas semisólidas. Para el invento aquí presentado, ellas se consideran asimismo como resinas sólidas. Son preferidas sin embargo las resinas epoxídicas sólidas en el sentido más estrecho, es decir donde el índice s tiene un valor de > 1,5.

Tales resinas epoxídicas sólidas son obtenibles comercialmente por ejemplo de Dow o Huntsman o Hexion. Ya se mencionaron precedentemente resinas epoxídicas líquidas de la Fórmula (A-I) usuales en el comercio.

Preferiblemente, en el caso del diglicidil-éter de la Fórmula (IV) se trata de una resina epoxídica líquida, particularmente de un diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), de bisfenol-F así como de bisfenol A/F.

Como agentes endurecedores para composiciones de resinas epoxídicas son válidas/os en una forma de realización particularmente poliaminas, polimercaptanos, poliamidoaminas, aductos de poliaminas y poliepóxidos, tales como ellas/os se conocen óptimamente por un experto como agentes endurecedores. En esta forma de realización la composición constituye una composición de resina epoxídica, que se compone de dos componentes, a saber un primer componente (K1) y un segundo componente (K2). El primer componente (K1) comprende por lo menos el agente modificador de la resistencia a los golpes según el invento y eventualmente una adicional resina epoxídica líquida y/o una resina epoxídica sólida (A). El segundo componente (K2) comprende por lo menos un agente endurecedor para resinas epoxídicas. El primer componente (K1) y el segundo componente (K2) se conservan cada uno en un recipiente individual. Tan sólo en el momento del uso se mezclan los dos componentes entre sí y los constituyentes reactivos reaccionan entre sí y conducen de esta manera a una reticulación de la composición. Tales composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes son endurecibles ya a bajas temperaturas, típicamente entre 0 °C y 100 °C, particularmente a la temperatura ambiente. Son preferidas por lo tanto unas composiciones de resinas epoxídicas de dos componentes endurecibles en frío, que son endurecibles preferiblemente por debajo de 100°C, más preferiblemente de 0°C a 80°C, de manera especialmente preferible a 10°C hasta 60°C, en particular aproximadamente a la temperatura ambiente (de 15°C a 30°C), En esta forma de realización se efectúa el endurecimiento mediante una reacción por adición entre el agente endurecedor y los compuestos que tienen grupos epóxido presentes en la composición. Por consiguiente, en esta forma de realización es especialmente ventajoso, que la proporción del agente endurecedor en toda la composición se dimensiona de modo tal que los grupos reactivos con epóxido se presenten en una relación estequiométrica con los grupos epóxido.

En una forma de realización alternativa, particularmente para la composición de un sólo componente, el agente endurecedor para resinas epoxídicas constituye uno, que es activado mediante una temperatura elevada. En esta forma de realización, la composición constituye una composición de resina epoxídica endurecible por calor. Por el concepto de "temperatura elevada" se entiende en este documento por regla general una temperatura por encima de 100 °C, particularmente entre 110 °C y 200 °C. En el caso del agente endurecedor para resinas epoxídicas, que es activado mediante una temperatura elevada, se trata preferiblemente de un agente endurecedor, que se selecciona entre el conjunto que se compone de diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados. Además, son posibles agentes endurecedores activos acelerando, tales como ureas sustituidas, tales como por ejemplo 3-cloro-4-metilfenilurea (clorotolurón), o fenildimetilureas, particularmente p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón) pero también ureas sustituidas con radicales alifáticos. Además pueden emplearse compuestos de la clase de los imidazoles, tales como 2-isopropil-imidazol o 2-hidroxi-N-(2-(2-(2-hidroxi-fenil)-4,5-dihidroimidazol-1-il)etil)benzamida y complejos de aminas.

Preferiblemente, en el caso del agente endurecedor activable por calor se trata de un agente endurecedor, que se selecciona entre el conjunto que se compone de diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados; ureas sustituidas, particularmente 3-cloro-4-metilfenilurea (clorotolurón), o fenildimetilureas, particularmente p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón) o también ureas sustituidas con radicales alifáticos, así como imidazoles y complejos de aminas. Especialmente preferida como agente endurecedor es diciandiamida.

Ventajosamente la proporción total del agente endurecedor para resinas epoxídicas, que es activado mediante una temperatura elevada, es de 0,5 a 12 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, referida al peso de toda la composición.

Se prefiere que la composición comprenda además por lo menos un agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) adicional y opcional, que es diferente del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en epóxido conforme al invento ya descrito. El adicional agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) puede ser sólido o líquido.

En una forma de realización este adicional agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) es un caucho líquido (SM1), que es un copolímero de acrilonitrilo y butadieno terminado en carboxilo o epóxido o un derivado del mismo. Tales cauchos líquidos son comercialmente obtenibles por ejemplo bajo el nombre Hypro® (antes Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Emerald Performance Materials LLC. Como derivados son particularmente apropiados unos prepolímeros modificados con elastómeros que tienen grupos epóxido, tal como ellos se venden comercialmente bajo la línea de productos Polydis®, preferiblemente de la línea de productos Polydis® 36..., de la entidad Struktol® (grupo Schill + Seilacher, Alemania) o bajo la línea de productos Albipox® (Evonik Hanse GmbH, Alemania). En otra forma de realización el agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) es un caucho líquido de poliacrilato (SM1), que es completamente miscible con resinas epoxídicas líquidas y se segrega en microgotitas tan sólo al endurecer la matriz de resina epoxídica. Tales cauchos líquidos de poliacrilatos son obtenibles por ejemplo bajo la denominación 20208-XPA de Rohm y Haas.

Está claro para un experto que naturalmente se pueden utilizar también mezclas de cauchos líquidos, particularmente mezclas de copolímeros de acrilonitrilo y butadieno terminados en carboxilo o epóxido o derivados de los mismos con prepolímeros de poliuretanos terminados en epóxido.

En otra forma de realización, el adicional agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) puede ser un agente modificador de la resistencia a los golpes sólido, que es un mineral estratificado intercambiado con iones orgánicos. El mineral estratificado intercambiado con iones puede ser o bien un mineral estratificado intercambiado con cationes o intercambiado con aniones. Es también posible que la composición contenga al mismo tiempo un mineral estratificado intercambiado con cationes y un mineral estratificado intercambiado con aniones.

El mineral estratificado intercambiado con cationes se obtiene en el presente caso a partir de un mineral estratificado, en el que por lo menos una parte de los cationes ha sido intercambiada con cationes orgánicos. Ejemplos de tales minerales estratificados intercambiados con cationes son particularmente los que se mencionan en los documentos US 5707439 o US 6197849. Allí se describe también el procedimiento para la producción de estos minerales estratificados intercambiados con cationes. Se prefiere como mineral estratificado un silicato estratificado. De manera particularmente preferible, en el caso del mineral estratificado se trata de un filosilicato, tal como se describe en el documento US 6197849, desde columna 2, línea 38 hasta columna 3, línea 5, particularmente de una bentonita. Como especialmente apropiados se han manifestado minerales estratificados tales como caolinita o una montmorillonita o una hectorita o una illita. Por lo menos una parte de los cationes del mineral estratificado se reemplaza por cationes orgánicos. Ejemplos de tales cationes son n-octil-amonio, trimetildodecil-amonio, dimetildodecil-amonio o bis(hidroxietil)octadecil-amonio o similares derivados de aminas, que se pueden obtener a partir de grasas y aceites naturales; o cationes de guanidinio o cationes de amidinio; o cationes de los derivados sustituidos en N de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina; o cationes de 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y 1-azobicyclo[2.2.2]octano; o cationes de derivados sustituidos en N de piridina, pirrol, imidazol, oxazol, pirimidina, quinolina, isoquinolina, pirazina, indol, bencimidazol, benzoxazol, tiazol, fenazina y 2,2'-bipiridina. Además son apropiados unos cationes de amidinio cíclicos, particularmente los que se divulgan en el documento US 6197849 desde columna 3, línea 6 hasta columna 4, línea 67.

Unos preferibles minerales estratificados intercambiados con cationes son conocidos por un experto bajo la denominación órganoarcilla o nanoarcilla y son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo los nombres de grupos Tixogel® o Nanofil® (Südchemie), Cloisite® (Southern Clay Products) o Nanomer® (Nanocor Inc.) o Garmite® (Rockwood).

El mineral estratificado intercambiado con aniones se obtiene a partir de un mineral estratificado, en el que por lo menos una parte de los aniones ha sido intercambiada por aniones orgánicos. Un ejemplo de mineral estratificado intercambiado con cationes es una hidrotalcita, en la que por lo menos una parte de los aniones de carbonato de las capas intermedias había sido intercambiada por aniones orgánicos.

En otra forma de realización, el agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) es un agente modificador de la resistencia a los golpes sólido, que es un copolímero de bloques (SM2). El copolímero de bloques (SM2) se obtienen a partir de una polimerización aniónica o controlada por radicales de ésteres de ácido metacrílico con por lo menos otro monómero que tiene un doble enlace olefínico. Como monómeros que tienen un doble enlace olefínico se prefieren particularmente aquellos, en los que el doble enlace está conjugado con un heteroátomo o con por lo menos otro doble enlace. Son apropiados particularmente unos monómeros que se seleccionan entre el conjunto que comprende estireno, butadieno, acrilonitrilo y acetato de vinilo. Se prefieren unos copolímeros de acrilato-estireno-ácido acrílico (ASA), obtenibles p.ej. bajo el nombre GELOY® 1020 de GE Plastics. Unos copolímeros de bloques (SM2) especialmente preferidos son copolímeros de bloques a base de éster metílico de ácido metacrílico, estireno y butadieno. Tales copolímeros de bloques son obtenibles por ejemplo como copolímeros tribloques bajo la denominación de grupo SBM de Arkema.

En otra forma de realización, el agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) adicional es un denominado polímero de Core-Shell (SM3). Los polímeros de Core-Shell se componen de un polímero de núcleo elástico y un polímero de envoltura rígido. Unos polímeros de Core-Shell particularmente apropiados se componen de un núcleo

(Core) a base de un polímero de acrilato o butadieno elástico, al que envuelve una envoltura (Shell) rígida de un polímero termoplástico rígido. Esta estructura de Core-Shell se forma o bien espontáneamente mediante segregación de un copolímero de bloques o se preestablece mediante la realización de la polimerización como polimerización de látex o suspensión con subsiguiente injerto. Preferibles polímeros de Core-Shell son los así denominados polímeros de MBS, que son obtenibles comercialmente bajo el nombre comercial Clearstrength® de Arkema, Paraloid® de Dow (antes Rohm y Haas) o F-351® de Zeon.

Son preferidas especialmente unas partículas de un polímero de Core-Shell, que ya se presentan como un látex polimérico secado. Ejemplos de esto son GENIOPERL® M23A de Wacker con un núcleo de polisiloxano y envoltura de acrilato, partículas de caucho reticuladas por radiaciones de la serie NEP, producidas por Eliokem, o Nanoprene® de Lanxess o Paraloid® EXL de Dow. Otros ejemplos comparables de polímeros de Core-Shell se ofrecen bajo el nombre Albidur® de Evonik Hanse GmbH, Alemania. Son asimismo apropiados unos silicatos nanoescalares en una matriz de epóxido, tal como ellos se ofrecen bajo el nombre comercial Nanopox de Evonik Hanse GmbH, Alemania.

En otra forma de realización, el agente modificador de la resistencia a los golpes (SM) adicional es un producto de reacción (SM4) de un caucho de nitrilo sólido carboxilado con una resina epoxídica en exceso.

La proporción del o de los agentes modificadores de la resistencia a los golpes (SM) adicionales precedentemente descritos, que es/son diferentes del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en epóxido conforme al invento, es p.ej. de 0 a 45 % en peso, preferiblemente de 1 a 45 % en peso, particularmente de 3 a 35 % en peso, referida al peso de toda la composición.

La composición puede comprender evidentemente todavía otros constituyentes. Particularmente, son éstos un material de carga (F), diluyentes reactivos (G), tales como diluyentes reactivos portadores de grupos epóxido, catalizadores, estabilizadores, particularmente estabilizadores frente al calor y/o la luz, agentes de tixotropía, plastificantes, disolventes, materiales de carga minerales u orgánicos, agentes de expansión, colorantes y pigmentos, agentes protectores de la corrosión, agentes tensioactivos, antiespumantes y mediadores de adhesión. Para estos aditivos se pueden emplear todos los conocidos en la técnica en las usuales cantidades.

En el caso de los materiales de carga (F) se trata p.ej. preferiblemente de mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molido), dolomita, cuarzo, ácidos silícicos (pirógenos o precipitados), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, esferas huecas de material cerámico, esferas huecas de vidrio, esferas huecas orgánicas, esferas de vidrio y pigmentos cromáticos. Como material de carga (F) se piensa en las formas tanto revestidas como también no revestidas obtenibles comercialmente y conocidas por un experto.

Ventajosamente, la proporción total de todo el material de carga (F) es de 3 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 35 % en peso, particularmente de 5 a 25 % en peso, referida al peso de toda la composición.

En el caso de los diluyentes reactivos (G) se trata particularmente de:

- Glicidil-éteres de alcoholes de C₄-C₃₀ monofuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, particularmente seleccionados entre el conjunto que se compone de butanol-glicidil-éter, hexanol-glicidil-éter, 2-etilhexanol-glicidil-éter, alil-glicidil-éter, tetrahidrofurfuril- y furfuril-glicidil-éteres, trimetoxisilil-glicidil-éteres.

- Glicidil-éteres de alcoholes de C₂-C₃₀ difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, particularmente seleccionados entre el conjunto que se compone de etilenglicol-, butanodiol-, hexanodiol-, octanodiol-glicidil-éteres, ciclohexanodimetanol-diglicidil-éter y neopentilglicol-diglicidil-éter.

- Glicidil-éteres de alcoholes tri- o polifuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta tales como aceite de ricino epoxidado, trimetilolpropano epoxidado o pentaeritrol epoxidado o poliglicidil-éteres de polioles alifáticos tales como sorbitol, glicerol o trimetilolpropano.

- Glicidil-éteres de compuestos de fenol y anilina, particularmente seleccionados entre el conjunto que se compone de fenil-glicidil-éter, cresil-glicidil-éter, p-terc.-butil-fenil-glicidil-éter, nonilfenol-glicidil-éter, 3-n-pentadecenil-glicidil-éter (obtenido a partir de cáscara de nuez de anacardo), N,N-diglicidil-anilina y triglicidil de p-aminofenol.

- Aminas epoxidadas tales como N, N-diglicidil-ciclohexilamina.

- Ácidos mono- o dicarboxílicos epoxidados particularmente seleccionados entre el conjunto que se compone de éster glicidílico de ácido neodecanoico, éster glicidílico de ácido metacrílico, éster glicidílico de ácido benzoico, ésteres diglicidílicos de ácido ftálico-, de ácidos tetra- y hexahidro-ftálicos y ésteres diglicidílicos de ácidos grasos dimeros así como ésteres diglicidílicos de ácido tereftálico y ácido trimelítico.

- Poliéterpolioles epoxidados di- o trifuncionales, de pesos moleculares desde bajos hasta altos, particularmente polietilenglicol-diglicidil-éteres o polipropilenglicol-diglicidil-éteres.

Se prefieren especialmente hexanodiol-diglicidil-éter, cresil-glicidil-éter, p-terc.-butilfenil-glicidil-éter, polipropilenglicol-diglicidil-éteres y polietilenglicol-diglicidil-éteres.

Ventajosamente, la proporción total del diluyente reactivo (G), caso de que se utilice, es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, referida al peso de toda la composición.

5 Como plastificantes son apropiados p.ej. ésteres de ácidos fenolalquilsulfónicos o N-butil-amida de ácido benzenosulfónico, que son obtenibles como Mesamoll® o respectivamente Dellatol BBS de Bayer. Como agentes estabilizadores son apropiados/as p.ej. fenoles eventualmente sustituidos, tales como butilhidroxitolueno (BHT) o Wingstay® T (Elikem), aminas o compuestos N-oxílicos impedidas/os estéricamente tales como TEMPO (Evonik).

10 En una forma de realización especial, la composición contiene además por lo menos un agente de expansión físico o químico, particularmente en una proporción de 0,1 a 3 % en peso, referida al peso de la composición. Unos agentes de expansión preferidos son agentes de expansión químicos, que al calentar, particularmente a una temperatura de 100 a 200 °C, ponen en libertad un gas. Se puede tratar de agentes de expansión exotérmico, tales como p.ej. compuestos azoicos, derivados de hidrazina, semicarbazidas o tetrazoles. Se prefieren azodicarbonamida y oxi-bis(benzenosulfonilhidrazida), que en el caso de la descomposición liberan energía. Son apropiados además también agentes de expansión endotérmicos, tales como por ejemplo mezclas de bicarbonato de sodio y ácido cítrico. Tales agentes de expansión son obtenibles por ejemplo bajo el nombre Celogen® de la entidad Chemtura. Son asimismo apropiados agentes de expansión físicos, que se distribuyen bajo el nombre comercial Expancel® de la entidad Akzo Nobel. Expancel® y Celogen® son especialmente preferidos.

20 A modo de ejemplo se van a exponer todavía composiciones y proporciones preferidas de las mismas para pegamentos de resinas epoxídicas de 1K y 2K con el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido. Los datos porcentuales se refieren al peso.

Pegamentos de 1 K:

- A) 0 - 60 % de resinas epoxídicas de base (resina líquida, resina sólida, novolacas epoxidadas etc.)
- B) 20 - 80 %, preferiblemente 30-60 % del polímero de PU terminado en epóxido conforme al invento en mezcla con resinas líquidas (BADGE etc.)
- 25 C) 0 - 40 %, preferiblemente 10-25 % de un polímero de PU bloqueado
- D) 0 - 30 %, preferiblemente 5-20 % de un derivado de CTBN (aductos de Hycar p.ej. con BADGE)
- E) 0 - 15 %, preferiblemente 2,5-7,5 % de un diluyente reactivo (p.ej. hexanodiol-diglicidil-éter)
- F) 0 - 25 % de otros flexibilizadores no reactivos partículas de caucho (SM2), pasta de Core-Shell nanoescalar (SM3) o también de HAT (aducto de MDI y monobutilamina, compárese el documento EP 1152019)
- 30 G) 2 - 10 %, preferiblemente 3-4,5 % de agentes endurecedores y catalizadores
- H) 10 - 40 %, preferiblemente 15-25 % de materiales de carga orgánicos o minerales
- I) Aditivos y sustancias auxiliares (p.ej. agentes de fluidez, pigmentos, mediadores de adhesión)

Pegamentos de 2K:

- 35 Componente A:
- A) 5 - 80 %, preferiblemente 30-60 % del polímero bloqueado de modo mixto/parcial en mezcla con resinas líquidas (BADGE etc.)
 - B) 0 - 50 % de una resina líquida (BADGE etc.)
 - C) 0 - 20 % de una resina sólida
 - 40 D) 0- 10 % de un diluyente reactivo (p.ej. hexanodiol-diglicidil-éter)
 - E) 0 - 25 % de un derivado de CTBN (p.ej. con BADGE)
 - F) 0 - 25 % de otros flexibilizadores no reactivos partículas de caucho (SM2), pasta de Core-Shell nanoescalar (SM3) o también de HAT (aducto de MDI y monobutilamina, compárese el documento EP 1152019)
 - G) 0 - 50 % de materiales de carga orgánicos o minerales
 - 45 H) Aditivos y sustancias auxiliares (p.ej. agentes de fluidez, pigmentos, mediadores de adhesión)

Componente B:

- A) 0 - 60 % de poliaminas alifáticas, cicloalifáticas (y/o sus aductos con epoxi)
- B) 0 - 60 % de polioxialquilenaminas
- C) 0 - 60 % de poliamidas/imidazolininas (y/o sus aductos con epoxi)
- 50 D) 0 - 60 % de amidoaminas (y/o sus aductos con epoxi)
- E) 0 - 60 % de polioxialquilen poliamidas (y/o sus aductos con epoxi)
- F) 0 - 60 % de bases de Mannich o fenalcaminas (y/o sus aductos con epoxi)
- G) 0 - 10 % de aminas terciarias
- H) 0 - 50 % de materiales de carga orgánicos o minerales
- 55 I) Aditivos y sustancias auxiliares (p.ej. agentes de fluidez, pigmentos, mediadores de adhesión)

60 Unas poliaminas preferidas para los agentes endurecedores (componente B) son unas poliéteraminas tales como 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, aductos tales como 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanodiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y polioxialquilenaminas (p.ej. Jeffamin® D400). fenalcaminas tales como Aradur® 3460, aminas puramente alifáticas o estructuras alifáticas mixtas de poliéteres tal como en Jeffamin RFD270.

- 5 En el caso de la composición de resina epoxídica de dos componentes después de la mezcladura del primer componente (K1) y del segundo componente (K2) se efectúa una reacción que conduce al endurecimiento de la composición. En otra forma de realización, a saber de la composición de resina epoxídica de un sólo componente endurecible por calor, se efectúa el endurecimiento mediante calentamiento de la composición a una temperatura, que está situada por encima de la de la activación por calor del agente endurecedor activable térmicamente. Esta temperatura de endurecimiento es preferiblemente una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C, preferiblemente de 120 a 200 °C.
- 10 La composición es apropiada óptimamente como pegamento y se utiliza preferiblemente para pegar por lo menos dos sustratos. Los pegamentos son apropiados particularmente para automóviles o módulos para adosar o montar en vehículos. Además las composiciones conformes al invento son apropiadas también para otros sectores de uso. Han de mencionarse especialmente unos usos emparentados en la construcción de medios de transporte tales como barcos, camiones, autobuses o vehículos de ferrocarril, en la construcción de artículos de uso corriente tales como por ejemplo máquinas lavadoras, pero también en el sector de la construcción, por ejemplo como pegamentos estructurales rigidizadores. Con una composición conforme al invento, junto a pegamentos, se pueden concebir también masas de estanqueidad o revestimientos.
- 15 En el caso de los materiales que se han de pegar o revestir se trata preferiblemente de metales y materiales sintéticos tales como los de ABS, poliamida, poli(fenilén-éter), materiales compuestos tales como SMC, poliésteres insaturados GFK (reforzados con fibras de vidrio), materiales compuestos de epóxidos o acrilatos. Se prefiere el uso, en el que por lo menos un material es un metal. Como utilización especialmente preferida se considera el pegamiento de metales iguales o diferentes, particularmente en la construcción en bruto en la industria automovilística. Los metales preferidos son sobre todo acero, particularmente galvanizado electrolíticamente, galvanizado al fuego, acero engrasado, acero revestido con Bonazink y acero posteriormente fosfatado, así como aluminio particularmente en las variantes presentes típicamente en la construcción de automóviles.
- 20
- 25

Ejemplos

- 30 En lo sucesivo se expondrán algunos Ejemplos, que explican el invento adicionalmente, pero de ninguna manera deben restringir el invento. Si no se indica otra cosa distinta, todas las proporciones y porcentajes se refieren al peso.

Tabla 1

PolyTHF [®] 2000	Poliol, (polibutilenglicol difuncional con una masa molecular de 2.000 g/mol)	BASF
Poly BD [®] R45V	Poliol, polibutadieno terminado en hidroxilo con una masa molecular de 2.800 g/mol, funcionalidad de OH aprox. 2,4-2,6	Cray Valley
Krasol [®] LBH-P 2000	Polibutadieno terminado en hidroxilo, funcionalidad de OH aprox. 1,9	Cray Valley
Ionol [®] CP(=BHT)	Estabilizador	Evonik
Isoforonadiisocianato (=IPDI)	Isocianato	Evonik
Epikote [®] 828LVEL	Resina epoxídica de bisfenol A patrón, resina epoxídica líquida preparada a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, Mw ≤ 700	Hexion
D.E.R. [®] 331	Resina epoxídica de bisfenol A patrón	Dow
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	Catalizador	Thorson
Anhídrido de ácido 4-metilftálico 95 %	Captador de glicol	Sigma-Aldrich, Art N° 348317
Winnofil [®] SPM	Carbonato de calcio	Solvay
HDK [®] 18	Ácido silícico pirógeno	Wacker
Tremim [®] 939-100 ESST	Wollastonita, tratada con epoxisilano	Quarzwерke
A-187	Epoxisilano	Silquest

Ejemplos 1 - 6 y Ejemplos comparativos 1 y 2

5 El PolyTHF[®] 2000 y el Krasol[®]LBH-P 2000 en las siguientes relaciones ponderales indicadas en la Tabla 3, la Epikote[®]828 LEVEL (1 equivalente referido a los grupos isocianato) y el anhídrido de ácido metilftálico (0,75 % en peso referido a la Epikote) se secaron durante 1 hora en vacío a 90 °C. A continuación se añadieron el IPDI (1,0 equivalente) y el dilaurato de dibutilestano (DBTL) como catalizador. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h a 110 °C. Después de ello se añadió un catalizador a base de un compuesto de bismuto y un compuesto nitrogenado aromático y se hizo reaccionar ulteriormente a 110°C, hasta que el contenido de NCO libre fuese de menos que 0,25 %.

10 Los agentes modificadores de la resistencia a los golpes 1-8 obtenidos de esta manera se emplearon como los Toughener 1-8 para la producción de los pegamentos epoxídicos de 2K según los Ejemplos 1 hasta 6 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 con la siguiente composición según la Tabla 2. En el Ejemplo comparativo 1 (Toughener 7) se utilizó solamente PolyTHF[®] 2000 y nada de Krasol[®]LBH-P 2000 (relación ponderal 1/-).

Tabla 2

Componente A	Proporción [% en peso]
Resina epoxídica	28
Toughener 1-8	60
HDK [®] 18	5
A-187	2
Tremin [®] 939-100 ESST	5
Componente B	Proporción [% en peso]
Ancamine [®] 1922A	65
Ancamine [®] K54	10
Winnofil [®] SPM	20
HDK [®] 18	5

15 Los pegamentos epoxídicos de 2K obtenidos se ensayaron en cuanto a sus propiedades mecánicas. Los componentes A y B se mezclaron y se aplicaron según los siguientes datos sobre los substratos. El endurecimiento se efectuó durante 4 h a la TA (23°C) + durante 30 min a 85°C o respectivamente durante 7 días a la TA.

20 La determinación de la resistencia a la tracción (ZF), de la resistencia a la cizalladura por tracción (ZSF) y de la resistencia a la peladura por golpes (I-Peel) se efectuó según los métodos expuestos. Todos los substratos se limpiaron con heptano. La capa adhesiva tenía en cada caso un espesor de 0,3 mm. Los resultados se recopilan en la Tabla 3.

Resistencia a la cizalladura por tracción (ZSF) (DIN EN 1465)

25 Unos cuerpos de probeta se produjeron a partir de la composición de pegamento descrita como ejemplo y con el acero H380 galvanizado electrolíticamente (EloZn) con las dimensiones 100 x 25 x 0,8 mm. En tal caso la superficie adhesiva era de 25 x 10 mm con un espesor de capa de 0,3 mm. La velocidad de tracción era de 10 mm/min.

Resistencia dinámica a la peladura por golpes (I-Peel, ISO 11343)

30 Los cuerpos de probeta se produjeron a partir de la composición de pegamento descrita como ejemplo y con el acero DC04 galvanizado electrolíticamente (EloZn) con las dimensiones 90 x 20 x 0,8 mm, En tal caso la superficie adhesiva era de 20 x 30 mm con un espesor de capa de 0,3 mm. La medición de la resistencia a la peladura por golpes se efectuaba en cada caso a las temperaturas indicadas como determinación en triplicado. La velocidad de golpeo era de 2 m/s. Como fuerza por longitud se indica la integral bajo la curva de medición (de 25 a 90 % según ISO 11343).

Resistencia a la tracción (ZF) DIN EN ISO 527)

35 Una muestra de pegamento se preno entre dos papeles de Teflón en un espesor de capa de 2 mm. Después del endurecimiento se retiraron los papeles de Teflón y los cuerpos de probeta se troquelaron según el estado de la norma DIN. Los cuerpos de probeta se midieron con una velocidad de tracción de 2 mm/min. La resistencia a la tracción se determinó según la norma DIN EN ISO 527.

40

Tabla 3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Toughener	1	2	3	4	5	6	7	8
pTHF/Krasol***	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/-	7,25/2,75
ZF [MPa]*	28,0	23,3	26,1	24,8	24,0	23,2	28,2	33
Mod.-E (0,05-0,25%) [MPa]*	1390	1320	1150	900	840	880	1659	1620
ZSF [MPa]*	29,4	28,2	30,2	28,8	28,4	31,1	17,1	31,5
I-Peel@RT* [N/mm]	24,4	39,3	25,9	28,8	24,7	29,4	16,2	21,6
I-Peel@RT** [N/mm]	39,8	43,0	45,4	45,3	39,3	40,8	7,5	n.d.****
I-Peel@-30°C* [N/mm]	7,0	8,5	9,7	10,7	10,2	10,5	3,7	6,2
*Endurecimiento: 4 h a la TA+ 30 min a 85°C **Endurecimiento: 7 d a la TA ***Relación ponderal ****no se determina								

- 5 Las mezclas para los Ejemplos 1-6, que contenían el poliéterpoliol y el caucho terminado en hidroxilo, eran de consistencia muy líquida. La producción se pudo llevar a cabo por lo tanto en un procedimiento de una sola etapa. Las propiedades mecánicas medidas de los pegamentos endurecidos son muy buenas. Mediante proporciones más altas del caucho terminado en hidroxilo se pudieron conseguir adicionalmente mejoras en la resistencia a la peladura por golpes. El Ejemplo 3 con una relación de 1:1 es especialmente bueno, puesto que los resultados mecánicos que se proporcionan a partir de él son los más ventajosos.

Ejemplo 7

- 10 El procedimiento según los Ejemplos 1 hasta 6 se repitió, excepto que en lugar de Krasol®LBH-P 2000 se empleó PolyBD®R45V en las relaciones ponderales indicadas seguidamente en la Tabla 4, a fin de formar el Toughener 8. El pegamento obtenido se ensayó del mismo modo que en los Ejemplos 1 hasta 6. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

15 Tabla 4

	Ej. 7
Toughener	8
pTHF/PolyBd***	6/4
ZF [MPa]*	22,4
Mod.-E (0,05-0,25%) [MPa]*	781
ZSF [MPa]*	22,6
I-Peel@RT* [N/mm]	30,1
I-Peel@RT* [N/mm]	40,5
I-Peel@-30°C* [N/mm]	4,1
*Endurecimiento: 4 h a la TA + 30 min a 85°C **Endurecimiento: 7 d a la TA ***Relación ponderal	

Ejemplos 8 hasta 12

- 20 El procedimiento según los Ejemplos 1 hasta 6 se repitió excepto que se emplearon PolyTHF® 2000, Krasol®LBH-P 2000 y PolyBd®R45V en las relaciones ponderales indicadas seguidamente en la Tabla 5, a fin de formar los Toughener 9 a 13. El pegamento obtenido se ensayó del mismo modo que en los Ejemplos 1 hasta 6. Los resultados se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Toughener	9	10	11	12	13
pTHF/Krasol/PolyBd***	60/0/40	60/40/0	60/40/10	50/25/25	50/40/10
Viscosidad [Pa.s], 25°C	593	428	316	338	316
ZF [MPa]*	22,4	23,3	26,0	24,0	26,0
Mod.-E (0,05-0,25%) [MPa]*	860	1440	1455	1181	1455
ZSF [MPa]*	22,6	28,2	27,3	23,3	27,7
BD [%]	13	10	4	4	4
I-Peel@RT* [N/mm]	30,1	39,3	31,7	24,9	31,7
I-Peel@RT* [N/mm]	40,5	43,0	35,6	22,3	35,6
I-Peel@-30°C* [N/mm]	4,1	8,5	20,4	15,6	20,4
*Endurecimiento: 4 h a la TA+ 30 min a 85°C					
**Endurecimiento: 7 d a la TA					
***Relación ponderal					

5 En la Tabla 5 se puede observar que en el caso de la utilización de un modificador de la resistencia a los golpes, que solamente contiene PolyTHF y Krasol (Ej. 9) en comparación con un PolyTHF/PolyBd (Ej. 8) aumentan el rendimiento frente al choque (IP-Peel) y el módulo E, mientras que disminuye la viscosidad. Una mezcla de de Krasol y PolyBd (Ej. 10) pone de manifiesto, adicionalmente a una disminución mayor en la viscosidad, también todavía el aumento positivo del valor de IP a -30 °C.

10 La Tabla 5 pone de manifiesto además el efecto positivo de la adición de 10 % de PolyBd a un PolyTHF/Krasol modificador de la resistencia a los golpes (Ej. 12). En el caso de la adición de 25 % de PolyBd (Ej. 11) disminuyen tanto el rendimiento frente al choque como también el módulo E y la viscosidad aumenta algo.

Ejemplos 13 y 14

15 Se produjeron agentes modificadores de la resistencia a los golpes como en los Ejemplos 1 hasta 6, excepto que como polioli se empleó una mezcla de PolyTHF® 2000 y PolyBd R45V (Ejemplo 13) o respectivamente de PolyTHF® 2000 y Krasol LBH P3000 (Ejemplo 14). Con los agentes modificadores de la resistencia a los golpes obtenidos se produjeron usuales pegamentos epoxídicos de 1K y se determinaron los valores de I-Peel para diferentes temperaturas, que se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6

	Ej. 13	Ej. 14
	PolyBd	Krasol
I-Peel [N/mm] a		
la TA	47,0	40,7
0°C	44,3	37,6
-15°C	41,4	35,1
-30°C	38,3	30,1
-40°C	33,0	21,4
-50°C	21,8	14,1

20 En la Tabla 6 se pone de manifiesto que en un pegamento de 1-K el Krasol (Ej. 14) tiene un efecto negativo sobre el rendimiento frente al choque en comparación con un modificador de la resistencia a los golpes PolyTHF/PolyBd puro (Ej. 13), mientras que en la Tabla 5 en un pegamento de 2-K ocurre exactamente lo contrario y el Krasol (Ej. 9) tiene un efecto positivo en comparación con el modificador de la resistencia a los golpes PolyTHF/PolyBd (Ej. 8). La mezcla (Ej. 10) pone de manifiesto repercusiones positivas sobre todo a la TA.

25 Ejemplo de preparación 1: Prepolímero terminado en NCO 1

700,00 g de PolyTHF 2000 (índice de OH 57,0 mg/g de KOH), 700,00 g de Poly BD R45V (índice de OH 43,7 mg/g de KOH) y 7,00 g de BHT como estabilizador se secaron durante 1 hora bajo vacío a 90 °C. A continuación se añadieron 280,54 g de IPDI y 0,215 g de dilaurato de dibutilestaño (DBTL). La reacción se llevó a cabo durante 2 h bajo vacío a 90 °C: Contenido medido de NCO libre: 3,031 % (Contenido teórico de NCO: 3,090 %).

5 **Ejemplo de preparación 2: Prepolímero terminado en NCO 2**

350,00 g de PolyTHF 2000 (índice de OH 55,9 mg/g de KOH), 350,00 g de Poly BD R45V (índice de OH 46 mg/g de KOH) y 3,5 g de BHT como estabilizador se secaron durante 1 hora bajo vacío a 90 °C. A continuación se añadieron 111,15 g de IPDI y 0,108 g de DBTL. La reacción se llevó a cabo durante 2 h bajo vacío a 90 °C: Contenido medido de NCO libre: 3,237 % (Contenido teórico de NCO: 3,119%).

10 **Ejemplo 15**

La Epikote[®] 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 1 preparado en el Ejemplo de preparación 1 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 428,565 g de la Epikote[®] 828LVEL secada. A continuación se añadieron 1,071 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (0,25 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 2 horas en vacío a 110°C.

Ejemplo 16

La Epikote[®] 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 1 preparado en el Ejemplo de preparación 1 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 428,565 g de la Epikote[®] 828LVEL secada. A continuación se añadieron 2,142 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (0,5 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 2 horas en vacío a 110°C.

Ejemplo 17

La Epikote[®] 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 1 preparado en el Ejemplo de preparación 1 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 428,565 g de la Epikote[®] 828LVEL secada. A continuación se añadieron 3,214 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (0,75 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 2 horas en vacío a 110°C.

Ejemplo 18

La Epikote[®] 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 1 preparado en el Ejemplo de preparación 1 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 428,565 g de la Epikote[®] 828LVEL secada. A continuación se añadieron 6,428 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (1,5 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,111 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 2 horas en vacío a 110°C.

35 **Ejemplo 19**

La Epikote[®] 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 2 preparado en el Ejemplo de preparación 2 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 513,565 g de la Epikote[®] 828LVEL secada. A continuación se añadieron 15,407 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (3,0 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,130 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 3 horas en vacío a 110°C.

Ejemplo 20

La Epikote® 828LVEL se secó durante 2 horas a 90 °C bajo vacío. 120 g del prepolímero terminado en NCO 2 preparado en el Ejemplo de preparación 2 se dispusieron previamente en un recipiente. Para esto se añadieron 513,565 g de la Epikote® 828LVEL secada. A continuación se añadieron 26,678 g de anhídrido de ácido 4-metil-ftálico (5,0 % en peso referido a la resina epoxídica) y luego se mezcló brevemente. La mezcla se reunió con 0,132 g de DBTL y se hizo reaccionar durante 3 horas en vacío a 110°C.

Determinación del contenido de isocianato:

El contenido de isocianato se determinó en % en peso mediante una retrovaloración con di-n-butilamina empleada en exceso y ácido clorhídrico 0,1 M. Todas las determinaciones se llevaron a cabo semimanualmente en un aparato valorador Mettler-Toledo Titrator del tipo T70 con determinación potenciométrica automática del punto final. Para esto se disolvieron en cada caso 600-800 mg de la muestra a determinar, mediando calentamiento, en una mezcla de 10 ml de isopropanol y 40 ml de xileno y a continuación se hicieron reaccionar con una solución de dibutilamina en xileno. La di-n-butilamina en exceso se valoró con ácido clorhídrico 0,1 M y a partir de esto se calculó el contenido de isocianato. La determinación se efectuó 3 horas o respectivamente 1 día después de la producción.

15 Determinación de la viscosidad:

Las mediciones de la viscosidad se efectuaron en rotación en un Rheometer del tipo MCR 101 del fabricante Anton Paar mediando utilización de una geometría de placa-placa con los siguientes parámetros: rotación 50 s⁻¹, rendija 0,2 mm, distancia entre placa y placa 25 mm.

20 En la Tabla 7 se recopilan los resultados para los Ejemplos 15 hasta 20.

Tabla 7

	Adición de MPA (% en peso)	NCO (3 h)	NCO (1 d)	Viscosidad (1 d), 25/50°C, [Pa*s]
Ej. 15	0,25	0,17	0,15	139/25
Ej. 16	0,50	0,31	0,27	54/6
Ej. 17	0,75	0,35	0,29	51/5
Ej. 18	1,50	0,42	0,31	51/5
Ej. 19	3,00	1,02	0,48	71/13
Ej. 20	5,00	0,78	0,25	287/50

Ejemplos 21 hasta 24

25 En los Ejemplos 21 hasta 24, de modo similar a como en los Ejemplos 15 a 20 se bloqueó un prepolímero terminado en isocianato con un compuesto epoxídico, empleándose D.E.R.® 331 en lugar de Epikote® 828LVEL como compuesto epoxídico. En la Tabla 8 se recopilan los resultados para los Ejemplos 21 hasta 24.

Tabla 8

	Adición de MPA (% en peso)	NCO (3 h)	NCO (1 d)	Viscosidad (1 d) 25/50°C [Pa*s]
Ej. 21	0,25%	0,12%	0,08%	151/27
Ej. 22	0,50%	0,29%	0,23%	137/16
Ej. 23	0,75%	0,26%	0,21%	137/16
Ej. 24	1,50%	0,31%	0,30%	99/12

Ejemplo 25**Producción de un pegamento de 2K**

5 El siguiente Ejemplo debe explicar con más detalle la utilización de un modificador de la resistencia a los golpes conforme al invento, pero no restringir de ninguna de las maneras el alcance del invento. Las materias primas utilizadas para ello se indican en la Tabla 9.

Tabla 9

Materias primas utilizadas	Suministrador
D.E.R. [®] 331	Dow
Araldite [®] DY 91158	Huntsman
Omyacarb [®] 5GU	Omya
Aerosil [®] R202	Evonik
Resina epoxídica pasta colorante azul	Lehmann
Ancamine [®] 1922A	Air Products
Ancamine [®] K54	Air Products

10 Para la producción del componente A, 163,2 g del agente modificador de la resistencia a los golpes del Ejemplo 23 se agitaron con 109,8 g de la resina epoxídica D.E.R.[®] 331, 6,0 g del mediador de adhesión Araldite[®] DY91158, 0,6 g de resina epoxídica pasta colorante azul, 9,0 g de Omyacarb[®] 5GU y 12 g de Aerosil[®] R202 en un mezclador planetario a 60 °C bajo vacío para dar una pasta homogénea. El componente B líquido se preparó a la temperatura ambiente mediante mezclado de 285 g de Ancamine[®] 1922A y 15 g de Ancamine[®] K 54 en un mezclador planetario.

15 A partir de ambos componentes se obtuvieron 40,0 g del pegamento terminado mediante mezclado durante dos minutos de 32,37 g del componente A y 7,67 g del componente B en un Speedmixer[®] de la entidad Hauschild del tipo 600DAV FVZ a 2.350 rpm. La relación de mezclado de 4,22 (componente A) a 1 (componente B) se estableció en el presente caso tal como en la Tabla 10 mediante el equivalente 1:1 de la masa equivalente de NH a la masa equivalente de epóxido.

Tabla 10

Componente A	Proporción [%]
D.E.R. [®] 331	36,59
Modificador de la resistencia a los golpes del Ejemplo 15	54,41
Araldite [®] DY 91158	2,00
Omyacarb [®] 5GU	3,00
Aerosil [®] R202	4,00
Pasta colorante azul	0,20
Masa equivalente de epóxido	245,30
B-Componente	Proporción [%]
Ancamine [®] 1922A	95,00
Ancamine [®] K54	5,00
Masa equivalente de NH	58,20

25 Inmediatamente después de mezclar la formulación de pegamento se produjo tal como precedentemente se describe el cuerpo de probeta para determinar la resistencia a la tracción, la resistencia a la cizalladura por tracción así como la resistencia a la peladura por golpes. Después de haber endurecido el cuerpo de probeta después de los tres regímenes de endurecimiento 4 h a la temperatura ambiente + 30 min a 60°C, 1 d a la temperatura ambiente y 7 d a la temperatura ambiente se determinaron en este caso los valores indicados en la Tabla 11.

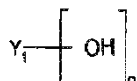
Tabla 11

Endurecimiento		
4 h a la TA + 30 min 60°C	ZF [MPa]	26,34
	BE ¹ a la TA[MPa]	14,63
1 d a la TA	ZSF [MPa]	25,41
	BE ¹ a la TA[J]	14,46
7 d a la TA	ZF [MPa]	22,1
	ZSF [MPa]	27,88
	BE ¹ a la TA[J]	14,15
	BE ¹ 0°C [J]	14,51
	BE ¹ -30°C [J]	4,14

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, que comprende la reacción de

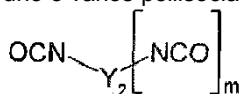
a) dos o más polioles de la Fórmula (I)



(I)

en la que Y_1 representa un radical de valencia n de un polímero reactivo después de la eliminación de grupos hidroxilo situados en los extremos; y n es = 2, 3 o 4; preferiblemente 2 o 3,

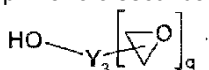
b) uno o varios poliisocianatos de la Fórmula (II)



(II)

en la que Y_2 representa un radical divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato, o representa un radical trivalente de trímeros o biuretes de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato; y m es = 1 o 2; y

c) por lo menos una resina epoxídica, que comprende un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario de la Fórmula (III)



(III)

en la que Y_3 representa un radical de un epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario después de la eliminación de los grupos epóxido y del grupo hidroxilo primario o secundario; y q es = 1, 2 o 3,

comprendiendo los polioles de la Fórmula (I) a1) por lo menos un poliéterpoliol y a2) por lo menos un caucho terminado en OH, estando situada la relación ponderal del poliéterpoliol al caucho terminado en OH en el intervalo de 7:3 a 2:8.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el caucho terminado en OH a2) se selecciona entre por lo menos uno del conjunto que se compone de polibutadienos terminados en hidroxilo y los polioles basados en el aceite de ricino, empleándose preferiblemente dos cauchos terminados en OH.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que el caucho terminado en OH a2) tiene una funcionalidad de OH en el intervalo de 1,7 a 2,8, siendo preferida una funcionalidad de OH menor o igual que 2 para un pegamento de resina epoxídica de 2K y de 2,4 a 2,8 para un pegamento de resina epoxídica de 1K.

4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el poliéterpoliol a1) es un producto de polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o tetrahidrofurano o sus mezclas, siendo preferido un politetrahidrofurano o un poli(óxido de propileno).

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el poliéterpoliol a1) tiene una media ponderada de peso molecular en el intervalo de 1.000 a 3.000 g/mol.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en una reacción sin aislamiento de los productos intermedios o en una reacción de dos etapas, haciéndose reaccionar, en el caso de la reacción de dos etapas, en la primera etapa los dos o más polioles de la Fórmula (I) con el por lo menos un poliisocianato de la Fórmula (II), con el fin de obtener un prepolímero terminado en isocianato, y en la segunda etapa el prepolímero terminado en isocianato con la resina epoxídica, que comprende un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario de la Fórmula (III), con el fin de obtener el agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que la resina epoxídica c) es o comprende un producto de reacción de por lo menos un epóxido y por lo menos un diol, triol o poliol de mayor valencia o un producto de reacción de una resina epoxídica y por lo menos un monofenol.

5 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la resina epoxídica c) se selecciona entre un producto de bisfenol A-diglicidil-éter, un producto de bisfenol F-diglicidil-éter o un producto de bisfenol A/F-diglicidil-éter.

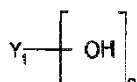
10 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que los grupos isocianato de un prepolímero terminado en isocianato formado son bloqueados parcial o completamente mediante la reacción con el compuesto epoxídico (III).

15 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que una mezcla del caucho terminado en hidroxilo y una resina epoxídica líquida preparada a partir de bisfenol A y epiclorhidrina en una relación ponderal de 40 a 60 tiene un valor de Haze medido según la norma ASTM D1003-11^{e1} situado en el intervalo de 50 a 100 y/o una mezcla de un poliéterpoliol y una resina epoxídica líquida preparada a partir de bisfenol A y epiclorhidrina en una relación ponderal de 40 a 60 tiene un valor de Haze medido según la norma ASTM D1003-11^{e1} situado en el intervalo de 0 a 5.

20 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que una mezcla del agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido preparado y una resina epoxídica líquida preparada a partir de bisfenol A y epiclorhidrina en una relación ponderal de 20 a 80 tiene un valor de Haze medido según la norma ASTM D1003-11^{e1} situado en el intervalo de 20 a 100.

25 12. Un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido, que comprende el producto de reacción de

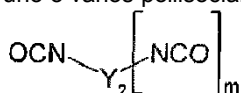
a) dos o más polioles de la Fórmula (I)



(I)

30 en la que Y₁ representa un radical de valencia n de un polímero reactivo después de la eliminación de grupos hidroxilo situados en los extremos; y n es = 2, 3 o 4; preferiblemente 2 o 3,

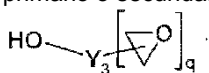
b) uno o varios poliisocianatos de la Fórmula (II)



(II)

35 en la que Y₂ representa un radical divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato, o representa un radical trivalente de trímeros o biuret de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos después de la eliminación de los grupos isocianato; y m es = 1 o 2; y

40 c) por lo menos una resina epoxídica, que comprende un compuesto epoxídico que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario de la Fórmula (III)



(III)

en la que Y₃ representa un radical de un epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario después de la eliminación de los grupos epóxido y del grupo hidroxilo primario o secundario; y q es = 1, 2 o 3,

45 comprendiendo los polioles de la Fórmula (I) a1) por lo menos un poliéterpoliol y a2) por lo menos un caucho terminado en OH, estando situada la relación ponderal del poliéterpoliol al caucho terminado en OH en el intervalo de 7:3 a 2:8.

50 13. Un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido según la reivindicación 12, obtenible de acuerdo con un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Utilización de un agente modificador de la resistencia a los golpes según la reivindicación 12 o la reivindicación 13 en una composición de resina epoxídica de un sólo componente o de dos componentes, preferiblemente en un pegamento de resina epoxídica de un sólo componente o de dos componentes, para aumentar la resistencia a los golpes de la matriz de resina epoxídica endurecida.

5
15. Una composición de resina epoxídica de 1K o 2K, que comprende por lo menos un agente modificador de la resistencia a los golpes terminado en grupos epóxido según la reivindicación 12 o la reivindicación 13.