

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 851**

51 Int. Cl.:

C09J 9/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08G 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/EP2012/068031**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13037930**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12759130 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2756031**

54 Título: **Material con memoria de forma a base de un pegamento estructural**

30 Prioridad:

14.09.2011 EP 11181294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**XU-RABL, RUI;
GÖSSI, MATTHIAS y
FINTER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 661 851 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

Material con memoria de forma a base de un pegamento estructural

Campo técnico

5 La invención se sitúa en el campo de composiciones que comprenden pegamentos estructurales endurecibles, que están configurados como los denominados materiales con memoria de forma. La invención se refiere además a un elemento de refuerzo para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales, como se emplean, a modo de ejemplo, en carrocerías de automóviles y similares.

Estado de la técnica

10 En construcciones de cualquier tipo se emplean frecuentemente componentes estructurales huecos. Este modo de construcción permite mantener reducido el peso de la construcción y el gasto en materiales, aunque en este modo de construcción también se pierden frecuentemente estabilidad y resistencia. En base a la mayor superficie del componente hueco, las cavidades ofrecen además una mayor superficie de ataque para corrosión, si penetra humedad o suciedad en la misma. Del mismo modo, los ruidos que son ocasionados, a modo de ejemplo, por el viento o por vibraciones, se pueden transmitir a o a lo largo de las cavidades. Debido a la forma y/o a la medida estrecha de tales cavidades, frecuentemente es complicado reforzar, hermetizar éstas de manera eficiente, o reducir la transmisión de ruidos.

15 En especial para mejorar las propiedades mecánicas de componentes estructurales huecos, generalmente es habitual emplear o incorporar elementos de refuerzo locales en los componentes. Tales elementos de refuerzo están constituidos típicamente por metales o materiales sintéticos, o por combinaciones de estos materiales. En puntos de difícil acceso, que se deben reforzar o hermetizar, a modo de ejemplo, apenas tras el montaje del componente, también se emplean frecuentemente espumas estructurales. Este es el caso, por ejemplo, en la producción de estructuras de vehículos, o bien carrocerías. La ventaja de las espumas estructurales consiste en que se pueden montar en una cavidad en estado expandido y, posteriormente, se pueden espumar sobre todo mediante aumento de temperatura. A modo de ejemplo, la pared interna de la cavidad se puede revestir completamente tras el montaje del elemento de refuerzo por medio de esmaltado por inmersión catódico (KTL), y reforzar apenas después mediante espumado del pegamento estructural. En este caso, el espumado se efectúa típicamente durante el endurecimiento de la capa de KTL en el horno. El inconveniente de tales elementos de refuerzo consiste en que las propiedades mecánicas del pegamento estructural se reducen con el proceso de espumado.

20 Un elemento de refuerzo para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales con propiedades mecánicas es conocido, a modo de ejemplo, por el documento EP 2 019 027 A1. El elemento de refuerzo dado a conocer en éste está constituido por un material espumable, y presenta en sus lados externos, al menos parcialmente, un material fibroso que está provisto de una composición de pegamento endurecible.

Descripción de la invención

35 Por lo tanto, la tarea de la presente invención es poner a disposición un elemento de refuerzo que supere los inconvenientes del estado de la técnica y permita, a modo de ejemplo, cerrar una ranura entre cavidad y elemento de refuerzo, sin que en este caso se reduzcan las propiedades mecánicas del pegamento estructural.

Sorprendentemente se descubrió que esta tarea se puede solucionar con composiciones según la reivindicación 1.

40 Se descubrió que, con las composiciones según la invención, se pueden realizar materiales con memoria de forma que modifican su forma en especial mediante la influencia de la temperatura y, por consiguiente, se expanden en una dirección deseada, sin que en este caso se asocie un aumento de volumen, a modo de ejemplo debido a un proceso de espumado.

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

Breve descripción de los dibujos

45 Por medio de los dibujos se explican más detalladamente los ejemplos de realización de la invención. Elementos iguales en las diferentes figuras están provistos de los mismos signos de referencia. Naturalmente, la invención no está limitada a los ejemplos de realización mostrados y descritos.

Muestran:

- La Figura 1 una representación esquemática de la producción de un cuerpo moldeado, o bien de una composición en su forma temporal;
- La figura 2 una representación esquemática de un elemento de refuerzo;
- 5 La figura 3 una representación esquemática de la variación de forma y del endurecimiento de la composición;
- La figura 4 una representación esquemática del refuerzo de una cavidad de un componente estructural;
- La figura 5 una representación esquemática de un elemento de refuerzo en una cavidad de un componente estructural;
- La figura 6 una representación esquemática de un componente estructural reforzado.
- 10 En las figuras se muestran solo elementos esenciales para la comprensión inmediata de la invención.

Vías para la realización de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material con memoria de forma, que comprende una composición que contiene

- al menos un pegamento estructural endurecible; así como
- 15 - al menos un elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional.

En este caso, el elastómero reticulado químicamente se presenta como retículo polimérico penetrante en el pegamento estructural. En el presente documento, los nombres de sustancias que comienzan con "poli", como polioli o poliisocianato, designan sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que se presentan en su nombre por molécula. En el presente documento, el concepto "polímero" comprende por una parte un colectivo de macromoléculas homogéneas desde el punto de vista químico, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otra parte, el concepto comprende también derivados de tal colectivo de macromoléculas a partir de polirreacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneas desde el punto de vista químico o no homogéneas desde el punto de vista químico. Además, el concepto comprende también los denominados prepolímeros, es decir, aductos previos oligoméricos reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la construcción de macromoléculas. El concepto "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros que se obtienen según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Éste incluye también aquellos polímeros que están casi o completamente exentos de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas. En el presente documento, los términos "silano", o bien "organosilano", designan compuestos que presentan, por una parte, al menos un grupo, habitualmente dos o tres grupos alcoxi o grupos aciloxi unidos directamente al átomo de silicio a través de enlaces Si-O, y, por otra parte, al menos un resto orgánico unido directamente al átomo de silicio a través de un enlace Si-C. Tales silanos son conocidos por el especialista también como organoalcoxisilanos, o bien organoaciloxisilanos. Correspondientemente, el concepto "grupo silano" designa el grupo que contiene silicio unido al resto orgánico del silano, unido a través de enlace Si-C. Los silanos, o bien sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizarse en el caso de contacto con humedad. En este caso se forman organosilanos, es decir, compuestos orgánicos de silicio que contienen uno o varios grupos silanol (grupos Si-OH) y, mediante reacciones de condensación subsiguientes, organosiloxanos, es decir, compuestos orgánicos de silicio que contienen uno o varios grupos siloxano (grupos Si-O-Si). El concepto "silanofuncional" designa compuestos que presentan grupos silano. Por consiguiente, los "polímeros silanofuncionales" son polímeros que presentan al menos un grupo silano.

Se denominan "aminosilanos", o bien "mercaptosilanos", organosilanos cuyo resto orgánico presenta un grupo amino, o bien un grupo mercapto. Se denominan "aminosilanos primarios" aminosilanos que presentan un grupo amino primario, es decir, un grupo NH₂, que está unido a un resto orgánico. Se denominan "aminosilanos secundarios" aminosilanos que presentan un grupo amino secundario, es decir, un grupo NH, que está unido a dos restos orgánicos.

En el presente documento, se entiende siempre por “peso molecular” la media de peso molecular M_n (media numérica).

5 En el presente documento, el término “retículo polimérico penetrante” se emplea en ajuste a la definición de un “retículo polimérico semi-interpenetrante” (semi-interpenetrating polymer network (SIPN)) según IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª edición (1997). Por consiguiente, el SIPN comprende al menos un retículo, así como al menos un polímero lineal o ramificado, penetrando este polímero el retículo al menos parcialmente. En la composición según la invención, el elastómero forma el retículo, el polímero es componente del pegamento estructural endurecible.

10 En el presente documento, se entiende por “elastómero reticulado químicamente” un elastómero que está reticulado a través de enlaces químicos covalentes. En contrapartida, la reticulación de un elastómero termoplástico se basa en interacciones físicas. Un elastómero reticulado químicamente se diferencia de un elastómero termoplástico en que se hincha, pero no se disuelve en un disolvente apropiado. Por el contrario, un elastómero termoplástico se disuelve completamente en un disolvente apropiado.

15 La presencia de un elastómero reticulado químicamente se puede determinar, a modo de ejemplo, en ajuste a la norma ASTM D 2765.

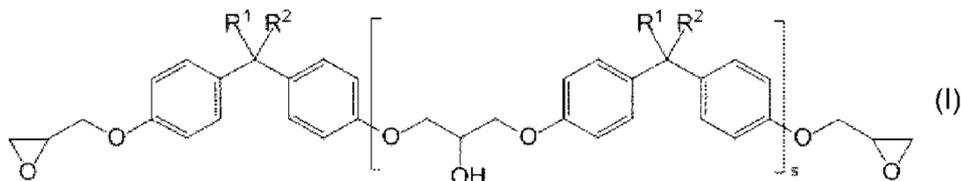
20 En el presente documento, se entiende por temperatura de transición vítrea T_g de una composición la temperatura de transición vítrea del pegamento estructural endurecible, es decir, en especial de la resina epoxi A, o la temperatura de transición vítrea del elastómero reticulado químicamente, según cual de las dos sea más elevada. En formas de realización con un pegamento estructural endurecible a base de una resina epoxi sólida, la temperatura de transición vítrea T_g de la composición se refiere generalmente a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina epoxi sólida. En formas de realización con pegamento estructural endurecible a base de una resina epoxi líquida, la temperatura de transición vítrea T_g de la composición se refiere generalmente a la temperatura de transición vítrea T_g del elastómero reticulado químicamente. La temperatura de transición vítrea T_g , así como los puntos de fusión, se miden típicamente por medio de DSC (Differential Scanning Calorimetry), efectuándose las medidas con un aparato Mettler Toledo 822e a una velocidad de calefacción de 10°C/min hasta 180°C en muestras de 5 mg. Los valores de medida se determinan con ayuda del software DSC a partir de la curva de DSC medida.

30 La composición según la invención, que representa un “material con memoria de forma” (“shape memory material”), se puede llevar a una forma determinada (“forma original”), y presenta una consistencia sólida tras esta conformación, es decir, la composición se presenta a una temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g . En esta forma, el elastómero reticulado químicamente, que se presenta en especial como retículo polimérico penetrante en el pegamento estructural, se presenta sensiblemente destensado. En caso necesario, la composición se calienta entonces a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea T_g , y se lleva a una forma arbitraria (“forma temporal”). En esta forma temporal, el elastómero reticulado químicamente se presenta en una forma tensada. La composición se mantiene en esta forma temporal, y la temperatura de la composición se reduce de nuevo por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g , mediante lo cual la composición solidifica en la forma temporal. En esta forma temporal, la composición es estable al almacenaje y se puede someter a una elaboración, a modo de ejemplo punzonado o corte. Si la composición, en un momento ulterior, se calienta de nuevo a una temperatura que se sitúa por encima de su temperatura de transición vítrea T_g , el elastómero vuelve a su forma destensada y, por consiguiente, deforma la composición total en su forma original. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material con memoria de forma según la reivindicación 1. En el caso de la composición según la invención se trata especialmente de un material con memoria de forma que es sólido a temperatura ambiente (23°C), lo que permite un manejo óptimo del material en su forma original y en su forma temporal. Para que la composición según la invención sea sólida a temperatura ambiente, ésta presentará una temperatura de transición vítrea T_g que se sitúa por encima de la temperatura ambiente. Por lo demás, la composición según la invención, después de llevarse a su forma temporal, no podía mantener en esta forma, a temperatura ambiente, al elastómero tensado en esta forma temporal. Preferentemente, la composición según la invención presenta una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 23°C a 95°C, en especial de 30°C a 80°C, preferentemente de 35°C a 75°C. Además, preferentemente, la superficie de la composición según la invención no es pegajosa a temperatura ambiente, lo que facilita su manejo. En el caso del pegamento estructural endurecible se trata en especial de un pegamento estructural termoendurecible, que presenta una temperatura de endurecimiento en el intervalo de 120°C a 220°C, en especial de 160°C a 200°C. Si en el caso del pegamento estructural endurecible se trata de un pegamento estructural termoendurecible, en la elaboración de la composición, en la que se lleva a ésta a su forma temporal, se debe procurar que la composición no se caliente en tal medida que se inicie el proceso de endurecimiento.

55 En la mayor parte de los casos, el pegamento estructural endurecible es preferentemente una composición de resina epoxi que comprende al menos una resina epoxi A y al menos un endurecedor B para resinas epoxi, que se activa mediante temperatura elevada.

En este caso se trata en especial de una composición de resina epoxi de un componente. La resina epoxi A presenta en promedio más de un grupo epóxido por molécula, y es especialmente una resina epoxi sólida o una mezcla de una resina epoxi sólida con una resina epoxi líquida. El concepto "resina epoxi sólida" es perfectamente conocido por el especialista en epóxidos, y se emplea en contraposición a "resina epoxi líquida" la temperatura de transición vítrea T_g de resinas sólidas se sitúa por encima de la temperatura ambiente.

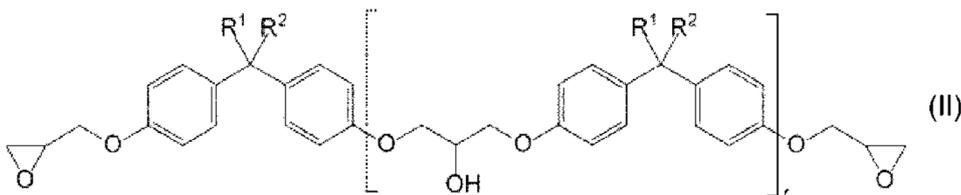
Las resinas epoxi sólidas preferentes presentan la fórmula (I).



En este caso, los sustituyentes R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan H o CH_3 . Además, el índice s representa un valor de ≥ 1 , en especial de $\geq 1,5$, preferentemente de 2 a 12. Las resinas epoxi sólidas preferentes presentan una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de $23^\circ C$ a $95^\circ C$, en especial de $30^\circ C$ a $80^\circ C$, preferentemente de $35^\circ C$ a $75^\circ C$.

Tales resinas epoxi sólidas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, en Dow Chemical Company, USA, en Huntsman International LLC, USA, o en Hexion Specialty Chemicals Inc, USA.

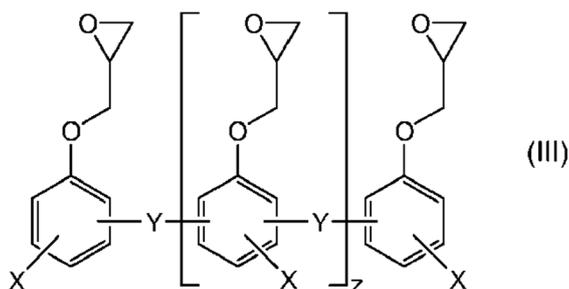
Las resinas epoxi líquidas preferentes, que se pueden emplear en especial junto con una resina epoxi sólida, presentan la fórmula (II).



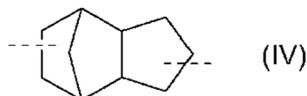
En este caso, los sustituyentes R^1 y R^2 representan, nuevamente de modo independiente entre sí, H o CH_3 . Además, el índice r representa un valor de 0 a 1. Preferentemente, r representa un valor de ≤ 0.2 . Por consiguiente, se trata preferentemente de diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA), de bisfenol-F, así como de bisfenol-A/F. La denominación "A/F" se refiere a una mezcla de acetona con formaldehído, que se emplea como educto en su obtención. Tales resinas líquidas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 de Huntsman International LLC, USA, o D.E.R.® 331 o D.E.R.® 330 de Dow Chemical Company, USA, o bajo los nombres comerciales Epikote® 828 o Epikote® 862 de Hexion Specialty Chemicals Inc, USA.

Según forma de realización, en el caso de la resina epoxi, que se emplea como uno de los compuestos de partida en el pegamento estructural endurecible, se puede tratar también de una resina epoxi líquida.

Otras resinas epoxi apropiadas son las denominadas novolacas. Éstas presentan en especial la siguiente fórmula (III).



En este caso, el resto X representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. El resto Y representa $-CH_2-$ o un resto de la fórmula (IV).



5 Además, el índice z representa un valor de 0 a 7, en especial un valor de ≥ 3 .

En este caso se trata en especial de novolacas fenólicas o cresólicas (Y representa $-CH_2-$). Tales resinas epoxi se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre comercial EPN o ECN, así como Tactix® 556 de Huntsman International, LLC, USA, o bajo la serie de productos D.E.N.™ de Dow Chemical Company, USA.

10 La resina epoxi A representa preferentemente una resina epoxi sólida de la fórmula (I). En una forma de realización igualmente preferente, la composición de resina epoxi termoendurecible contiene al menos tanto una resina epoxi sólida de la fórmula (I), como también al menos una resina epoxi líquida de la fórmula (II).

La proporción de resina epoxi A asciende preferentemente a un 2 hasta un 90 % en peso, en especial a un 5 hasta un 70 % en peso, preferentemente a un 10 hasta un 60 % en peso, referido al peso total del pegamento estructural endurecible.

15 El endurecedor B para resinas epoxi se activa mediante temperatura elevada. En el caso del endurecedor B se trata preferentemente de un endurecedor seleccionado a partir del grupo constituido por diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados; ureas sustituidas, en especial 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurona), o fenildimetilureas, en especial p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona), así como imidazoles y complejos de amina. Es especialmente
20 preferente como endurecedor B la diciandiamida, en especial en combinación con una urea sustituida. La ventaja de la combinación de diciandiamida con una urea sustituida consiste en el endurecimiento acelerado de la composición conseguido de este modo.

25 La proporción de endurecedor B asciende preferentemente a un 0,05 hasta un 8 % en peso, en especial a un 0,1 hasta un 6 % en peso, preferentemente a un 0,2 hasta un 5 % en peso, referido al peso total del pegamento estructural endurecible. En el presente documento, el concepto "endurecedor" incluye también catalizadores y compuestos de acción catalítica. En este caso, para el especialista es evidente que, con el empleo de un catalizador o de un compuesto de acción catalítica como endurecedor B, la proporción de endurecedor B en el pegamento estructural endurecible total se sitúa en la zona inferior del intervalo de valores indicado.

30 Adicionalmente, la composición de resina epoxi puede comprender al menos un modificador de tenacidad al impacto. En este documento se entiende por un "modificador de tenacidad al impacto" una adición de un polímero orgánico a una matriz de resina epoxi, que ocasiona un claro aumento de la tenacidad ya en cantidades reducidas, es decir, típicamente entre un 0,1 y un 20 % en peso, respecto al pegamento estructural endurecible, y, por consiguiente, puede recibir un esfuerzo por impacto o choque más elevado, antes de que la matriz se desgarre o se rompa.

35 Como modificadores de tenacidad al impacto son apropiados en especial cauchos líquidos reactivos a base de caucho de nitrilo, o derivados de polieterpoliol-poliuretanos, polímeros núcleo-cubierta y sistemas similares conocidos por el especialista. Los modificadores de tenacidad al impacto apropiados se describen como modificadores de tenacidad al impacto D en la solicitud de patente europea con el número de solicitud EP08168009.2, cuyo contenido se incluye en el presente documento mediante referencia.

40 El pegamento estructural endurecible puede contener otros componentes, como se emplean habitualmente en pegamentos estructurales endurecibles. En especial, el pegamento estructural endurecible contiene adicionalmente al menos una carga. En este caso se trata preferentemente de mica, talco, caolín, volastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molturado), dolomita, cuarzo, ácidos silícicos (pirógenos o precipitados), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, bolas huecas de cerámica, bolas huecas de vidrio, bolas huecas orgánicas, bolas de vidrio, pigmentos colorantes. Como carga se indican las formas tanto revestidas orgánicamente, como también las formas no revestidas, disponibles
45 comercialmente y conocidas por el especialista. Otro ejemplo son alumoxanos funcionalizados, como se describen, por ejemplo, en el documento US 6,322,890, y cuyo contenido se incluye en este documento mediante referencia. La

proporción de carga asciende ventajosamente a un 1 hasta un 60 % en peso, preferentemente a un 5 hasta un 50 % en peso, en especial a un 10 hasta un 35 % en peso, referido al peso del pegamento estructural endurecible total.

5 Como componentes ulteriores, el pegamento estructural endurecible también comprende en especial agentes tixotrópicos, como por ejemplo Aerosil o nanoarcillas, modificadores de tenacidad, diluyentes reactivos, así como otros componentes conocidos por el especialista. Típicamente, la composición según la invención no contiene ningún agente propulsor químico u otro agente que conduzca a un espumado de la composición.

En la mayor parte de los casos, en el caso del pegamento estructural endurecible se trata de una composición de resina epoxi de un componente, termoendurecible.

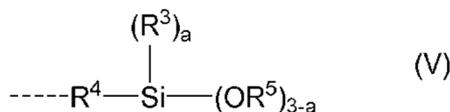
10 La proporción de pegamento estructural endurecible asciende preferentemente a un 50 hasta un 95 % en peso, en especial a un 65 hasta un 90 % en peso, preferentemente a un 70 hasta un 80 % en peso, referido a la composición total.

La composición según la invención presenta al menos un elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional. En este caso, el elastómero reticulado químicamente se presenta preferentemente como retículo polimérico penetrante.

15 El elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional se introduce en la composición mezclándose un polímero silanofuncional con el pegamento estructural endurecible y reticulándose después en la mezcla, de modo que se produce en especial un retículo polimérico penetrante en el pegamento estructural.

20 La proporción de elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional asciende preferentemente a un 5 hasta un 50 % en peso, en especial a un 10 hasta un 35 % en peso, preferentemente a un 20 hasta un 30 % en peso, referido a la composición total.

En este caso, como polímero silanofuncional es apropiado en especial un polímero silanofuncional P, que presenta típicamente grupos terminales de la fórmula (V).



25 En este caso, el resto R³ representa un resto hidrocarburo monovalente lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, en especial un grupo metilo o etilo. El resto R⁴ representa un resto hidrocarburo divalente lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, que presenta, en caso dado, fracciones cíclicas y/o aromáticas y, en caso dado, uno o varios heteroátomos, en especial uno o varios átomos de nitrógeno. En especial, R⁴ representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, preferentemente metileno o 1,3-propileno, de modo especialmente preferente 1,3-propileno. El resto R⁵ representa un resto acilo o un resto hidrocarburo monovalente lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de C, en especial un grupo metilo, etilo o isopropilo. El índice a representa un valor de 0 o 1 o 2, en especial un valor de 0.

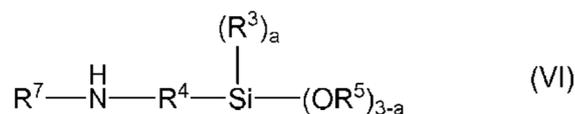
30

35 Dentro de un grupo silano de la fórmula (V), R³ y R⁵ representan, respectivamente de modo independiente entre sí, los restos descritos. De este modo, por ejemplo también son posibles compuestos con grupos terminales de la fórmula (V), que son grupos terminales etoxidimetoxisilano (R⁵ = metilo, R⁵ = metilo, R⁵ = etilo).

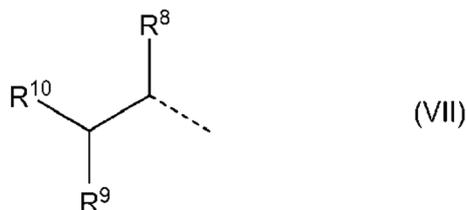
En una primera forma de realización, el polímero silanofuncional P es un polímero de poliuretano silanofuncional P1, que es obtenible mediante la reacción de un silano, que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano, que presenta grupos isocianato. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en una proporción estequiométrica de grupos reactivos frente a grupos isocianato respecto a los grupos isocianato de 1 : 1, o con un ligero exceso de grupos reactivos frente a grupos isocianato, de modo que el polímero de poliuretano silanofuncional P1 resultante está completamente exento de grupos isocianato. En la reacción de silano, que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano, que presenta grupos isocianato, el silano se puede emplear en principio, si bien no preferentemente, en proporción subestequiométrica, de modo que se obtiene un polímero silanofuncional, que presenta tanto grupos silano como también grupos isocianato. El silano, que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, es especialmente un mercaptosilano o un aminosilano, preferentemente un aminosilano. El aminosilano es preferentemente un aminosilano AS de la fórmula (VI),

40

45



5 habiéndose descrito ya anteriormente R^3 , R^4 , R^5 y a , y representando R^7 un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo monovalente lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de C, que presenta, en caso dado, fracciones cíclicas, o un resto de la fórmula (VII).



10 En este caso, los restos R^8 y R^9 , respectivamente de modo independiente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un resto del grupo constituido por $-\text{R}^{11}$, $-\text{COOR}^{11}$ y $-\text{CN}$. El resto R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un resto del grupo constituido por $-\text{CH}_2\text{COOR}^{11}$, $-\text{COOR}^{11}$, $-\text{CONHR}^{11}$, $-\text{CON}(\text{R}^{11})_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^{11})_2$, $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$ y $-\text{SO}_2\text{OR}^{11}$. El resto R^{11} representa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C que presenta, en caso dado, al menos un heteroátomo.

15 Son ejemplos de aminosilanos AS apropiados aminosilanos primarios, como 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano; aminosilanos secundarios, como N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano; los productos de la adición de tipo Michael de aminosilanos primarios, como acrilonitrilo, (met)acrilatos, amidas de ácido (met)acrílico, diésteres de ácido maleico y fumárico, diésteres de ácido citracónico y diésteres de ácido itacónico, a modo de ejemplo N-(3-trimetoxisililpropil)-aminosuccinato de dimetilo y dietilo; así como análogos de los citados aminosilanos con grupos etoxi o isopropoxi en lugar de los grupos metoxi en el silicio.
20 Como aminosilanos AS son especialmente apropiados aminosilanos secundarios, en especial aminosilanos AS, en los cuales R^7 en la fórmula (VI) es distinto de H. Son preferentes los aductos de tipo Michael, en especial N-(3-trimetoxisililpropil)-aminosuccinato de dietilo.

25 En el presente documento, el concepto "aceptor de Michael" describe compuestos que, debido a los dobles enlaces contenidos en éstos, activados mediante restos aceptores de electrones, son capaces de establecer reacciones de adición nucleófilas con grupos amino primarios de un modo análogo a la adición de Michael (adición hetero-Michael).

30 Como polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato para la obtención de un polímero de poliuretano silano funcional P1 son apropiados, a modo de ejemplo, polímeros que son obtenibles mediante la reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato, en especial un diisocianato. Esta transformación se puede efectuar haciéndose reaccionar el poliol y el poliisocianato con procedimientos habituales, a modo de ejemplo a temperaturas de 50°C hasta 100°C , en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores apropiados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del poliol. El exceso de poliisocianato se selecciona en especial de modo que en el polímero de poliuretano resultante, tras la reacción de todos los grupos hidroxilo, quede un contenido en grupos isocianato libres de un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 2,5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,2 a un 1 % en peso, referido al polímero total. En caso dado, el polímero de poliuretano se puede obtener bajo empleo concomitante de plastificantes, no conteniendo los plastificantes empleados ningún grupo reactivo frente a isocianatos. Son preferentes polímeros de poliuretano con el citado contenido en grupos isocianato libres, que se obtienen a partir de la reacción de diisocianatos con dioles de peso molecular elevado en una proporción NCO:OH de 1,5:1 bis 2,2:1.

40 Los polioles apropiados para la obtención del polímero de poliuretano son especialmente polieterpolioles, poliesterpolioles y polioles de policarbonato, así como mezclas de estos polioles.

45 Como polieterpolioles, también llamados polioxialquilenpolioles u oligoeteroles, son apropiados en especial aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos, en caso dado polimerizadas con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoniaco, o compuestos con varios

5 grupos OH o NH, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los
 10 citados compuestos. Se emplean tanto polioxiálquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioli (mEq/g)), obtenidas, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxiálquilenpolioles con un grado de insaturación más
 15 elevado, obtenidos, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos. Son especialmente apropiados polioxiétilenpolioles y polioxipropilenpolioles, en especial polioxiétilendiolos, polioxipropilendiolos, polioxiétilentrioles y polioxipropilentrioles. En especial son apropiados polioxiálquilenpolioles o polioxiálquilenpolioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g, y con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, así como polioxiétilendiolos, polioxiétilentrioles, polioxipropilendiolos y polioxipropilentrioles con un peso molecular de 400 a 20000 g/mol. Del mismo modo, son
 20 especialmente apropiados los denominados polioxipropilenpolioles terminados en óxido de etileno ("protegidos en posición terminal con EO", ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxipropilenpolioles puros, en especial polioxipropilendiolos y -trioles, con óxido de etileno una vez concluida la reacción de polipropoxilación, y de este modo presentan grupos hidroxilo primarios. En este caso son preferentes polioxipropilenpolioles y polioxiétilentrioles. Además son apropiados polibutadienpolioles terminados en hidroxilo, como por ejemplo aquellos que se producen mediante polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, o mediante oxidación de polibutadieno, así como sus productos de hidrogenación.

Además son apropiados poliéterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo, como los que se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Lupranol® de la firma Elastogran GmbH, Alemania.

25 Como poliésterpolioles son apropiados en especial poliésteres, que portan al menos dos grupos hidroxilo y se obtienen según procedimientos conocidos, en especial la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di- o polivalentes. En especial son apropiados poliésterpolioles que se obtienen a partir de alcoholes di- a trivalentes, como por ejemplo 1,2-
 30 etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos, o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, o mezclas
 35 de los ácidos citados anteriormente, así como poliésterpolioles de lactonas, como por ejemplo ϵ -caprolactona. Son especialmente apropiados poliésterdiores, en especial aquellos que se obtienen a partir de ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido graso dímero, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácido dicarboxílico, o a partir de lactonas, como por ejemplo ϵ -caprolactona, y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graso dímero y 1,4-ciclohexanodimetanol como alcohol divalente.
 40

Como polioles de policarbonato son apropiados en especial aquellos que son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes empleados para la síntesis de poliésterpolioles citados anteriormente con carbonatos de dialquilo, como carbonato de dimetilo, carbonatos de diarilo, como carbonato de difenilo o fogeno. Son especialmente apropiados dioles de policarbonato, en especial dioles de policarbonato amorfos.

45 Otros polioles apropiados son polioles de poli(met)acrilato.

Además son apropiados grasas y aceites polihidroxifuncionales, a modo de ejemplo grasas y aceites naturales, en especial aceite de ricino; o polioles obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales, denominados oleoquímicos, los epoxipoliésteres, o bien epoxipoliéteres, obtenidos, a modo de ejemplo, mediante
 50 epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura de anillo con ácidos carboxílicos, o bien alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados. Además son apropiados polioles que se obtienen a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, como alcoholólisis u ozonólisis, y subsiguiente enlace químico, a modo de ejemplo mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación obtenidos de este modo, o derivados de los mismos. Productos de degradación de grasas y aceites naturales apropiados son en especial ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos
 55 grasos, en especial el metiléster (FAME), que se pueden derivatizar, a modo de ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación, para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.

Son igualmente apropiados polioles de hidrocarburo, también llamados oligohidrocarbonoles, a modo de ejemplo copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales, como los que se producen, a modo de ejemplo, por la firma Kraton Polymers, USA, o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, como 1,3-butadieno, o mezclas de dienos y monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadienpolioles polihidroxifuncionales, a modo de ejemplo aquellos que se producen mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, y que también pueden estar hidrogenados. Además son apropiados copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados en polihidroxi, como se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes, y copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados en carboxilo, que se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre Hypro® CTBN von der Firma Emerald Performance Materials, LLC, USA.

Estos polioles citados presentan preferentemente un peso molecular medio de 250 a 30000 g/mol, en especial de 1000 a 30000 g/mol, y una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Polioles especialmente apropiados son poliesterpolioles y polieterpolioles, en especial polioxietilendiol, polioxipropilendiol y polioxipropilendiol, preferentemente polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxipropilendiol, polioxipropilendiol y polioxipropilendiol.

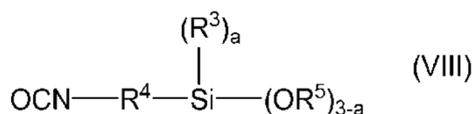
Adicionalmente a estos polioles citados, se pueden emplear concomitantemente pequeñas cantidades de alcoholes di- o polivalentes de bajo peso molecular, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes sacáricos, como xilita, sorbita o manita, azúcares, como sacarosa, otros alcoholes de valencia más elevada, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes citados anteriormente en la obtención del polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato terminales.

Para el ajuste de la funcionalidad OH de los polioles se pueden emplear concomitantemente alcoholes monovalentes (monooles), a modo de ejemplo butanol, 2-etilhexanol o un polioxialquilenmonool iniciado con alcohol.

Como poliisocianatos para la obtención del polímero de poliuretano se pueden emplear poliisocianatos comerciales, en especial diisocianatos. A modo de ejemplo, son diisocianatos apropiados diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'-difenilmetano y diisocianato de perhidro-4,4'-difenilmetano, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI), diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3-xilileno, diisocianato de m- y p-tetrametil-1,4-xilileno, bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftalina (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), oligómeros y polímeros de los poliisocianatos citados anteriormente, así como cualquier mezcla de los poliisocianatos citados anteriormente. Son poliisocianatos especialmente apropiados HDI, TMDI, IPDI, TDI, así como MDI, en especial IPDI.

A modo de ejemplo, los polímeros silanofuncionales P1 apropiados se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombre comerciales Polymer ST, a modo de ejemplo Polymer ST50, de la firma Hanse Chemie AG, Alemania, así como bajo el nombre comercial Desmoseal® de la firma Bayer MaterialScience AG, Alemania.

En una segunda forma de realización, el polímero silanofuncional P es un polímero de poliuretano silanofuncional P2, obtenible mediante la reacción de un isocianatosilano IS con un polímero, que presenta grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato, en especial grupos hidroxilo, grupos mercapto y/o grupos amino. Esta reacción se efectúa en proporción estequiométrica de los grupos isocianato respecto a los grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato de 1 : 1, o con un ligero exceso de grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato, a modo de ejemplo a temperaturas de 20°C a 100°C, en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores. Como isocianatosilano 15 son apropiados compuestos de la fórmula (VIII).



50

describiéndose R³, R⁵, R⁴ y a ya anteriormente. Son ejemplos de isocianatosilanos IS apropiados de la fórmula (VIII) isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometildimetoximetilsilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropildimetoximetilsilano, y sus análogos con grupos etoxi o isopropoxi en lugar de grupos metoxi en el silicio. El polímero presenta preferentemente grupos hidroxilo como grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato. Como polímeros que presentan grupos hidroxilo, por una parte son apropiados los polioles ya citados, en especial polioxialquilenpolioles de peso molecular elevado, preferentemente polioxipropilendiolos con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g, y con un peso molecular en el intervalo de 2000 a 30000 g/mol, en especial aquellos con un peso molecular en el intervalo de 4000 a 30000 g/mol. Por otra parte, también son apropiados polímeros de poliuretano que presentan grupos hidroxilo, en especial terminados en grupos hidroxilo, para la reacción con isocianatosilanos IS de la fórmula (VIII). Tales polímeros de poliuretano son obtenibles mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un polioli. Esta transformación se puede efectuar haciéndose reaccionar el polioli y el poliisocianato con procedimientos habituales, a modo de ejemplo a temperaturas de 50°C hasta 100°C, en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores apropiados, dosificándose el polioli de modo que sus grupos hidroxilo estén presentes en exceso estequiométrico en relación con los grupos isocianato del poliisocianato. Es preferente una proporción de grupos hidroxilo respecto a grupos isocianato de 1,3:1 a 4:1, en especial de 1,8:1 a 3:1. En caso dado, el polímero de poliuretano se puede obtener bajo empleo concomitante de plastificantes, no conteniendo los plastificantes empleados ningún grupo reactivo frente a isocianatos.

Para esta reacción son apropiados los mismos polioles y poliisocianatos que se mencionaron ya como apropiados para la obtención de un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, que se emplea para la obtención de un polímero de poliuretano silanofuncional P1. A modo de ejemplo, los polímeros silanofuncionales P2 apropiados se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales SPUR+® 1010LM, 1015LM y 1050MM de la firma Momentive Performance Materials Inc., USA, así como bajo el nombre comercial Geniosil® STP-E15, STP-10 y STP-E35 de la firma Wacker Chemie AG, Alemania.

En una tercera forma de realización, el polímero silanofuncional P es un polímero silanofuncional P3, que es obtenible mediante una reacción de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces terminales, a modo de ejemplo polímeros de poli(met)acrilato o polímeros de poliéter, en especial de polímeros de polioxialquileno terminados en alilo, descritos, a modo de ejemplo, en los documentos US 3,971,751 y US 6,207,766, cuyo contenido divulgativo total se incluye en el presente documento. A modo de ejemplo, los polímeros silanofuncionales P3 apropiados se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales MS Polymer™ S203H, S303H, S227, S810, MA903 y S943, Silyl™ SAX220, SAX350, SAX400 y SAX725, Silyl™ SAT350 y SAT400, así como XMAP™ SA100S y SA310S de la firma Kaneka Corp., Japan, así como bajo los nombres comerciales Excestar® S2410, S2420, S3430, S3630, W2450 y MSX931 de la firma Asahi Glass Co, Ltd., Japón.

Como polímero silanofuncional P son preferentes polímeros silanofuncionales P1 y polímeros de poliuretano silanofuncionales P3.

El polímero silanofuncional P se emplea habitualmente en una cantidad de un 5 a un 50 % en peso, en especial en una cantidad de un 10 a un 35 % en peso, preferentemente un 20 a un 30 % en peso, referido a la composición total.

La composición según la invención es obtenible típicamente mediante

- mezclado de al menos un pegamento estructural endurecible con al menos un polímero silanofuncional;
- reticulación del polímero silanofuncional en la mezcla para dar un elastómero, efectuándose la reticulación del polímero silanofuncional en especial mediante reacción de los grupos silano con agua.

En la obtención de la composición según la invención, el pegamento según la invención se mezcla con el polímero silanofuncional, preferentemente hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Si el pegamento estructural endurecible contiene como resina epoxi A una resina epoxi sólida, el mezclado se efectúa a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la resina epoxi sólida. Si en el caso del pegamento estructural endurecible se trata de una composición de resina epoxi termoendurecible, ésta se puede mezclar con el polímero silanofuncional antes de la adición del endurecedor B. De este modo, la temperatura en el mezclado se puede ajustar hasta, o incluso por encima de la temperatura de endurecimiento de la composición de resina epoxi termoendurecible, sin que se produzca un endurecimiento del pegamento estructural. Por regla general, a temperaturas más elevadas se consigue un mezclado más eficiente. Una vez se ha obtenido una mezcla especialmente homogénea se efectúa la reticulación del polímero silanofuncional. El elastómero formado en este caso se presenta en especial como retículo polímero penetrante en el pegamento estructural.

En este caso, la reticulación del polímero silanofuncional se efectúa típicamente mediante reacción de los grupos silano con agua. En este caso, el agua para la reticulación del polímero silanofuncional puede llegar, o bien se puede introducir en la composición de diversas maneras. Por una parte, tras el mezclado del pegamento estructural

endurecible con el polímero silanofuncional, la composición se puede dejar reposar bajo condiciones atmosféricas, de modo que el agua llega a la composición en forma de humedad del aire, y conduce a la reticulación del polímero silanofuncional. Por otra parte, se puede añadir agua en forma libre o enlazada a la composición en el mezclado del pegamento estructural endurecible con el polímero silanofuncional. En forma enlazada, el agua se une habitualmente a un material soporte, o se añade en forma de una dispersión acuosa de material sintético.

Para la reticulación del polímero silanofuncional con agua, la composición contiene en especial al menos un catalizador. Tales catalizadores son especialmente compuestos orgánicos de estaño, a modo de ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y diacetilacetato de dioctilestaño; titanatos y circonatos, a modo de ejemplo tetraisobutoxititanato y bis-(etilacetoacetato) de diisobutoxititanio; compuestos nitrogenados, en especial aminas terciarias, a modo de ejemplo N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, y amidinas y guanidinas, a modo de ejemplo 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno y 1,1,3,3-tetrametilguanidina; así como mezclas de los citados catalizadores.

Para la composición según la invención es esencial que ésta esté configurada como material con memoria de forma, que presenta una estabilidad dimensional lo más elevada posible en la forma temporal, y un poder de recuperación lo más completo posible. Esto significa concretamente que la composición según la invención es capaz de mantener su forma temporal durante un intervalo de tiempo lo más largo posible, típicamente durante más de 6 meses, y que la composición, en caso necesario, adopta de nuevo su forma original por completo mediante calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la composición. Típicamente, se da un poder de recuperación suficiente si un cuerpo de ensayo constituido por una composición según la invención, con una altura en el intervalo de 5 a 10 mm, se conforma en su altura en un 50 %, y en caso necesario se puede restablecer de nuevo en un 60 a un 100 % de la altura original.

En un aspecto ulterior, la presente invención se refiere a un cuerpo moldeado que se sometió a una conformación reversible, comprendiendo la conformación los pasos:

- calentamiento de una composición, como se ha descrito anteriormente, a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea T_g ;
- deformación de la composición bajo tensión del elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional,
- enfriamiento de la composición deformada por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g .

La figura 1 muestra esquemáticamente la obtención de un cuerpo moldeado según la invención a partir de una composición a base de una composición de resina epoxi, como se describió anteriormente. En este caso, la composición sólida 1 en su estado de partida Z1 se presenta en la forma original, a la que se llevó ésta, a modo de ejemplo, en su obtención. En un primer paso, la composición se calienta entonces, en un ΔT_1 de temperatura, a una temperatura que se sitúa por encima de su temperatura de transición vítrea T_g , aunque, en el caso de una composición de resina epoxi termoendurecible, por debajo de su temperatura de endurecimiento. Si la composición se encuentra en este estado Z2, ésta se lleva a su forma temporal 2, aún deformable, bajo acción de una fuerza F. En esta forma temporal, aún deformable, como se describe en el estado Z3, el elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional se presenta en forma tensada. La composición se mantiene en esta forma temporal, y la temperatura de la composición se reduce de nuevo, en la temperatura ΔT_1 , a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g . En este caso, la composición solidifica y se presenta ahora en su forma temporal 3, como se muestra en el estado Z4. En este estado como cuerpo moldeado, la composición es estable al almacenaje y se puede elaborar adicionalmente. De este modo, el cuerpo moldeado se puede punzonar o cortar y/o colocar en especial en un soporte o disponer en una cavidad a reforzar de un componente estructural.

La deformación de la composición según la invención, en la que se lleva a ésta a su forma temporal, se efectúa típicamente mediante prensado, laminado, estirado y similares. En la deformación es importante que la composición en estado deformado se pueda enfriar a una temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g , para que ésta permanezca en su forma temporal.

En un aspecto ulterior, la presente invención se refiere a un elemento de refuerzo para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales, que comprenden un soporte, en el que está colocado un cuerpo moldeado según la anterior descripción. Este soporte puede estar constituido por cualquier material. El soporte está constituido en especial por un material sintético, por un metal, o por una combinación de material sintético y metal. Materiales sintéticos preferentes son poliuretanos, poliamidas, poliésteres y poliolefinas, y copolímeros de poliolefina, en especial polímeros resistentes a alta temperatura, como poli(feniléneter), polisulfonas o polietersulfonas. En la mayor parte de los casos, son materiales sintéticos preferentes poliamidas (PA), como PA6 o PA66, polietileno o polipropileno, así como poliestireno y copolímeros, como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Son metales

preferentes aluminio, acero, níquel, y aleaciones de estos metales. El metal se puede presentar además sin tratar, o se puede tratar previamente con medios apropiados, a modo de ejemplo para la inhibición de la corrosión o para la mejora de la adherencia. El soporte puede presentar además una composición arbitraria y una estructura arbitraria. A modo de ejemplo, éste puede ser macizo, hueco o espumado, o presentar una estructura reticular. La superficie del soporte puede ser típicamente lisa, rugosa o estructurada. El soporte, adicionalmente a su función como soporte para la composición según la invención, o bien la pieza moldeada obtenida a partir de la misma, puede contribuir adicionalmente al refuerzo estructural o al sellado del componente, o también a la insonorización. El soporte puede presentar además al menos un medio de fijación, en especial un clip, para la fijación y colocación del elemento de refuerzo en una cavidad. La fijación del elemento de refuerzo con un clip es apropiada en especial para aplicaciones en las que la superficie total del componente, es decir, también la pared interna de la cavidad, deben ser accesibles para un esmaltado por inmersión. En tales casos no es apropiada una fijación, a modo de ejemplo, mediante pegado, ya que el esmalte no puede acceder al punto de pegado.

En la mayor parte de los casos, el soporte está constituido por un material sintético, que está revestido con un metal. Como material sintético y como metal, en este caso son preferentes los materiales descritos anteriormente. el metal con el que está revestido el material sintético se puede fijar al material sintético de cualquier modo. A modo de ejemplo, la fijación se efectúa a través de medios de fijación mecánicos, como clavos, tornillos, remaches, clips mecánicos, pinzas, rebordes y similares, o mediante pegado del metal con el material sintético. Además, el metal se puede haber aplicado también sobre el material sintético por medio de galvanizado de material sintético. En la mayor parte de los casos, el grosor de capa de la capa metálica sobre el soporte de material sintético asciende preferentemente a 0,03 hasta 1,5 mm.

Frente a un soporte metálico puro, el soporte de material sintético, que está revestido con un metal, presenta la ventaja de ser más ligero por una parte, y de poderse variar muy ampliamente en sus propiedades mecánicas y en su configuración mediante las propiedades del material sintético, como la selección de material y su elaboración, por otra parte. La ventaja del revestimiento metálico frente a un soporte de material sintético puro consiste en que los metales son más compatibles con un pegado por regla general. Otra ventaja del revestimiento metálico consiste en que, en el caso de pegamentos estructurales termoendurecibles, la capa metálica se puede calentar de manera muy local y eficiente mediante inducción.

La figura 2 muestra un soporte 5 constituido por un material sintético, que está revestido con un metal 8. El metal está fijado al soporte con clavos 9 en este caso. Sobre la capa metálica se encuentra un cuerpo moldeado 3, constituido por una composición según la invención en su estado temporal.

La figura 3 muestra esquemáticamente un elemento de refuerzo, constituido por un soporte 5, en el que está colocado un cuerpo moldeado 3 constituido por una composición según la invención, con composición de resina epoxi termoendurecible como pegamento estructural y elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional en su forma temporal, en su estado de partida Z4. En un primer paso, el cuerpo moldeado 3 se calienta entonces, en un ΔT_1 de temperatura, a una temperatura que se sitúa por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la composición, destensándose el elastómero a base de un polímero silanofuncional y conduciendo a una deformación del cuerpo moldeado, o bien de la composición 1 en su forma original. Esto corresponde al estado Z5 en la figura 3. A continuación, la temperatura se aumenta ulteriormente, en ΔT_2 , a una temperatura a la que la composición, o bien el pegamento estructural endurecible, se endurece. La composición 4 endurecida se muestra en estado Z6.

El aumento de temperatura que conduce a la deformación del cuerpo moldeado, y el aumento de temperatura para el endurecimiento del pegamento estructural, no se deben desarrollar forzosamente en dos etapas. Es perfectamente posible dejar que ambos pasos se desarrollen sucesivamente a través de un aumento de temperatura constante.

La invención comprende además el empleo de un elemento de refuerzo, como se describió anteriormente, para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales. Tales componentes estructurales se emplean preferentemente en carrocerías y/o bastidores de medios de transporte y locomoción, en especial de vehículos de transporte acuático o terrestre, o de aviones. La invención comprende en especial el empleo de un elemento de refuerzo según la invención en carrocerías o bastidores de automóviles, camiones, ferrocarriles, botes, barcos, helicópteros y aviones, en la mayor parte de los casos preferentemente en automóviles.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales, que comprende los pasos:

- colocación de un elemento de refuerzo según la anterior descripción en la cavidad de un componente estructural;

- calentamiento del cuerpo moldeado 3 sobre el elemento de refuerzo a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la composición, mediante lo cual el cuerpo moldeado vuelve a su forma antes de la conformación, es decir, a la forma original;
- endurecimiento del pegamento estructural endurecible.

5 En una forma de realización del procedimiento descrito para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales, en el que se considera la condición de que el soporte del elemento de refuerzo esté constituido por un metal calentable por inducción, o por un material que está revestido con un metal calentable por inducción, y con la condición de que el pegamento estructural endurecible sea un pegamento estructural termoendurecible, los b') y c') se producen mediante inducción, es decir, mediante un campo electromagnético alterno de una bobina de inducción.

10 Análogamente a la figura 3, la figura 4 muestra esquemáticamente el refuerzo en una cavidad de un componente estructural 6, estando colocado en el interior del componente estructural un elemento de refuerzo, constituido por un soporte 5 y varios cuerpos moldeados 3 constituidos por una composición según la invención con pegamento estructural termoendurecible y elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional en su forma temporal. En este caso, el soporte del elemento de refuerzo está fijado al componente estructural con un clip 7. En este caso, el cuerpo moldeado, o bien la composición, se presenta en su forma temporal (estado Z4), y a 15
 15 continuación se calienta, en un ΔT_1 de temperatura, a una temperatura que se sitúa por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la composición. En este caso, el elastómero a base de un polímero silanofuncional se destensa, y conduce a una deformación del cuerpo moldeado, o bien de la composición 1, en su forma original, mediante lo cual la ranura descubierta 10 entre elemento de refuerzo y cavidad se cierra, y la composición según la 20
 20 invención se adhiere a la pared interna de la cavidad (estado Z5). Tras un aumento de temperatura ulterior en un ΔT_2 de temperatura se endurece el pegamento estructural termoendurecible. La figura 4, estado Z6, muestra el componente estructural reforzado con la composición endurecida 4.

La figura 5 muestra un elemento de refuerzo como se emplea en una cavidad 10 de un componente estructural 6, antes de la deformación del cuerpo moldeado, o bien de la composición según la invención, en su forma temporal 3, 25
 25 que se encuentra sobre un soporte 5. La figura 6 muestra el elemento de refuerzo de la figura 5, como se emplea en una cavidad de un componente estructural 6, habiendo vuelto la pieza moldeada, o bien la composición según la invención, ya a su forma original en este caso, y adhiriéndose la misma a las paredes internas del componente estructural 6. Además, la figura 6 muestra la composición endurecida 4. La forma y la estructura de los elementos de refuerzo según la invención se puede seleccionar a voluntad según su lugar de empleo.

30 Además, la presente invención se refiere a una composición endurecible, como es obtenible mediante un proceso de endurecimiento, en especial mediante termoendurecimiento, a partir de una composición descrita anteriormente.

Ejemplos

A continuación se enumeran ejemplos de realización, que explicarán más detalladamente la invención descrita. Naturalmente, la invención no se limita a estos ejemplos de realización descritos.

35 Procedimiento de ensayo

La estabilidad dimensional del material en la forma temporal se determinó durante 7 días en clima normalizado (23°C / 50% de humedad del aire) ("relajación"), el poder de recuperación a la forma original se determinó tras 7 días de almacenaje en clima normalizado. Las dimensiones de la forma original del cuerpo de ensayo se miden en 40
 40 10x10x6 mm (LxBxH). Por lo tanto, la altura en la forma original (H_0) ascendía a 6 mm. Mediante prensado a temperatura elevada y subsiguiente enfriamiento, los cuerpos de ensayo se llevaron a la forma temporal con una altura de 3 mm (H_{Temp}), lo que corresponde a una compresión de un 50 % y permite, por consiguiente, una ganancia de altura de un 100 % en el proceso de recuperación.

En este caso, la relajación se define como:

$$\text{Relajación [\%]} = \frac{H_{Temp}(\text{Día 7}) - H_{Temp}(\text{Día 0})}{H_{Temp}(\text{Día 0})} \cdot 100$$

45 El poder de recuperación se determina como:

$$\text{Poder de recuperación [\%]} = \frac{H_0(\text{Día 7, tras endurecimiento}) - H_{Temp}(\text{Día 7})}{H_0(\text{Día 0}) - H_{Temp}(\text{Día 0})} \cdot 100$$

Obtención de N-(3-trimetoxisililpropil)-aminosuccinato de dietilo

5 A 179 g (1 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest® A-1110 de Momentive Performance Materials) se añadieron gota a gota lentamente, bajo exclusión de humedad, 172 g (1 mol) de maleinato de dietilo bajo agitación conveniente, y a continuación se agitó adicionalmente 2 horas. Se obtuvo un líquido incoloro con una viscosidad de 60 mPa.s a 20°C.

Obtención del polímero silanofuncional P1

10 Bajo exclusión de humedad se calentaron 1000 g de Polyol Acclaim® 12200 (de Bayer; polioxipropilendiol de bajo contenido en monol, índice de OH 11,0 mg KOH/g, contenido en agua aprox. 0,02 % en peso), 43,6 g de diisocianato de isoforona (Vestanat® IPDI de Degussa) y 0,12 g de dilaurato de dibutilestaño a 90°C bajo agitación continua, y se dejaron a esta temperatura hasta que el contenido en grupos isocianato libres determinado mediante titrimetría había alcanzado un valor de un 0,7 % en peso. A continuación se mezclaron 62,3 g de N-(3-trimetoxisililpropil)-aminosuccinato de dietilo, y la mezcla se agitó a 90°C hasta que ya no se identificaba ningún isocianato libre por medio de espectroscopía FT-IR. El polímero de poliuretano silanofuncional se enfrió a 15 temperatura ambiente y se conservó bajo exclusión de humedad.

Obtención de los cuerpos de ensayo

Las formulaciones 1 a 7 se obtuvieron mediante mezclado de los componentes según la tabla 1, en los porcentajes ponderales correspondientes, por medio de una extrusora de doble husillo corrotativa a 90°C de temperatura de fusión.

20 Las formulaciones obtenidas de este modo se elaboraron a continuación para dar placas de 6 mm de grosor. A continuación se reticuló químicamente el respectivo polímero silanofuncional durante al menos 1 semana a temperatura ambiente y en un 50 % de humedad del aire. A continuación se cortaron cuerpos de ensayo en su forma original, con las dimensiones 10x10x6 mm, a partir de las placas.

Tabla 1 Formulación 1 a 7 en % en peso, así como resultados;

	1	2	3	4	5	6	7
Araldite® GT 7004 ^{a)}	62,9	46,7	62,9	46,7	60,4	50,3	46,7
Diciandiamida	1,4	1,1	1,4	1,1	1,4	1,1	1,1
MS S203H ^{b)}	31,5	46,8					
MS S303H ^{b)}			31,5	46,8			
SAX 260 ^{b)}					30,1	40,1	
P1							46,8
Metatin® K740 ^{c)}	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
DBU ^{d)}	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57

ES 2 661 851 T3

	1	2	3	4	5	6	7
Purmol® 13 ^{e)}	1,6	2,3	1,6	2,3	1,6	2	2,3
Aerosil® ^{f)}	0,9	1,4	0,9	1,4			1,4
HDK® H18 ^{f)}					4,8	4,8	
Relajación [%]	0	0	0	0	0	0	0
Poder de recuperación [%]	97	98	67	95	65	71	95
^{a)} disponible en Huntsman Advanced Materials; ^{b)} disponible en Kaneka Corp.; ^{c)} disolución al 10 % en DIDP, disponible en Rohm&Haas; ^{d)} 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, 50% en DIDP, disponible en Fluka; ^{e)} disponible en Zeochem AG; ^{f)} ácido silícico pirógeno, disponible en Wacker Chemie AG.							

Lista de signos de referencia

- | | | |
|----|--------------|---|
| | 1 | Composición en la forma original |
| | 2 | Composición (deformable) |
| 5 | 3 | Cuerpo moldeado (forma temporal) |
| | 4 | Composición endurecida |
| | 5 | Soporte |
| | 6 | Componente estructural |
| | 7 | Clip |
| 10 | 8 | Capa metálica |
| | 9 | Clavo |
| | 10 | Ranura |
| | Z1 | Estado de la composición en forma original |
| | Z2 | Estado de la composición deformable |
| 15 | Z3 | Estado de la composición en forma temporal (cuerpo moldeado) |
| | Z4 | Estado de la composición endurecida |
| | ΔT_1 | Diferencia de temperatura entre la temperatura por debajo de la T_g de la composición y la temperatura por encima de la T_g de la composición |
| 20 | ΔT_2 | Diferencia de temperatura entre la temperatura por encima de la T_g de la composición y la temperatura de endurecimiento de la composición |

REIVINDICACIONES

- 1.- Material con memoria de forma que comprende una composición que contiene
- al menos un pegamento estructural endurecible; así como
 - al menos un elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional.
- 5 2.- Material con memoria de forma según la reivindicación 1, caracterizado por que el elastómero reticulado químicamente se presenta como retículo polimérico penetrante en el pegamento estructural.
- 3.- Material con memoria de forma según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el polímero silanofuncional es obtenible
- 10
- mediante la reacción de un silano, que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano, que presenta grupos isocianato;
 - mediante la reacción de un isocianatosilano con un polímero que presenta grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato; o
 - mediante una reacción de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces terminales.
- 15 4.- Material con memoria de forma según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el pegamento estructural endurecible es una composición de resina epoxi termoendurecible, que comprende al menos una resina epoxi A y al menos un endurecedor B para resinas epoxi, que se activa mediante temperatura elevada.
- 5.- Material con memoria de forma según una de las reivindicaciones precedentes, obtenible mediante
- mezclado de al menos un pegamento estructural endurecible con al menos un polímero silanofuncional;
 - reticulación del polímero silanofuncional en la mezcla para dar un elastómero.
- 20 6.- Material con memoria de forma según la reivindicación 5, caracterizado por que la reticulación del polímero silanofuncional se efectúa mediante reacción de los grupos silano con agua.
- 7.- Material con memoria de forma según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de pegamento estructural endurecible asciende a un 50 hasta un 95 % en peso, y la proporción de elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional asciende a un 5 hasta un 50 % en peso, referido respectivamente a la composición total.
- 25 8.- Procedimiento para la obtención de una composición como se describe en la reivindicación 1, que comprende los pasos:
- mezclado del pegamento estructural endurecible con un polímero silanofuncional; y
 - reticulación del polímero silanofuncional en la mezcla para dar un elastómero.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la reticulación del polímero silanofuncional se efectúa mediante reacción de los grupos silano con agua.
- 10.- Cuerpo moldeado (3), caracterizado por que se sometió éste a una conformación reversible, comprendiendo la conformación los pasos
- 35
- calentamiento de una composición, como se describe en una de las reivindicaciones 1 a 7, a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea T_g ;
 - deformación de la composición bajo tensión del elastómero reticulado químicamente a base de un polímero silanofuncional;
 - enfriamiento de la composición deformada por debajo de su temperatura de transición vítrea T_g .
- 40 11.- Elemento de refuerzo para el refuerzo en cavidades de componentes estructurales que comprenden un soporte (5), en el que está colocado un cuerpo moldeado (3) según la reivindicación 10.
- 12.- Elemento de refuerzo según la reivindicación 11, caracterizado por que el soporte (5) está constituido por un material sintético, que está revestido con un metal.

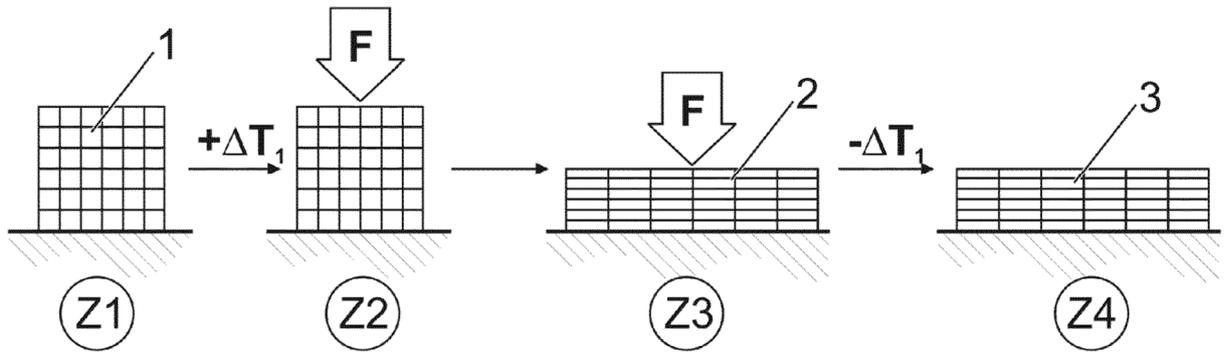


Figura 1

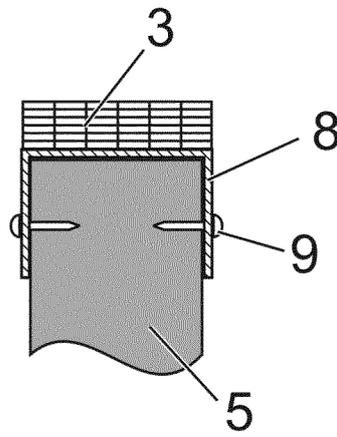


Figura 2

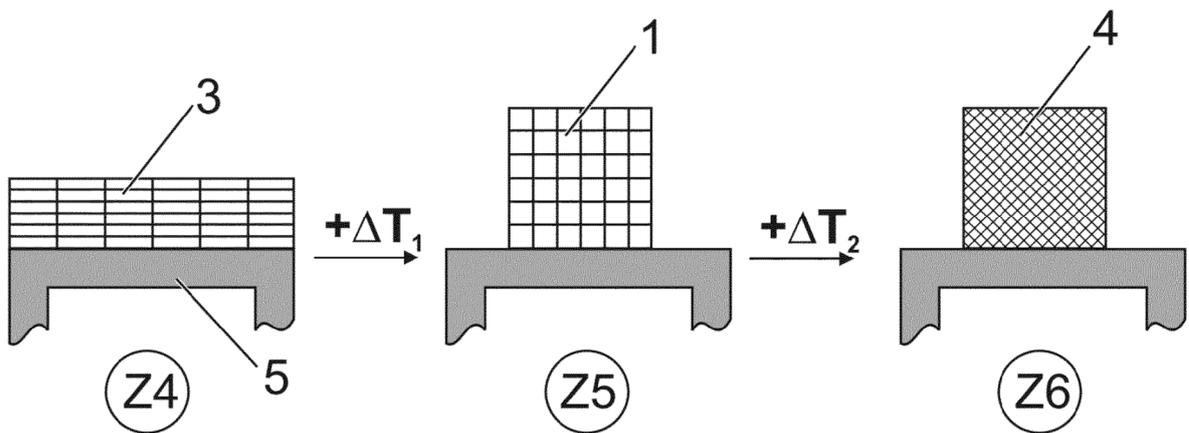


Figura 3

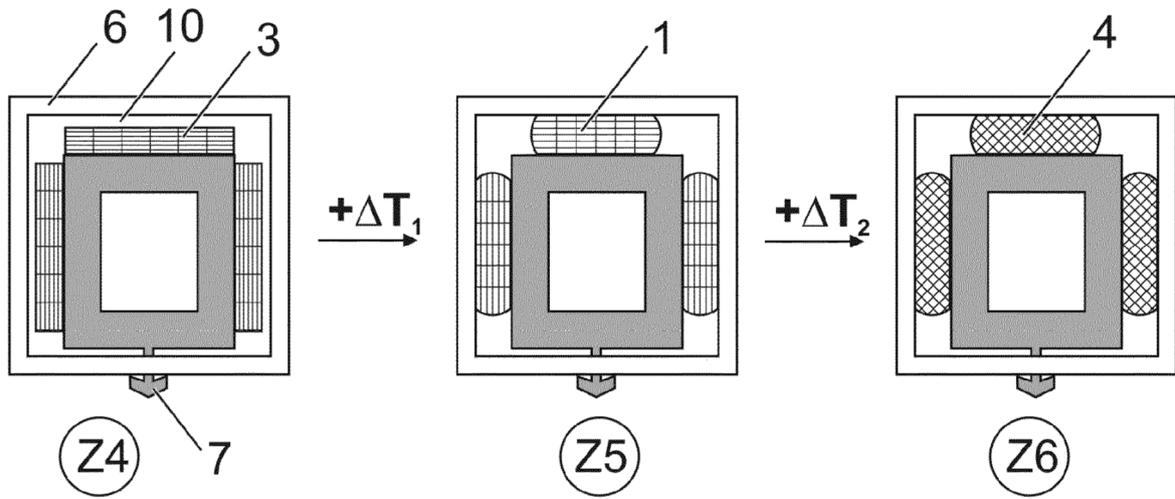


Figura 4

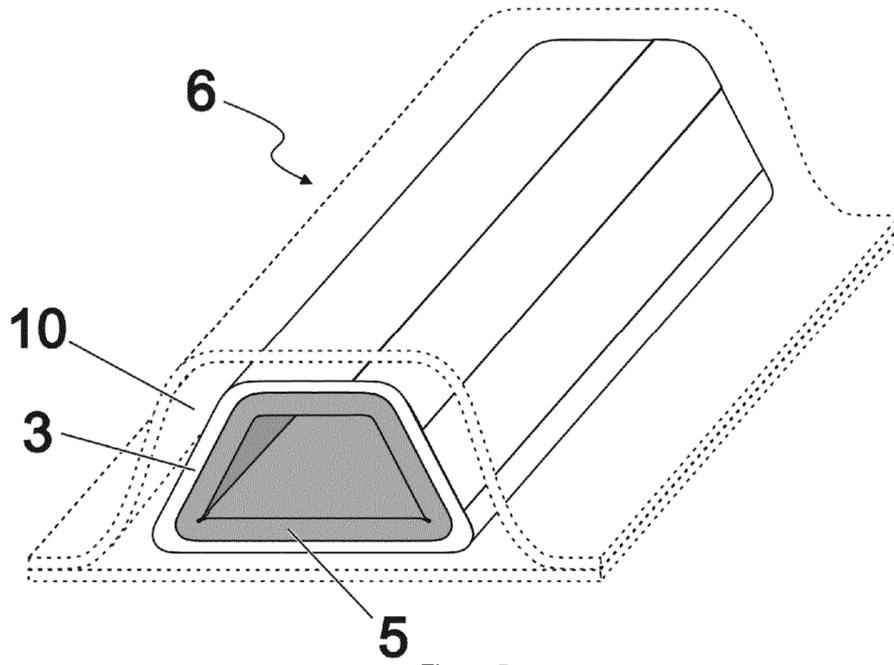


Figura 5

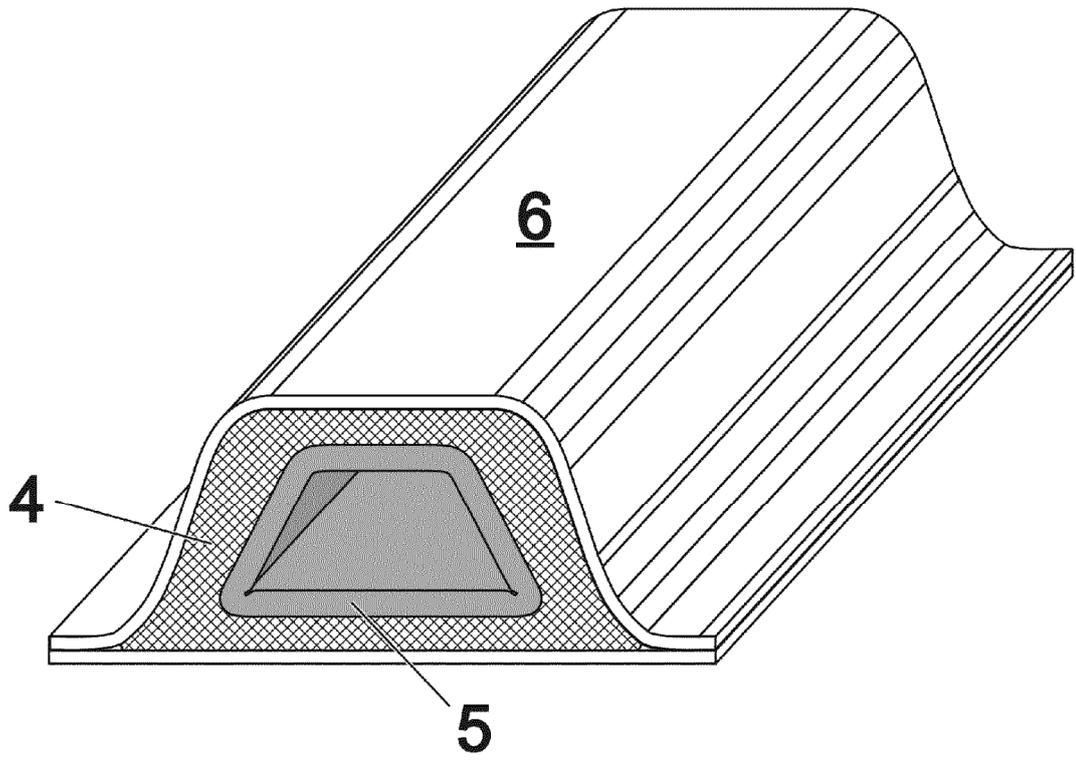


Figura 6