(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 677 354**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/54 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)
C08L 75/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2011** **PCT/EP2011/052972**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011** **WO11107450**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2011** **E 11705591 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** **EP 2542637**

(54) Título: **Pegamento estructural de dos componentes tenaz al impacto que se endurece a temperatura ambiente**

(30) Prioridad:

02.03.2010 EP 10155205

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

FRICK, KARSTEN;
FINTER, JÜRGEN;
KRAMER, ANDREAS y
GERBER, ULRICH

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 677 354 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

Pegamento estructural de dos componentes tenaz al impacto que se endurece a temperatura ambiente

Campo técnico

La invención se refiere al campo de composiciones de resina epoxídica de dos componentes, así como a su empleo como pegamento de reparación, en especial en construcción de vehículos.

Estado de la técnica

En la fabricación tanto de vehículos y piezas de montaje, como también máquinas y aparatos, en lugar o en combinación con procedimientos de unión convencionales, como atornillado, remachado, troquelado o soldadura, se emplean pegamentos de alto valor con frecuencia cada vez mayor. Si se pegan piezas estructurales, son de máxima importancia una elevada resistencia y tenacidad al impacto del pegamento.

En construcción de vehículos y en el sector de la reparación de vehículos se han establecido pegamentos epoxídicos termoendurecibles, que se endurecen habitualmente a temperaturas de más de 60ºC, y a veces hasta 170ºC. No obstante, su empleo es frecuentemente poco ventajoso, a modo de ejemplo en la reparación de vehículos en talleres que no disponen de los dispositivos necesarios para el endurecimiento térmico. Además, la reparación de vehículos – en contrapartida a su producción – tiene lugar ya en el vehículo completamente equipado, de modo que posiblemente se pueden afectar materiales sensibles al calor.

En este sentido ganan significado pegamentos que se pueden endurecer ya a temperatura ambiente, en especial pegamentos de resina epoxídica de dos componentes. Sin embargo, frecuentemente éstos no muestran las mismas propiedades mecánicas que los pegamentos termoendurecibles, de modo que aún hay espacio para mejoras adicionales.

En general, los pegamentos epoxídicos se distinguen ciertamente por una resistencia mecánica elevada, en especial una resistencia a la tracción elevada. No obstante, en el caso de tensión brusca de la adhesión, los pegamentos epoxídicos clásicos son demasiado frágiles en la mayor parte de los casos y, por lo tanto, puede no cumplir ampliamente los requisitos, en especial de la industria automovilística. A éste respecto, con frecuencia son insuficientes en especial las resistencias a temperaturas elevadas, pero en especial también a bajas temperaturas, por debajo de -10ºC.

Por consiguiente, por medio de diferentes métodos se intentó mejorar la tenacidad al impacto de pegamentos epoxídicos.

En la literatura se proponen esencialmente dos métodos con los que se puede reducir la fragilidad de pegamentos epoxídicos y, por lo tanto aumentar la tenacidad al impacto: por una parte, el objetivo se puede conseguir mediante la adición de compuestos de peso molecular elevado, reticulados al menos parcialmente, como látices de polímeros núcleo/cubierta u otros polímeros y copolímeros flexibilizantes. Por otra parte, también mediante introducción de segmentos blandos, por ejemplo mediante la correspondiente modificación de componentes epoxídicos, se puede obtener un cierto aumento de la tenacidad.

El documento WO 2009/025991 A1 describe pegamentos de resina epoxídica para empleo en construcción de vehículos, que se endurecen a temperaturas relativamente bajas. Los pegamentos estructurales de dos componentes dados a conocer en la misma presentan tres componentes principales, esto es, de un 15 a un 50 % en peso de un poliéter primario o secundario terminado en grupos amino; de un 4 a un 40 % en peso de un caucho primario o secundario terminado en grupos amino; y de un 10 a un 30 % en peso de una poliamida primaria o secundaria terminada en grupos amino con una temperatura de fusión de no más de 50ºC. Esta composición contiene aún adicionalmente al menos un modificador de tenacidad al impacto.

No obstante, las composiciones de resina epoxídica de dos componentes descritas presentan una tenacidad al impacto aún mejorable.

Descripción de la invención

Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición nuevas composiciones de resina epoxídica de dos componentes, que permitan un aumento de la tenacidad al impacto con mantenimiento simultáneo de una resistencia al cizallamiento por tracción aceptable.

Sorprendentemente se ha mostrado que las nuevas composiciones de resina epoxídica de dos componentes según la reivindicación 1 solucionan los inconvenientes del estado de la técnica.

Las composiciones de resina epoxídica según la invención son apropiadas en especial para la construcción de vehículos, en la que es necesario que las uniones por pegado mantengan su integridad también en el caso de grandes tensiones mecánicas, a modo de ejemplo en el caso de un accidente.

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

Vías para la realización de la invención

La presente invención se refiere al campo de composiciones de resina epoxídica de dos componentes, así como a su empleo como pegamento estructural, en especial en construcción de automóviles.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica de dos componentes que contiene

- un componente de resina epoxídica K1, que comprende al menos una resina epoxídica A con un promedio de más de un grupo epoxi por molécula; y
- un componente endurecedor K2, que comprende entre un 1-10 % en peso, preferentemente un 4-8 % en peso, referido al peso total de componente endurecedor, de poliamida terminada en grupos amino B;

  conteniendo al menos uno de los componentes K1, K2 al menos un modificador de tenacidad al impacto C.

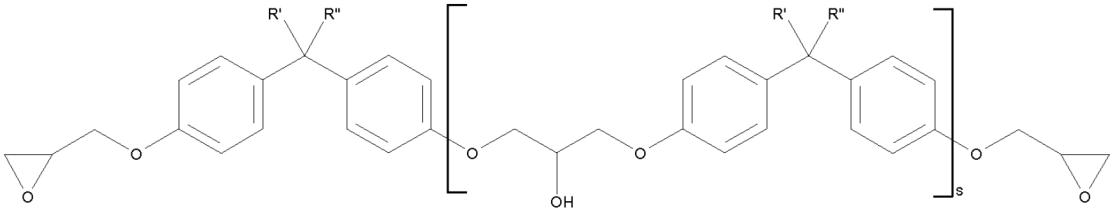
En el documento total aquí presente, con el prefijo “poli“, por ejemplo en “poliamida“, “poliisocianato“, “poliol“, o “polifenol“, se designan moléculas que contienen formalmente dos o más de los respectivos grupos funcionales. En el presente documento, se entiende por un “modificador de tenacidad al impacto“ un aditivo a una matriz de resina epoxídica, que provoca un claro aumento de la tenacidad de la matriz endurecida ya con adiciones reducidas, en especial de un 0,1-35 % en peso, preferentemente de un 0,5-15 % en peso, y es apto, por consiguiente, para absorber carga por flexión, tracción, impacto o choque más elevada, antes de que la matriz se rasgue o se rompa. Como medida de la tenacidad al impacto sirve típicamente el trabajo de descortezado por impacto, indicado según ISO 11343. Como energía de rotura (BE), en este caso se indica el área bajo la curva de medida (de un 25 % a un 90 %, según ISO 11343). Como medida ulterior de la tenacidad al impacto, también se puede emplear típicamente la resistencia al descortezado por impacto (Impact Peel) según ISO 11343.

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 poli-reacción (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 también comprende los denominados prepolímeros, es decir, aductos previos oligómeros reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la estructura de macromoléculas.

En este documento, el empleo del término “independiente entre sí” en relación con sustituyentes, restos o grupos se debe interpretar en el sentido de que, en la misma molécula, los sustituyentes, restos o grupos de la misma denominación se pueden presentar con diferente significado.

La resina epoxídica A en el componente de resina epoxídica K1, con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula, es preferentente una resina líquida epoxídica o una resina sólida epoxídica. El concepto “resina sólida epoxídica“ es conocido óptimamente por el especialista de epóxidos, y se emplea en contrapartida a “resinas líquidas epoxídicas“. La temperatura de transición vítrea de resinas sólidas se sitúa por encima de la temperatura ambiente, es decir, éstas se pueden desmenuzar a temperatura ambiente para dar polvos apilables.

Resinas sólidas epoxídicas preferentes presentan la fórmula (IX)



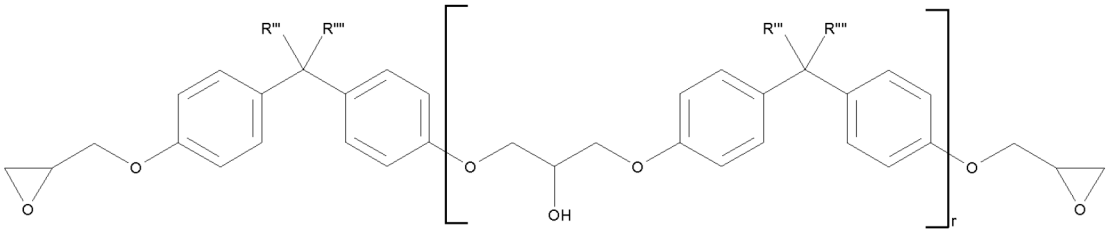
(IX)

En este caso, los sustituyentes R‘ y R‘‘ representan, independientemente entre sí, H o CH_3. El índice s representa además un valor de > 1,5, en especial de 2 a 12.

Tales resinas sólidas epoxídicas se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de Dow o Huntstman o Hexion.

Los compuestos de la fórmula (IX) con un índice s entre 1 y 1,5 se denominan resinas epoxídicas semisólidas por el especialista. Para la invención aquí presente, éstos se consideran igualmente resinas sólidas. No obstante, son preferentes resinas epoxídicas en sentido más estricto, es decir, en las que el índice x presenta un valor de > 1,5.

Las resinas líquidas epoxídicas preferentes presentan la fórmula (X)

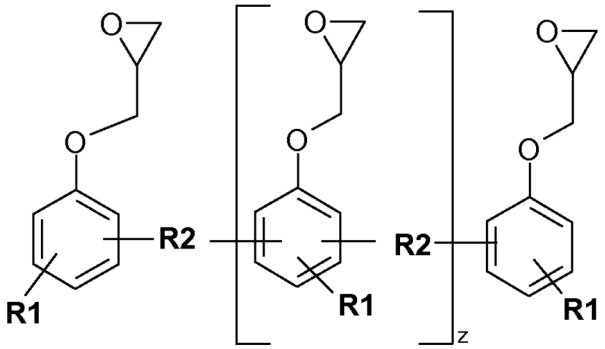


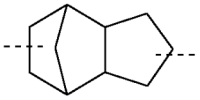
(X)

En este caso, los sustituyentes R‘‘‘ y R‘‘‘‘ representan, independientemente entre sí, H o CH_3. El índice r representa además un valor de 0 a 1. Preferentemente, r representa un valor menor que 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“ remite en este caso a una mezcla de acetona con formaldehído, que se emplea como educto en su producción). Tales resinas líquidas se encuentan disponibles, a modo de ejemplo, como Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman) o D.E.R.™ 331 o D.E.R.™ 330 (Dow) o Epikote 828 (Hexion).

Además son apropiadas como resina epoxídica A las denominadas novolacas. Éstas presentan en especial la siguiente fórmula:



con R2 =  o CH_2, R1 = H o metilo y z = 0 a 7.

En este caso se trata en especial de novolacas fenólicas o cresólicas (R2 = CH_2).

Tales resinas epoxídicas se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales EPN o ECN, así como Tactix®556 de Huntsman, o bajo la serie de productos D.E.N.™ VON Dow Chemical.

La resina epoxídica A representa preferentemente una resina líquida epoxídica de la fórmula (X). En una forma de realización aún más preferente, la composición de resina epoxídica termoendurecible contiene tanto al menos una resina líquida epoxídica de la fórmula (X), como también al menos una resina sólida epoxídica de la fórmula (IX).

La proporción de resina epoxídica A asciende preferentemente a un 10-85 % en peso, en especial a un 15-70 % en peso, preferentemente a un 15-60 % en peso, en el peso de la composición.

La composición según la invención contiene además al menos un endurecedor K2 para resinas epoxídicas. En el caso de este endurecedor se trata preferentemente de un compuesto que se selecciona a partir del grupo constituido por poli(etileniminas), poliamidoaminas, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en grupos amino, y poliaminas.

En especial son poliaminas las polioxialquilendiaminas con peso molecular inferior a 500 g/mol (Jeffamine® D-230, Jeffamine D400, Jeffamine® EDR-148), 4,7,10-trioxatridecan-1-13-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, etilendiamina, y/o 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano (TCD-Diamin®, producida por Celanese Chemicals).

En una forma de realización, el componente endurecedor K2 contiene adicionalmente hasta un 20 % en peso, referido al peso total de componente endurecedor, de poli(etileniminas).

El componente endurecedor K2 comprende entre un 1-10 % en peso, preferentemente un 4-8 % en peso, referido al peso total de componente endurecedor, de poliamida B terminada en grupos amino. El intervalo entre un 1-10 % en peso no comprende los respectivos valores extremos, es decir, un 1 a un 10 % en peso. Se ha demostrado que, en el caso de un rebasamiento de esta proporción, en especial desciende claramente la tenacidad al impacto del pegamento endurecido. Ya a partir de una proporción de aproximadamente un 8 % en peso en poliamida B terminada en grupos amino B, la tenacidad al impato de la composición de pegamento se reduce claramente bajo todas las condiciones de ensayo seleccionadas. De este modo se ha mostrado que la tenacidad al impacto se redujo claramente tanto a 0ºC, 23ºC (en cada caso después de 7 días), como también a 60ºC (en cada caso después de 2 horas), si la composición de pegamento contenía más de un 8, en especial una cantidad mayor o igual a un 10 % en peso de poliamida (a tal efecto véase también figuras...).

Si bien el aumento de la tenacidad al impacto iba acompañado de un ligero aumento relativo de la resistencia al cizallamiento por tracción, en total se pudieron poner a disposición composiciones de pegamento de dos componentes con propiedades totales claramente mejoradas.

En el caso de la poliamida B terminada en grupos amino se trata preferentemente de una poliamida primaria o secundaria terminada en grupos amino.

La poliamida contiene preferentemente en promedio al menos 1,5, de modo especialmente preferente 1,8, y del modo más preferente al menos 2,0 grupos amino primarios o secundarios por molécula. Un ejemplo típico son 2-3 grupos amino primarios o secundarios por molécula, pero también son concebibles 6 o más grupos amino primarios o secundarios por molécula.

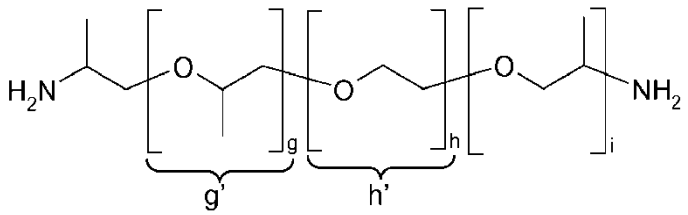
Una poliamida especialmente preferente es un producto de reacción constituido por un ácido graso dimerizado y una poliamina. Los ejemplos de tales poliamidas incluyen aquellos que se encuentran disponibles bajo la denominación comercial Versamid® 115, Versamid® 125 y Versamid® 140 de la firma Cognis.

En una forma de realización, la composición contiene como modificador de tenacidad al impacto C un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1, que se produce mediante reacción de un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, una diamina primaria, y en caso dado al menos un aceptor de Michael, produciéndose el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato a partir de al menos un poliisocianato y al menos un poliester- o polieterpoliol, que presenta al menos dos grupos hidroxilo, y siendo el modificador de tenacidad al impacto parte del componente endurecedor K2, en especial en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, referido al peso del componente endurecedor K2.

La diamina se selecciona en especial a partir del grupo que está constituido por diaminas alifáticas que contienen grupos éter, en especial polioxialquilendiaminas, en especial polioxietilendiaminas; polioxipropilendiaminas, polioxibutilendiaminas, polibutadienos terminados en grupos amino y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, o una mezcla de los mismos.

Éstas son en especial polioxialquilenpoliaminas con dos grupos amino, a modo de ejemplo disponibles bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman Chemicals), bajo el nombre polieteramina (de BASF), o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil), así como mezclas de las poliaminas citadas anteriormente.

Son diaminas preferentes polioxialquilen-poliaminas con dos grupos amino, en especial aquellas de la fórmula de la fórmula (VIIIa).



(VIIIa)

En este caso, g‘ representa el elemento estructural que procede de óxido de propileno, y h‘ el elemento estructural que procede de óxido de etileno. Además, g, h e i representan valores de 0 a 40, con la condición de que la suma de g, h y i sea ≥ 1. En especial son preferentes pesos moleculares entre 100 y 4000 g/mol.

Son diaminas especialmente preferentes son Jeffamine®, como se ofrecen bajo la línea D y la línea ED de Huntsman Chemicals, como por ejemplo Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900 o Jeffamine® ED-2003.

El control de reacción para la producción del modificador de tenacidad al impacto C1, o bien del poliuretano terminado en grupos amino según la invención, se puede efectuar a través de varias vías según la invención, es decir, que el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato y/o la diamina primaria y/o el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato transformados con la diamina, se hacen reaccionar con el aceptor de Michael.

De este modo, en una forma de realización puede resultar que el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino, o bien el poliuretano terminado en grupos amino, esté terminado con grupos amino secundarios, y resulte de la reacción de un modificador de tenacidad al impacto, o bien poliuretano, terminado en grupos amino, con grupos amino primarios y un aceptor de Michael.

En una forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto empleado según la invención está caracterizado por que, para la producción del prepolímero de poliuretano, adicionalmente a al menos un polieter- o poliesterpoliol, se puede emplear aún un polímero Q_{PM} con grupos amino, tiol o hidroxilo terminales; y/o al menos un polifenol Q_{PP}, en caso dado sustituido.

Como polímeros Q_{PM} con grupos amino, tiol o hidroxilo terminales son apropiados en especial polímeros Q_{PM} con dos o tres grupos amino, tiol o hidroxilo terminales.

Los polímeros Q_{PM} presentan ventajosamente un peso equivalente de 300 - 6000, en especial de 600 - 4000, preferentemente de 700 - 2200 g/equivalente de grupos NCO reactivos.

Como polímeros Q_{PM} son apropiados polioles, a modo de ejemplo los siguientes polioles comerciales, o cualquier mezcla de los mismos:

- polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles u oligoeteroles, 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, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoniaco, o compuestos con varios 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 butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), producido, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de

insaturación más elevado, producidos, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

Son especialmente apropiados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles, en especial polioxipropilendioles o polioxipropilentrioles. Especialmente son apropiados polioxialquilendioles y –trioles 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 polioxipropilendioles y -trioles con un peso molecular de 400 a 8000 g/mol.

Del mismo modo, son especialmente apropiados los denominados polioxipropilenpolioles terminados en óxido de etileno ("protegidos en posición terminal con EO", ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxipropilenpolioxietilenpolioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropilenpolioles puros, en especial polioxipropilendioles y –trioles, con óxido de etileno una vez concluida la polipropoxilación, y de este modo presentan grupos hidroxilo primarios.

Además, son compuestos ejemplares:

- polibutadienpolioles terminados en hidroxi, 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;

- polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-metacrilato de metilo, en especial como los que se distribuyen, a modo de ejemplo, por Elastogran bajo el nombre Lupranol®;

- poliesterpolioles, también llamados oligoesteroles, producidos, a modo de ejemplo, a partir de alcoholes bi- a trivalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-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 subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo ε-caprolactona.

- Polioles de policarbonato, como son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliesterpolioles – con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.

- Polioles de poliacrilato y polimetacrilato.

- 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 –, a modo de ejemplo los epoxipoliésteres, o bien epoxipoliéteres, obtenidos mediante 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; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, como alcohólisis 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 grasos, en especial el metiléster (FAME), que se pueden derivatizar, a modo de ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación, para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.

- Polioles de polihidrocarburo, también llamados oligohidrocarbonoles, como por 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, o copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, como 1,3-butadieno, o mezclas de dienos y monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadienpolioles polihidroxifuncionales, como por ejemplo aquellos que se producen mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, y que también pueden estar hidrogenados.

- Copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados en polihidroxi, como se pueden producir, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes, y copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados en carboxilo (disponibles comercialmente bajo el nombre Hypro™ (anteriormente Hycar®) CTBN y CTBNX de Nanoresins AG, Alemania, o bien Emerald Performance Materials LLC).

- Copolímeros en bloques anfífilos, que presentan al menos un grupo hidroxilo.

En el presente documento, se entiende por copolímero en bloques anfífilo, que presenta al menos un grupo hidroxilo, un copolímero que contiene un segmento en bloques que es miscible con resina epoxídica, y al menos un segmento en bloques que no es miscible con resina epoxídica. En especial son copolímeros en bloques anfífilos aquellos que se dan a conocer en los documentos WO 2006/052725 A1 , WO 2006/052726 A1, WO 2006/052727 A1, WO 2006/052728A1 ,WO 2006/052729 A1 ,WO 2006/052730 A1 ,WO 2005/097893 A1, cuyo contenido se incluye en este caso mediante referencia.

Son ejemplos de segmentos en bloques miscibles en resina epoxídica especialmente bloques de óxido de polietileno, óxido de polipropileno, poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) y poli(óxido de etileno-ran-óxido de propileno), así como sus mezclas.

Por una parte, son ejemplos de segmentos en bloques no miscibles en resina epoxídica en especial bloques de poliéter producidos a partir de óxidos de alquileno, que presentan al menos 4 átomos de C, preferentemente óxido de butileno, óxido de hexileno y/u óxido de dodecileno. En especial son preferentes como tales bloques de poliéter bloques de óxido de polibutileno, óxido de polihexileno y óxido de dodecileno, así como sus mezclas.

Por otra parte, son ejemplos de segmentos en bloques no miscibles en resina epoxídica bloques de polietileno, polietilenpropileno, polibutadieno, poliisopreno, polidimetilsiloxano y metacrilato de polialquilo, así como sus mezclas.

En una forma de realización preferente, el copolímero en bloques anfífilo que presenta al menos un grupo hidroxilo es un copolímero en bloques de óxido de etileno y/u óxido de propileno, así como al menos otro óxido de alquileno con al menos 4 átomos de carbono, preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de butileno, óxido de hexileno y óxido de dodecileno.

En otra forma de realización preferente, el copolímero en bloques anfífilo que presenta al menos un grupo hidroxilo se selecciona a partir del grupo constituido por copolímeros en bloques de poli(isopreno-bloque-óxido de etileno) (PI-b-PEO), copolímeros en bloques de poli(etilenpropileno-b-óxido de etileno) (PEP-b-PEO), copolímeros en bloques de poli(butadieno-b-óxido de etileno) (PB-b-PEO), copolímeros en bloques de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-isopreno) (PI-b-PEO-PI), copolímeros en bloques de poli(isopreno-b-óxido de etileno-metacrilato de metilo) (PI-b-PEO-b-PMMA) y copolímeros en bloques de poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt-propileno) (PEO-PEP).

Los copolímeros en bloques anfífilos se pueden presentar en especial como dibloque, tribloque o tetrabloque. En el caso de multibloques, es decir, en especial en el caso de tri- o tetrabloques, éstos se pueden presentar en forma lineal o ramificados, en especial como bloque en estrella (star block).

La producción de copolímeros en bloques anfífilos es conocida por el especialista, a modo de ejemplo, por Macromolecules 1996, 29, 6994 - 7002 y Macromolecules 2000, 33, 9522 - 9534 y J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2007, 45, 3338 - 3348, cuya manifestación se incluye concomitantemente mediante referencia. El copolímero en bloques anfífilo presenta al menos un grupo hidroxilo. Según procedimiento de producción, el copolímero en bloques anfífilo puede presentar uno o varios grupos hidroxilo.

A modo de ejemplo, si la polimerización de óxidos de alquileno se inicia con metanol y se interrumpe con ácido, se produce un copolímero en bloques anfífilo con un grupo hidroxilo.

Por el contrario, si se inicia con un diol, por ejemplo etilenglicol, se produce un copolímero en bloques anfífilo con dos grupos hidroxilo.

Si se emplean alcoholes con tres, cuatro, o bien más grupos hidroxilo como iniciador, se producen correspondientemente copolímeros en bloques anfífilos con tres, cuatro, o bien más grupos hidroxilo.

La producción se puede efectuar, a modo de ejemplo, en un proceso de síntesis secuencial, en el que se polimeriza en primer lugar el primer monómero, por ejemplo óxido de butileno, con ayuda de un iniciador, seguido de la adición del segundo monómero, por ejemplo óxido de etileno, que se polimeriza en el extremo del polímero del primer monómero producido. A modo de ejemplo, bajo empleo de un monool como iniciador se puede producir un copolímero de dos bloques anfífilo de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno) (PEO-PBO). Bajo empleo de un diol se produce de este modo, por ejemplo, un copolímero de tres bloques anfífilo de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PBO-PEO).

No obstante, también se puede polimerizar en primer lugar un primer monómero, por ejemplo óxido de butileno, con ayuda de un iniciador, seguido de la adición de una mezcla de dos o más monómeros, por ejemplo una mezcla de óxido de etileno y óxido de butileno, que se polimerizan en el extremo del polímero del primer monómero producido.

De este modo se puede producir, por ejemplo, un copolímero en bloques anfífilo de poli(óxido de etileno/óxido de butileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno/óxido de butileno) (PEO/BO-PBO-PEO/BO).

Como ejemplo de tal copolímero en bloques anfífilo, que presenta al menos un grupo hidroxilo, cítese Fortegra™ 100 de Dow Chemical.

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 butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 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 producción del polímero Q_{PM}. Del mismo modo se pueden emplear concomitantemente cantidades reducidas de polioles con una funcionalidad de OH de más de 3, a modo de ejemplo polioles sacáricos.

Los polímeros Q_{PM} son ventajosamente polioles difuncionales o de funcionalidad más elevada con pesos equivalentes de OH de 300 a 6000 g/equivalente de OH, en especial de 600 a 4000 g/equivalente de OH, preferentemente 700-2200 g/equivalente de OH. Además, los polioles se seleccionan ventajosamente a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados en hidroxilo, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en hidroxilo, cauchos sintéticos terminados en hidroxilo, sus productos de hidrogenación, y mezclas de estos citados polioles.

Para ciertas aplicaciones, como polímeros Q_{PM} son apropiados en especial polibutadienos o poliisoprenos que presentan grupos hidroxilo, o sus productos de reacción hidrogenados parcial o completamente.

Por lo demás, también se pueden emplear como polímeros Q_{PM} polietilenéteres, polipropilenéteres difuncionales o de funcionalidad más elevada terminados en grupos amino, como los que se distribuyen, por ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® de Huntsman, polibutilenéteres, polibutadienos, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, como los que se distribuyen, por ejemplo, bajo el nombre Hypro™(anteriormente Hycar®) ATBN de Nanoresins AG, Alemania, o bien Emerald Performance Materials LLC), así como otros cauchos sintéticos terminados en grupos amino, o mezclas de los citados componentes.

También es posible emplear como polímeros Q_{PM} polisiloxanos terminados en grupos hidroxilo, mercapto o amino.

Además es posible que los polímeros Q_{PM} también presenten prolongación de cadenas, como se puede llevar a cabo de modo conocido por el especialista mediante la reacción de poliaminas, polioles y poliisocianatos, en especial de diaminas, dioles y diisocianatos.

Para la prolongación de cadenas son preferentes en especial dioles y/o diaminas y diisocianatos. Naturalmente, para el especialista es evidente que también se pueden emplear polioles de funcionalidad más elevada, como por ejemplo trimetilolpropano o pentaeritrita, o poliisocianatos de funcionalidad más elevada, como isocianuratos de diisocianatos, para la prolongación de cadenas.

En el caso de los polímeros de poliuretano generalmente, y en el caso de los polímeros de poliuretano de cadenas prolongadas en especial, se debe tener en cuenta ventajosamente que los polímeros no presentan viscosidades demasiado elevadas, en especial si se emplean grupos funcionales elevados para la prolongación de cadenas.

Como polímeros Q_{PM} son preferentes polioles con pesos moleculares entre 600 y 6000 Dalton, seleccionados a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados en hidroxilo, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en hidroxilo, así como sus mezclas.

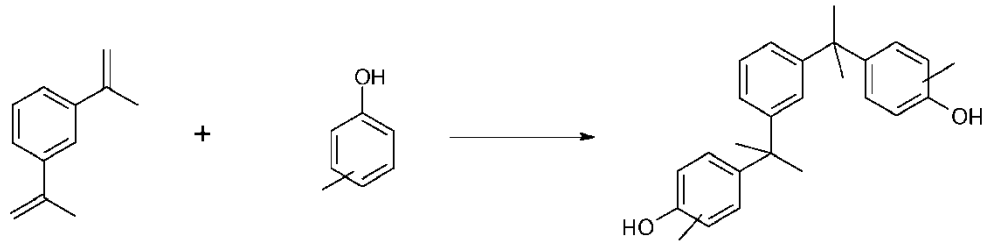
Como polímeros Q_{PM} son especialmente preferentes α,ω-dihidroxipoli-alquilenglicoles con grupos C_2-C_6-alquleno o con grupos C_2-C_6-alquileno mixtos, que están terminados con grupos amino, tiol, o preferentemente hidroxilo, o un polibutadieno o poliisopreno que presenta grupos hidroxilo, o un producto de reacción del mismo hidrogenado parcial o completamente.

Como polifenol Q_{PP} son especialmente apropiados bis-, tris- y tetrafenoles. Se entiende por éstos no solo fenoles puros, sino también, en caso dado, fenoles sustituidos. El tipo de sustitución puede ser muy variado. En especial, se

entiende por esto una sustitución directamente en el anillo aromático, al que está unido el grupo OH fenólico. Además, por fenoles se entiende no solo compuestos aromáticos de un núcleo, sino también compuestos aromáticos de varios núcleos o condensados, o compuestos heteroaromáticos, que presentan los grupos OH fenólicos directamente en el compuesto aromático, o bien compuesto heteroaromático.

En especial son apropiados los bis- y trisfenoles. Como bisfenoles o trisfenoles son apropiados, a modo de ejemplo, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoatos, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (=bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (=bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalidas, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenolftaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metil-etililden)] (=bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metil-etiliden)] (=bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles, producidos mediante reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidenbenceno, floroglucina, galatos, novolacas fenólicas o cresólicas con funcionalidad OH de 2,0 a 3,5, así como todos los isómeros de los compuestos citados anteriormente.

Los difenoles y dicresoles preferentes, producidos mediante reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidenbenceno presentan una fórmula estructural química, como se muestra a continuación correspondientemente para cresol como ejemplo:



Son especialmente preferentes bisfenoles poco volátiles. Se consideran preferentes en la mayor parte de los casos bisfenol-M, bisfenol-S y 2,2‘-dialil-bisfenol-A.

El Q_{PP} presenta preferentemente 2 o 3 grupos fenólicos.

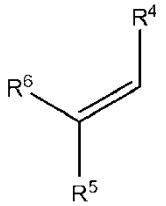
Para la producción del prepolímero de poliuretano se emplea al menos un poliisocianato. Este poliisocianato empleado a tal efecto es especialmente un diisocianato o triisocianato.

Como poliisocianatos se pueden emplear poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en especial diisocianatos. En especial son apropiados los siguientes:

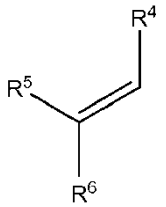
- Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y -1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros (HTDI o H_6TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (=diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano (HMDI o H_{12}MDI), 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- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina.
- Diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y cualquier mezcla de estos isómeros (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), diisocianato de dianisidina (DADI).
- Oligómeros (por ejemplo biurets, isocianuratos) y polímeros de los diisocianatos monómeros citados anteriormente.
- Cualquier mezcla de los poliisocianatos citados anteriormente.

Son preferentes diisocianatos monómeros, en especial MDI, TDI, HDI y IPDI.

En una forma de realización, los aceptores de Michael apropiados para la producción de un modificador de tenacidad al impacto C1 según la invención presentan la fórmula (I) o (Ia):



(I)



(Ia)

representando

R^4 un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN, y

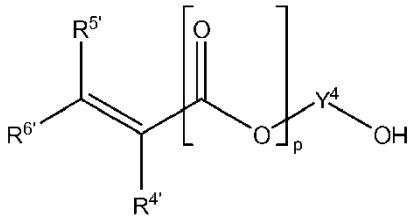
R^5 un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

R^6 un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-CH_3$, $-R^7$, $-COOR^7$ y $-CH_2COOR^7$,

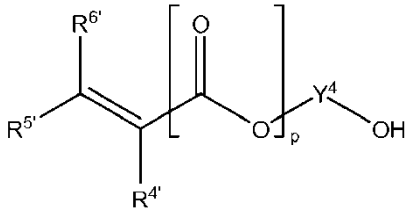
representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización, el aceptor de Michael transformado con el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato presenta un grupo hidroxilo.

Según la invención, el aceptor de Michael con un grupo hidroxilo presenta en especial la fórmula (VII) o (VIIa)



(VII)



(VIIa)

representando

$R^{4'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN,

$R^{5'}$ un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

$R^{6'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

representando Y^4 un grupo alquileno con 1 a 6 átomos de carbono, o no representando nada bajo la condición de que p y p' sean = 0; y

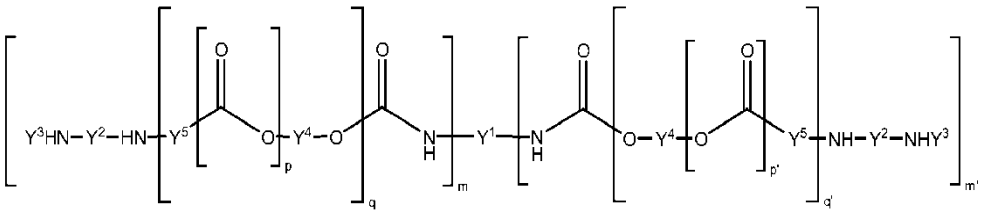
representando p 0 o 1.

Son ejemplos de realización de compuestos de las fórmulas (VII) y (VIIa) especialmente preferentes aquellos compuestos en los que Y^4 no es nada y p es 0 (alcohol vinílico); Y^4 es CH_2 y p es 0 (alcohol alílico); Y^4 es CH_2CH_2 y p es 1, $R^{4'}$ es H o CH_3 es ((met)acrilato de hidroxietilo (HEA)(HEMA)); Y^4 es propileno y p es 1, $R^{4'}$ es H o CH_3 ((met)acrilato de hidroxipropilo (HPA)(HPMA)); Y^4 es butileno, p es 1, $R^{4'}$ es H o CH_3 es ((met)acrilato de hidroxibutilo).

Son ejemplos de aceptores de Michael apropiados maleinatos y fumaratos, como maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo, maleinato de dibutilo, fumarato de dietilo, citraconatos, como citraconato de dimetilo; acrilatos o metacrilatos, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estarilo, (met)acrilato de tetrahidrofurilo, (met)acrilato de isobornilo; amidas de ácido acrílico o metacrílico, como (met)acrilamida, metil(met)acrilamida, butil(met)acrilamida, dimetil(met)acrilamida, dibutil(met)acrilamida; diésteres de ácido itacónico, como itaconato de dimetilo, cinamatos, como cinamato de metilo, diésteres de ácido vinilfosfónico, como vinilfosfonato de dimetilo; vinilsulfonatos, en especial vinilsulfonato de arilo; vinilsulfonas; vinilnitrilos, como acrilonitrilo, crotonitrilo, 2-pentenonitrilo o fumaronitrilo; 1-nitroetileno, como β-nitroestireno; y productos de condensación de Knoevenagel, como por ejemplo aquellos de diésteres de ácido malónico y aldehídos, como formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. En especial son apropiados diésteres de ácido maleico, (met)acrilatos, amidas de ácido (met)acrílico, disfosfonatos y nitruros de vinilo.

Son aceptores de Michael preferentes maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo y maleinato de dibutilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilamida, N-metil(met)-acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, fosfonato de dimetilo, fosfonato de dietilo y fosfonato de dibutilo, acrilonitrilo, 2-pentenonitrilo, fumaronitrilo y β-nitroestireno, así como mezclas de estos compuestos.

En una forma de realización, el modificador de la tenacidad al impacto C1 según la invención presenta la fórmula general (II)

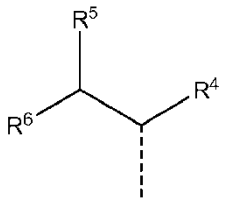


(II)

representando Y^1 un prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato m+m' lineal o ramificado tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales;

Y^2 un grupo divalente de un polioxialquileno con grupos C_2-C_6-alquileno, de un polibutadieno, de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo, o de un caucho sintético;

Y^3, independientemente entre sí, H o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o un resto de la fórmula (III)



(III)

representando

R^4 un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN, y

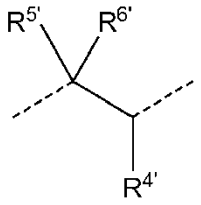
R^5 un resto que se selecciona a partir de $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

R^6 un átomo de hidrógeno o un resto, que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

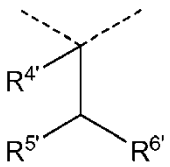
representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

representando Y^4 un grupo alquileno con 1 a 6 átomos de carbono, o no representando nada bajo la condición de que p y p' sean = 0; e

Y^5 un resto divalente de la fórmula (IV) o (IV');



(IV)



(IV')

representando

$R^{4'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN,

$R^{5'}$ un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

$R^{6'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

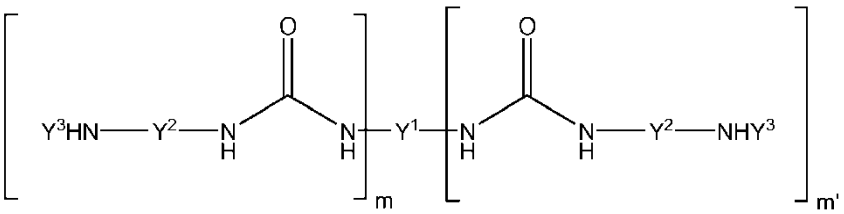
representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

p y p' respectivamente 0 o 1;

q y q' respectivamente 0 o 1;

m y m' respectivamente valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que m + m' representen un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

Bajo la condición de que q y q' sean = 0, la fórmula (II) se simplifique para dar la fórmula (V), es decir,

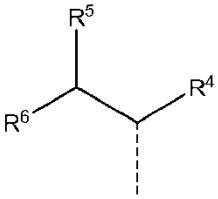


(V)

representando Y^1 un prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato m+m' lineal o ramificado tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales;

Y^2 un grupo divalente de un polioxialquileno con grupos C_2-C_6-alquileno, de un polibutadieno, de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo, o de un caucho sintético; e

Y^3, independientemente entre sí, H o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o un resto de la fórmula VI



(VI)

representando

R^4 un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN, y

R^5 un resto que se selecciona a partir de $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

R^6 un átomo de hidrógeno o un resto, que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

m y m' respectivamente valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que m + m' representen un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

Las líneas discontinuas en las fórmulas de este documento representan respectivamente el enlace entre el respectivo sustituyente y al correspondiente resto molecular.

En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto C1 según la invención está caracterizado por que el producto de reacción obtenido a partir de la reacción del prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato con el aceptor de Michael se hace reaccionar con una diamina primaria, y a continuación, en caso dado, con un aceptor de Michael, o con una diamina secundaria producida mediante reacción con un aceptor de Michael, presentando la diamina primaria un peso molecular de 100-4000 g/mol, preferentemente 400-3000 g/mol, de modo especialmente preferente 600-2200 g/mol.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino, que se produce mediante reacción de un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, de una diamina primaria, y en caso dado de al menos un aceptor de Michael, produciéndose el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato a partir de al menos un poliisocianato y al menos un poliester- o

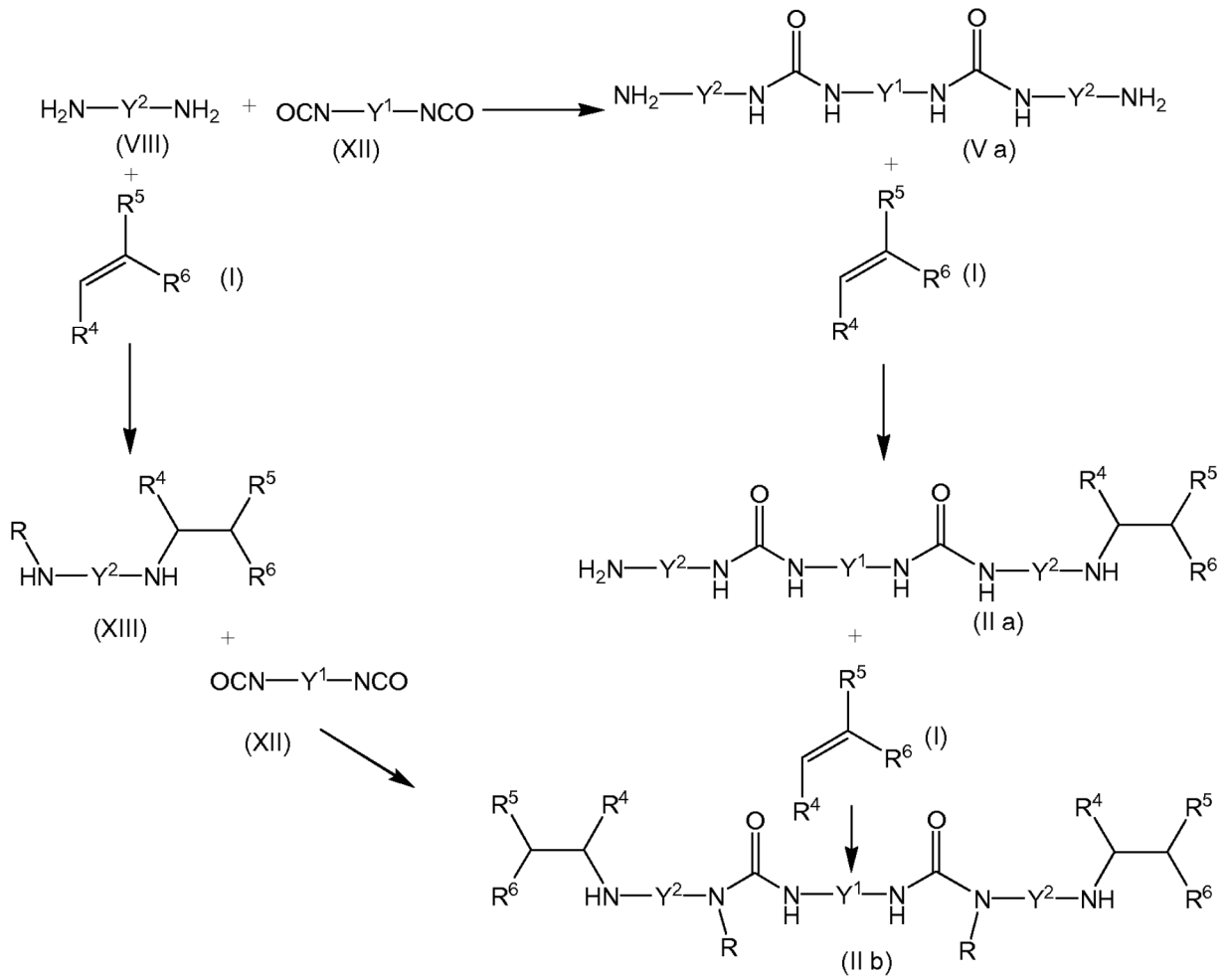
polieterpoliol, que presenta al menos dos grupos hidroxilo, con la condición de que, si la diamina primaria presenta un peso molecular de menos de 600 g/mol, en la producción del modificador de la tenacidad al impacto terminado en grupos amino participe forzosamente un aceptor de Michael, y empleándose la diamina primaria, en comparación con el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, de modo que la proporción de grupos isocianato respecto a grupos amino sea menor que 0,5.

La proporción de grupos isocianato respecto a grupos amino es especialmente menor que 0,4, preferentemente menor que 0,25.

A continuación se describe un procedimiento para la producción del modificador de tenacidad al impacto C1. Según la invención, el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1 se produce mediante reacción de un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, de una diamida primaria, y en caso dado al menos un aceptor de Michael. En este caso resultan múltiples posibilidades de secuencia de reacción y de productos resultantes.

Para la aclaración ulterior de la síntesis de los modificadores de tenacidad al impacto C1 según la invención se han mostrado ventajosas en especial las siguientes vías de reacción:

Esquema de reacción I:



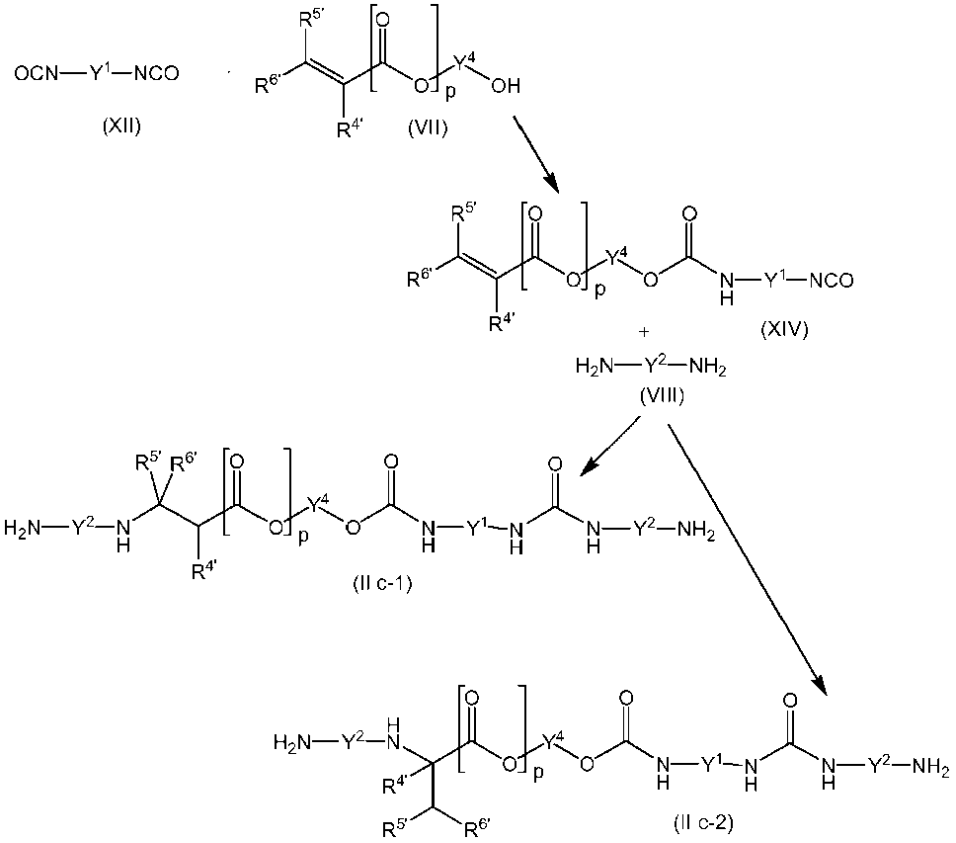
Según el esquema de reacción I, en primer lugar se efectúa la reacción de una diamina primaria de la fórmula general (VIII) con un prepolímero de poliuretano de la fórmula (XII) que presentan grupos isocianato para dar el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino de la fórmula (Va). En este caso, el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino presenta grupos amino primarios.

En este caso, la diamina de la fórmula (VIII) se emplea en un exceso estequiométrico en especial en una proporción de grupos NH_2 respecto a grupos NCO de más de 2, en especial de más de 2,5, preferentemente de más de 4, frente al prepolímero de poliuretano de la fórmula (XII). Esto garantiza una formación fiable de un aducto sencillo, e impide la formación de productos de adición oligómeros de peso molecular elevado.

Alternativamente, la diamina primaria (VIII) reacciona ya con el aceptor de Michael de la fórmula (I) en un primer paso de reacción para dar la amina secundaria de la fórmula (XIII). En la fórmula (XIII) y la fórmula (IIb), según estequiometría de diamina primaria (VIII) respecto a aceptor de Michael de la fórmula (I) representa H o un sustituyente de la fórmula (VI). En un paso de reacción ulterior, esta amina segundaria de la fórmula (XIII) se puede hacer reaccionar con prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) para dar el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino de la fórmula (IIb) según la invención. En este caso, el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino presenta grupos amino secundarios.

No obstante, alternativamente, este modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino de la fórmula (IIb) es accesible también a través de una reacción del modificador de la tenacidad al impacto de la fórmula (Va) con el aceptor de Michael de la fórmula (I). En este caso, según cantidad empleada de aceptor de Michael de la fórmula (I) se obtiene un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino de la fórmula (IIa) o (IIb). En el primer caso, el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino presenta grupos amino tanto primarios, como también secundarios, en el último caso, ambos grupos amino primarios del modificador de tenacidad al impacto terminados en grupos amino de la fórmula (Va) se han hecho reaccionar mediante el aceptor de Michael para dar grupos amino secundarios.

Esquema de reacción II:

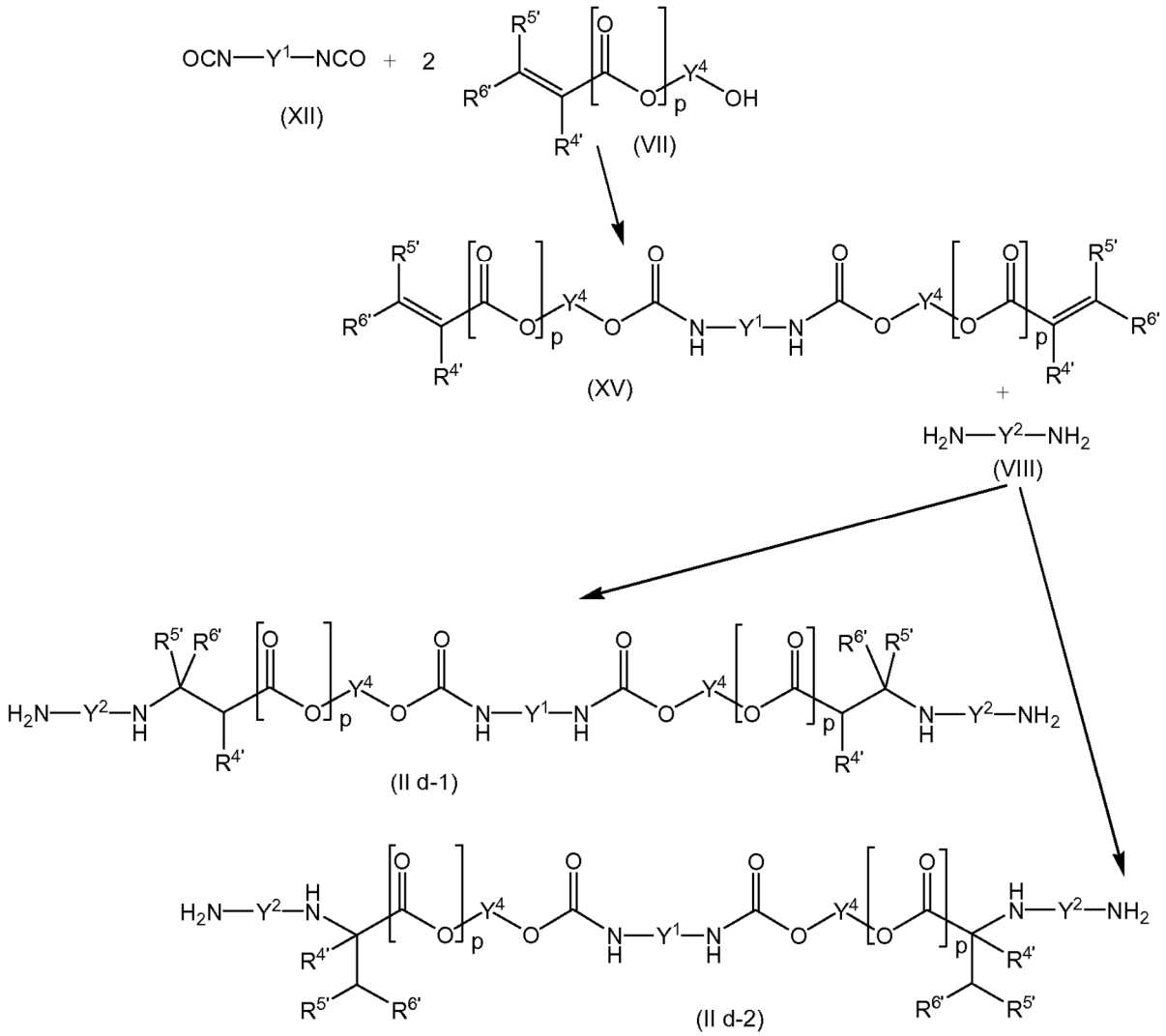


Si se emplea como aceptor de Michael un aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo resultan nuevas vías de producción. Tales vías de reacción se muestran en especial en los esquemas de reacción II y III por medio del aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo según la fórmula (VII).

Según el esquema de reacción II se efectúa una reacción de un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) con el aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo según la fórmula (VII). Si en este caso la cantidad de aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo según la fórmula (VII) se selecciona de

modo que la proporción del número de grupos hidroxilo del aceptor de Michael respecto al número de grupos isocianato del prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) ascienda a 0,5, esta reacción conduce cuantitativamente a un producto intermedio que presenta grupos isocianato de la fórmula (XIV), que se adiciona a la diamina primaria según la fórmula (VIII) (empleada en exceso) en un siguiente paso de reacción. Según como se adicione esta diamina al doble enlace del producto intermedio de la fórmula (XIV), en este caso se forman los modificadores de tenacidad al impacto de la fórmula (IIc-1), o bien de la fórmula (IIc-2).

Esquema de reacción III:



Si se hace reaccionar un aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo según la fórmula (VII) con un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) en proporción estequiométrica o en exceso estequiométrico del aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo (es decir, la proporción del número de grupos hidroxilo del aceptor de Michael respecto al número de grupos isocianato del prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) asciende a un valor de ≥ 1), - como se representa en el esquema de reacción III - se forma cuantitativamente el producto de reacción según la fórmula (XV).

En otro paso de reacción según el esquema de reacción III, el producto intermedio según la fórmula (XV) se hace reacionar con una diamina primaria de la fórmula (VIII). Según como se adicione esta diamina a los dobles enlaces del producto intermedio de la fórmula (XV), en este caso se forman los modificadores de tenacidad al impacto según la invención de la fórmula (IId-1), o bien de la fórmula (IId-2).

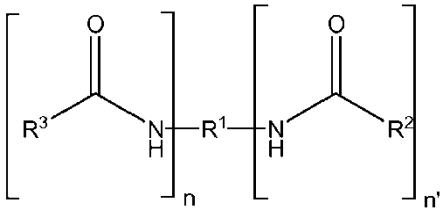
Para el especialista es evidente que, si se emplea un aceptor de Michael que contiene grupos hidroxilo según la fórmula (VII) con un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) para la reacción

de modo que la proporción del número de grupos hidroxilo del aceptor de Michael respecto al número de grupos isocianato del prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato de la fórmula (XII) ascienda a un valor entre 0,5 y 1, se forma una mezcla de producto de reacción de la fórmula (XIV) – como se representa en el esquema de reacción II – y del producto de reacción (XV) – como se representa en el esquema de reacción III –, tras lo cual, después de reacción subsiguiente con una diamina primaria de la fórmula (VIII), se forma una mezcla de modificadores de tenacidad al impacto según la invención de la fórmula (IIc-1), o bien – según como se adicione la diamina a los dobles enlaces del producto intermedio - de la fórmula (IIc-2), y de la fórmula (IId-1), o bien – según como se adicione la diamina a los dobles enlaces del producto intermedio - de la fórmula (IId-2).

Remítase a que, en el caso del aceptor de Michael según la fórmula (VII) se trata de una forma de realización preferente, esto es, un aceptor de Michael que contiene hidroxilo, de un aceptor de Michael. De este modo, a través de la vía de síntesis, como se muestra en el esquema de reacción III, se abre la posibilidad de conseguir una reacción directa del aceptor de Michael con el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, lo que se refleja en que el elemento estructural procedente del aceptor de Michael – en contrapartida a la vía de síntesis según el esquema de reacción I – se puede integrar en la cadena principal de polímero (Polymer backbone) del modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino a mayor distancia del extremo del polímero.

En una forma de realización, la composición de resina epoxídica de dos componentes contiene un caucho líquido C2, que contiene un polímero terminado en epóxido, en especial un copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en epóxido, y es parte del componente de resina epoxídica K1, en especial en una cantidad de un 1 a un 45 % en peso, referido al peso del componente de resina epoxídica K1.

En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto es un polímero C3 de la fórmula (XI)

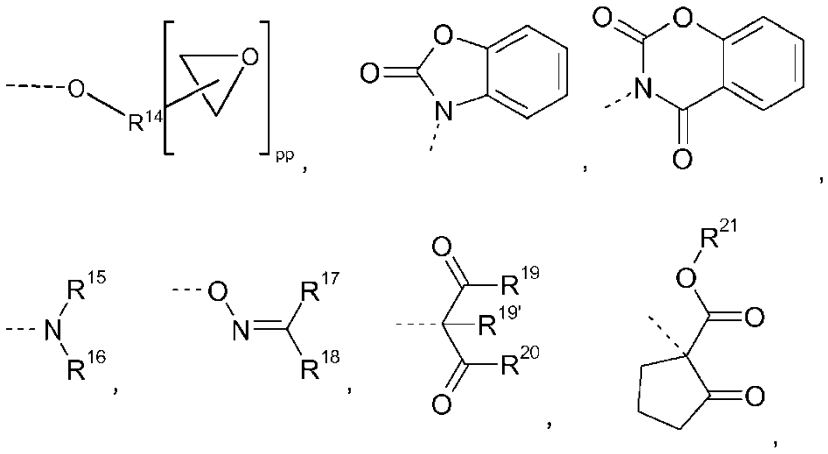


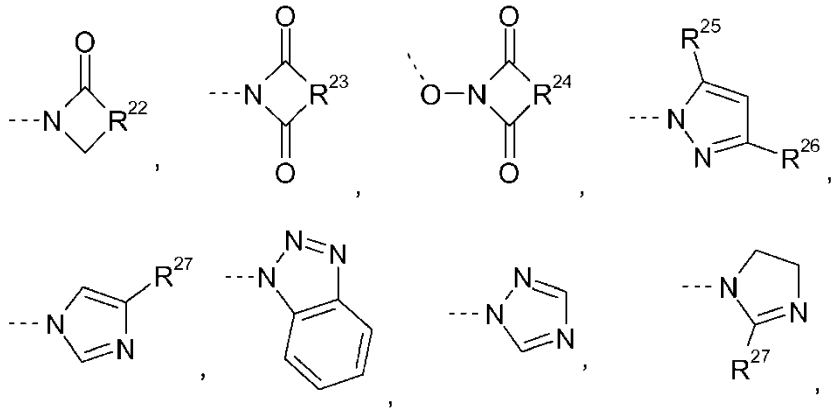
(XI)

En este caso, n y n‘ representan, independientemente entre sí, valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que n + n‘ represente un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

R^1 representa además un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado con n+n' grupos isocianato, tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales.

R^2 y R^3 representan independientemente entre sí en cada caso un sustituyente que se selecciona a partir del grupo constituido por





y

---O-R^{28}

En este caso, R^{14} representa por su parte un resto de un epóxido que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario, alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, tras la eliminación de los grupos hidróxido y epóxido, y pp representa los valores 1, 2 o 3.

En este documento se entiende por un "resto aralifático" un grupo aralquilo, es decir, un grupo alquilo sustituido por grupos arilo (véase Römpp, CD Römpp Chemie Lexikon, versión 1, Stuttgart/Nueva York, editorial Georg Thieme 1995).

Además, R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18} representan, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo, o bien R^{15} forma junto con R^{16}, o R^{17} junto con R^{18}, una parte de un anillo de 4 a 7 eslabones, que está sustituido en todo caso.

Además, R^{19}, $R^{19'}$ y R^{20} representan, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o aralquilo o arilalquilo, o un grupo alquiloxi o ariloxi o aralquiloxi, y R^{11} representa un grupo alquilo.

R^{23} y R^{24} representan, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, que presenta dobles enlaces o está sustituido en caso dado, o un grupo fenileno, o un grupo fenileno hidrogenado, y R^{25}, R^{26} y R^{27} representan, respectivamente de modo independiente entre sí, H o un grupo alquilo, o un grupo arilo o un grupo aralquilo.

Finalmente, R^{28} representa un grupo aralquilo o un grupo aromático de uno o varios núcleos sustituido o no sustituido, que presenta, en caso dado, grupos hidroxilo aromáticos.

Por una parte, se deben considerar R^{28} en especial fenoles o bisfenoles tras eliminación de un grupo hidroxilo. Son ejemplos preferentes de tales fenoles y bisfenoles en especial fenol, cresol, resorcinol, brenzocatequina, cardanol (3-pentadecenilfenol (de aceite de cáscaras de anacardo), nonilfenol, fenoles transformados con estireno o diciclopentadieno, bis-fenol-A, bis-fenol-F y 2,2‘-dialil-bisfenol-A.

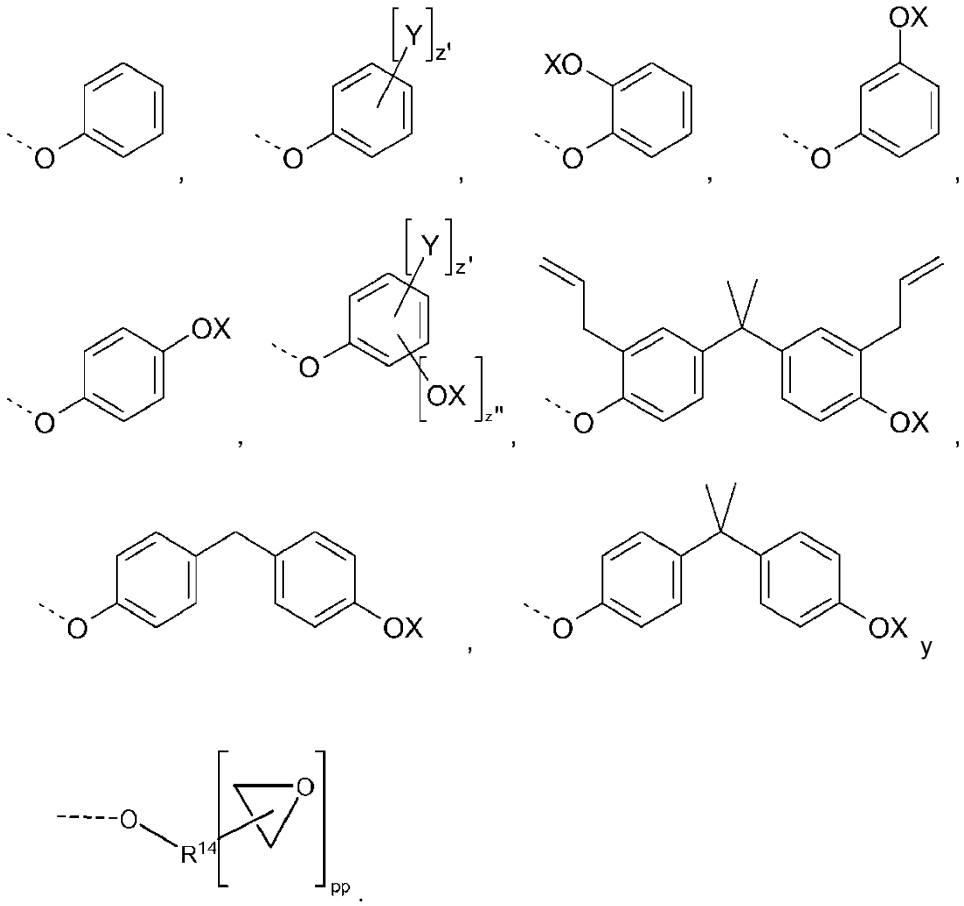
Por otra parte, se deben considerar R^{28} en especial alcohol hidroxibencilico y alcohol bencílico tras eliminación de un grupo hidroxilo.

Si R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, $R^{19'}$, R^{20}, R^{21}, R^{25}, R^{26} o R^{27} representa un grupo alquilo, éste es especialmente un grupo C_1-C_{20}-alquilo lineal o ramificado.

Si R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, $R^{19'}$, R^{20}, R^{25}, R^{26}, R^{27} o R^{28} representa un grupo aralquilo, esta agrupación es especialmente un grupo aromático unido a través de metileno, en especial un grupo bencilo.

Si R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, $R^{19'}$ o R^{20} representan un grupo alquilarilo, éste es en especial un grupo C_1- a C_{20}-alquilo unido a través de fenileno, como por ejemplo tolilo o xililo.

Restos R^2 y/o R^3 especialmente preferentes son restos que se seleccionan a partir del grupo constituido por



En este caso, el resto Y representa un resto hidrocarburo saturado o insaturado olefínicamente con 1 a 20 átomos de carbono, en especial con 1 a 15 átomos de carbono. Como Y son preferentes en especial un grupo alilo, un grupo metilo, un grupo nonilo, un grupo dodecilo o un grupo C_{15}-alquilo insaturado con 1 a 3 dobles enlaces.

El resto X representa H o un grupo alquilo, arilo, aralquilo, en especial H o metilo.

Los índices z' y z" representan los valores 0, 1, 2, 3, 4 o 5, con la condición de que la suma z' + z" represente un valor entre 1 y 5.

Preferentemente, los sustituyentes R^2 y R^3 son idénticos.

La producción del modificador de tenacidad al impacto C3 de la fórmula (XI) se efectúa a partir del prepolímero de poliuretano terminado con n+n' grupos isocianato, lineal o ramificado, con un o varios compuestos reactivos con isocianato R^2H y/o R^3H. Si se emplean tales compuestos reactivos con isocianato, la reacción se puede efectuar secuencialmente o con una mezcla de estos compuestos.

Si los sustituyentes R^2 y R^3 son reactivos con grupos epóxido, el modificador de tenacidad al impacto C3 de la fórmula (XI) es parte del componente endurecedor K2. Si los sustituyentes R^2 y R^3 son reactivos con grupos amino, el modificador de tenacidad al impacto C3 de la fórmula (XI) es parte del componente de resina epoxídica K1. Si los sustituyentes R^2 y R^3 no son reactivos con grupos epóxido, ni son reactivos con los grupos amino a temperatura ambiente, el modificador de tenacidad al impacto C3 de la fórmula (XI) es parte del componente de resina epoxídica K1 y/o el componente endurecedor K2. La proporción de modificador de tenacidad al impacto C3 de la fórmula (XI) se emplea ventajosamente en una cantidad de un 1 a un 45 % en peso, en especial de un 10 a un 30 % en peso, referido al peso del respectivo componente K1 y/o K2.

Finalmente, en otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto puede ser un copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en grupos amino C4, que es parte del componente endurecedor K2, en especial en una cantidad de un 10 a un 40 % en peso, referido al peso del componente endurecedor K2.

En otra forma de realización preferente, la composición de resina epoxídica de dos componentes de la presente invención contiene como modificador de tenacidad al impacto C una combinación de modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1 y/o caucho líquido C2 y/o polímero C3 de la fórmula (XI) y/o copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en grupos amino C4.

La suma ponderal de modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1, caucho líquido C2, polímero C3 y copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en grupos amino C4, que se encuentran en los respectivos componentes (K1, K2), asciende preferentemente a no más de un 80 % en peso, en especial no más de un 50 % en peso, referido al peso del respectivo componente (K1, K2).

En una forma de realización, la composición de resina epoxídica de dos componentes según la presente invención puede contener además al menos un polímero núcleo-cubierta. Los polímeros núcleo-cubierta están constituidos por un polímero central elástico y un polímero de cubierta rígido. Polímeros núcleo-cubierta especialmente apropiados están constituidos por un núcleo (core) de polímero de acrilato o butadieno elástico, que envuelve una cubierta rígida (shell) de un polímero termoplástico. Esta estructura núcleo-cubierta se forma espontáneamente mediante disgregación, o bien autoorganización, de un copolimero en bloques, o está predeterminado mediante el control de polimerización como látex o polimerización en suspensión con subsiguiente injerto. Polímeros núcleo-cubierta preferentes son los denominados polímeros MBS, que se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Clearstrength™ de Atofina, Paraloid™ de Rohm and Haas o F-351™ de Zeon.

Son especialmente preferentes partículas de polímero núcleo-cubierta, que se presentan ya como látex polímero desecado. Son ejemplos a tal efecto GENIOPERL M23A de Wacker con núcleo de polisiloxano y envoltura de acrilato, partículas de caucho reticuladas por radiación de la serie NEP, producidas por Eliokern, o Nanoprene de Lanxess o Paraloid EXL de Rohm und Haas.

Otros ejemplos comparables de polímeros núcleo-cubierta se ofrecen bajo el nombre Aibidur™ de Nanoresins AG, Alemania. Los polímeros núcleo-cubierta se emplean preferentemente en el componente de resina epoxídica K1.

En una forma de realización, la composición de resina epoxídica de dos componentes según la presente invención puede contener además al menos una carga F. En este caso se trata preferentemente de mica, talco, caolín, wolastonita, 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 F se indican tanto las formas revestidas orgánicamente, como también las formas no revestidas, disponibles 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 caso mediante referencia.

La proporción total de carga F total asciende ventajosamente a un 3 – 50 % en peso, preferentemente a un 5 – 35 % en peso, en especial un 5 – 25 % en peso, referido al peso de la composición total.

El empleo de cargas es ventajoso en el sentido de mejorar la estabilidad al envejecimiento del pegamento e influir ventajosamente sobre las propiedades mecánicas.

La composición de resina epoxídica de dos componentes puede contener además otros componentes. A modo de ejemplo, éstos son:

- disolventes, adyuvantes filmógenos o diluyentes, como tolueno, xileno, metiletilcetona, 2-etoxietanol, acetato de 2-etoxietilo, alcohol bencílico, etilenglicol, dietilenglicolbutiléter, dipropilenglicolbutiléter, etilenglicolbutiléter, etilenglicolfenilenéter, N-metilpirrolidona, propilenglicolbutiléter, propilenglicolfeniléter, difenilmetano, diisopropilnaftalina, fracciones de petróleo, como por ejemplo tipos Solvesso (de Exxon), resinas de hidrocarburo aromáticas, en especial tipos que contienen grupos fenólicos, sebacatos, ftalatos, fosfatos y sulfonatos orgánicos y sulfonamidas;
- diluyentes reactivos, a modo de diluyentes reactivos de epóxido, como se mencionaron ya anteriormente, aceite de soja o aceite de linaza epoxidado, compuestos que presentan grupos acetoacetato, en especial polioles acetoacetilados, butirolactona, así como, además, isocianatos y siliconas que presentan grupos reactivos;
- poliaminas, como por ejemplo
    - diaminas alifáticas, cicloalifáticas o arilalifáticas primarias, a modo de ejemplo etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina,

1,3-butanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,3-pentanodiamina (DAMP), 1,5-pentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina (C11-neodiamina), 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (TMD), 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano (H_{12}-MDA), bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etil-5-metilciclohexil)-metano (M-MECA), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimethilciclohexano (TMCDA), 1,8-mentanodiamina, 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxa-espiro[5.5]undecano, así como 1,3- y 1,4-xililendiamina;

- diaminas alifáticas primarias que contienen grupos éter, a modo de ejemplo bis-(2-aminoetil)éter, 3,6-dioxaoctan-1,8-diamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,7-dioxadecan-2,9-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 5,8-dioxadodecan-3,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, y oligómeros superiores de estas diaminas, bis-(3-aminopropil)-politetrahidrofuranos y otras diaminas de politetrahidrofurano con pesos moleculares en el intervalo de, a modo de ejemplo, 350 a 2000, así como polioxialquilen-diaminas. Estas últimas representan típicamente productos de la aminación de polioxialquilen-dioles, y se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (de Huntsman), bajo el nombre polieteramina (de BASF) o bajo el nombre PC Amine® (de Nitroil). Polioxialquilen-diaminas especialmente apropiadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® XTJ-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; polieteramina D 230, polieteramina D 400 y polieteramina D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000;

- poliaminas secundarias que presentan grupos amino, a modo de ejemplo dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), bishexametilentriamina (BHMT), 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, N3-(3-aminopentil)-1,3-pentanodiamina, N5-(3-aminopropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N5-(3-amino-1-etilpropil)-2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N‘-dibutiletilendiamina; N,N‘-di-terc-butil-etilendiamina, N,N‘-dietil-1,6-hexanodiamina, 1-(1-metiletil-amino)-3-(1-metiletil-aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano (Jefflink® 754 de Huntsman), N4-ciclohexil-2-metil-N2-(2-metilpropil)-2,4-pentanodiamina, N, N'-dialquilo-1,3-xililendiamina, bis-(4-(N-alquilamino)-ciclohexil)-metano, 4,4‘-trimetilendipiperidina, polieteraminas N-alquiladas, a modo de ejemplo los tipos de Jeffamine® SD-231, SD-401, SD-404 y SD-2001 (de Huntsman);

- aductos de amina/poliepóxido, en especial aductos de las citadas poliaminas con diepóxidos en proporción molar de al menos 2/1, en especial en proporción molar de 2/1 a 6/1;

- poliamidoaminas, que son productos de reacción de un ácido carboxílico mono- o polivalente, o bien sus ésteres o anhídridos, en especial productos de reacción de un ácido graso dímero y una poliamina alifática, cicloalifática o aromática empleada en exceso estequiométrico, en especial una polialquilenamina, como por ejemplo DETA, o trietilentetraamina (TETA), en especial las poliamidoaminas disponibles comercialmente Versamid® 100, 125, 140 y 150 (de Cognis), Aradur® 223, 250 y 848 (de Huntsman), Euretek® 3607, Euretek® 530 (de Huntsman), Beckopox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 y EH 663 (de Cytec);

- polietileniminas (PEI).

  En este caso se trata de aminas ramificadas polímeras de la polimerización de etilenimina. Una polietilenimina apropiada presenta típicamente un peso molecular medio en el intervalo de 250 a 25 000 g/mol, y contiene grupos amino terciarios, secundarios y primarios. Las polietileniminas se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre comercial Lupasol® (de BASF), por ejemplo los tipos Lupasol® FG, Lupasol® G20 y Lupasol® PR 8515;

- polímeros, como por ejemplo poliamidas, polisulfuros, polivinilformal (PVF), polivinilbutiral (PVB), poliuretanos (PUR), polímeros con grupos carboxilo, poliamidas, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-estireno, homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en especial del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo y

(met)acrilatos de alquilo, en especial polietilenos clorosulfonados y polímeros fluorados; melaminas modificadas con sulfonamida y ceras de Montana purificadas;
- fibras, a modo de ejemplo de material sintético o vidrio;
- pigmentos, a modo de ejemplo dióxido de titanio y óxidos de hierro;
- aceleradores, que aceleran la reacción entre grupos amino y grupos epóxido, a modo de ejemplo ácidos o compuestos hidrolizables para dar ácidos, a modo de ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 2-nitrobenzoico, ácido láctico, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecilbencenosulfónico, sulfonatos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo ácido fosfórico, o mezclas de los ácidos y ésteres de ácido citados anteriormente; además de aminas terciarias, como 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, bencildimetilamina, α-metilbencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminopropilamina, sales de tales aminas terciarias, sales amónicas cuaternarias, como por ejemplo cloruro benciltrimetilamónico, en especial bisfenoles, resinas fenólicas y bases de Mannich, como por ejemplo 2-(dimetilaminometil)-fenol y 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, fosfitos, como por ejemplo di- y trifenilfosfitos, así como compuestos que presentan grupos mercapto, como se citaron ya anteriormente;
- modificadores de reología, como especialmente agentes espesantes, por ejemplo silicatos estratificados, como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos, compuestos de urea, ácidos silícicos pirógenos, éteres de celulosa y polioxietilenos modificados por vía hidrófoba;
- agentes adhesivos, a modo de ejemplo organoalcoxisilanos, como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-amino-propil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, o los correspondientes organosilanos con grupos etoxi o grupos (poli)eteroxi en lugar de grupos metoxi;
- estabilizadores contra oxidación, calor, luz y radiación UV;
- sustancias ignífugas, en especial compuestos como hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$; también llamada ATH para "trihidrato de aluminio"), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$; también llamada MDH para "dihidrato de magnesio"), sulfato amónico ($(NH_4)_2SO_4$), ácido bórico ($B(OH)_3$), borato de cinc, borato de melamina e isocianurato de melamina; compuestos que contienen fósforo, como fosfato amónico ($(NH_4)_3PO_4$), polifosfato amónico, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de trioctilo, fosfato de mono-, bis- y tris-(isopropilfenilo), resorcinol-bis(fosfato de difenilo), oligómero de resorcinol-difosfato, tetrafenil-resorcinol-difosfito, difosfato de etilendiamina y bis(difenilfosfato) de bisfenol-A; compuestos halogenados, como fosfatos de cloroalquilo, en especial fosfato de tris-(cloroetilo), fosfato de tris-(cloropropilo) y fosfato de tris-(dicloro-isopropilo), difeniléter polibromado, en especial decabromodifeniléter, óxido de difenilo polibromado, tris-[3-bromo-2,2-bis(bromo-metil)propil]fosfato, tetrabromo-bisfenol-A, bis-(2,3-dibromopropiléter) de bisfenol A, resina epoxídica bromada, etilen-bis(tetrabromoftalimida), etilen-bis(dibromo-norbornandicarboximida), 1,2-bis-(tribromo-fenoxi)etano, tris-(2,3-dibromopropil)isocianurato, tribromofenol, hexabromociclododecano, bis-(hexaclorociclopentadien)ciclooctano y parafinas cloradas; así como combinaciones de un compuesto halogenado y trióxido amónico (Sb_2O_3) o pentóxido de antimonio (Sb_2O_5);
- sustancias tensioactivas, como por ejemplo agentes humectantes, agentes eluyentes, agentes de ventilación o antiespumantes;
- biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas, o sustancias que inhiben el crecimiento fúngico.

Para el especialista es evidente y sabido qué componentes se pueden añadir al componente de resina epoxídica K1 y qué componentes se pueden añadir al componente endurecedor K2. En este caso se debe tener en cuenta especialmente que tales componentes adicionales no influyan negativamente, o lo hagan solo de manera insignificante, sobre la estabilidad al almacenaje. De este modo, para el especialista es evidente, por ejemplo, que una poliamina reacciona con epóxidos en el componente resínico y, por consiguiente, puede ser únicamente parte del componente endurecedor.

La proporción ponderal del componente de resina epoxídica K1 respecto al componentes endurecedor K2 asciende preferentemente a 4/1 hasta 1/1, de modo especialmente preferente a 2/1.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el pegado de sustratos, que comprende los pasos

i) mezclado de una composición de resina epoxídica de dos componentes, como se define anteriormente;
ii) aplicación de la composición sobre la superficie de un sustrato S1, en especial de un metal;
iii) puesta en contacto de la composición de resina epoxídica aplicada con la superficie de otro sustrato S2, en especial de un metal; y
iv) endurecimiento de la composición de resina epoxídica a una temperatura de 100ºC o menor, preferentemente de 10 a 40ºC.

En la aplicación como pegamento, la composición se aplica sobre un sustrato S1 y/o un sustrato S2. Por consiguiente, el pegamento se puede aplicar sobre uno u otro sustrato, o sobre ambos sustratos. A continuación se ensamblan las piezas a pegar, tras lo cual el pegamento se endurece. En este caso se debe procurar que el ensamblaje de las piezas se efectúe dentro del denominado tiempo de bote abierto, para garantizar que ambas piezas ensambladas se peguen entre sí de manera fiable.

La aplicación del pegamento se efectúa preferentemente de manera uniforme.

En ambas aplicaciones, el sustrato S1 puede ser igual o diferente al sustrato S2.

Substratos S1 o S2 apropiados son, a modo de ejemplo, substratos inorgánicos, como vidrio, cerámica de vidrio, hormigón, mortero, ladrillos, tejas, yeso y piedras naturales, como granito o mármol; en especial metales o aleaciones, como aluminio, hierro, acero y metales no ferrosos, metales galvanizados; substratos orgánicos, como madera, materiales sintéticos, como PVC, policarbonatos, PMMA, poliésteres, resinas epoxídicas, material sintético reforzado con fibras de vidrio (GFK), material sintético reforzado con fibras de carbono (CFK); substratos revestidos, como metales revestidos con polvo, o aleaciones; así como pinturas y esmaltes, en especial esmaltes cubrientes para automóviles.

Se ha mostrado que las composiciones de resina epoxídica de dos componentes se adhieren sobre acero galvanizado electrolíticamente y conducen a tenacidad al impacto elevada.

Es importante darse cuenta de que los modificadores de tenacidad al impacto según la invención son eficaces no solo en el caso de endurecimiento a temperatura elevada, sino que también conducen al aumento de la tenacidad al impacto en el caso de endurecimiento a temperatura ambiente. Que esto sea así no es una obviedad, ya que, por una parte, la eficacia de la tenacidad al impacto se explica frecuentemente a través de una separación de fases en el endurecimiento y, por otra parte, esta separación de fases es dependiente de la temperatura.

Con ayuda de los modificadores de tenacidad al impacto descritos se pueden formular composiciones de resina epoxídica que presentan típicamente energías de rotura, medidas según ISO 11343, de más de 8,0 J a 23ºC y más de 5,5 J a 0ºC. En ocasiones se pueden formular composiciones que presentan energías de rotura de 9,5 J a 12 J a 23°C y de 6 a 9 J a 0°C.

Además se pueden realizar resistencias a la rotura (Impact Peel), medidas según ISO 11343, de más de 20 N/mm a 23ºC y más de 15 N/m a 0ºC. En ocasiones se pueden formular composiciones que presentan resistencias a la rotura de 26 a 30 N/mm a 23ºC y de 18 a 25 N/mm a 0ºC.

En caso necesario, los substratos se pueden tratar previamente antes de la aplicación del pegamento o de la masa de sellado. Estos tratamientos previos comprenden en especial procedimientos de purificación físicos y/o químicos, a modo de ejemplo amolado, tratamiento por chorro de arena, cepillado o similares, o tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un imprimador.

Tras el pegado o sellado de los substratos S1 y S2 por medio de una composición según la invención se obtiene un artículo pegado. Tal artículo puede ser una construcción, en especial una construcción sobre tierra o una obra de caminos, o un medio de transporte. El artículo es preferentemente un medio de transporte, a modo de ejemplo un vehículo acuático o terrestre, en especial un automóvil, un autobús, un camión, un tren o un barco, o una parte de montaje de los mismos. De modo especialmente preferente, el artículo pegado es un medio de transporte, en especial un automóvil, o una parte de ampliación de un medio de transporte, en especial de un automóvil.

Si la composición se emplea como pegamento en construcción de vehículos, ésta presenta preferentemente una consistencia pastosa con propiedades viscosas estructurales. Tal pegamento se aplica sobre el substrato por medio de un dispositivo apropiado, preferentemente en forma de un cordón, pudiendo presentar éste un área de sección transversal esencialmente redonda o triangular. Métodos apropiados para la aplicación del pegamento son, a modo de ejemplo, la aplicación de cartuchos comerciales, que se accionan manualmente o por medio de aire comprimido, o a partir de un bidón o cubo por medio de una bomba de trasiego o de una extrusora, en caso dado por medio de un robot de aplicación. Un pegamento con buenas propiedades de aplicación presenta una resistencia elevada y una tracción de hilo corta. Es decir, tras la aplicación permanece en la forma aplicada, es decir, no se extiende, y tras la detención del aparato de aplicación no arrastra ningún hilo, o solo arrastra un hilo muy corto, de modo que el substrato no se ensucia.

Las uniones por pegado en construcción de vehículos son, a modo de ejemplo, el pegado de piezas, como cubiertas de material sintético, listones ornamentales, bridas, parachoques, cabinas de conductor u otras piezas de ampliación, en la carrocería esmaltada de un medio de transporte, o el pegado de discos en la carrocería. Como vehículos se deben citar, a modo de ejemplo, automóviles, camiones, autobuses, vehículos sobre raíles y barcos.

En una forma de realización preferente, la composición de resina epoxídica de dos componentes, como se define anteriormente, se emplea como pegamento de reparación de dos componentes en construcción de vehículos.

En otro aspecto, la presente invención pone a disposición un artículo pegado, que se obtiene mediante un procedimiento como se describe anteriormente, y que es en especial un vehículo o una pieza de montaje de un vehículo.

Ejemplos

A continuación se deben mostrar algunos ejemplos que ilustran la invención ulteriormente, pero que no deben limitar de ningún modo el alcance de la extensión y representan únicamente algunas de las posibles formas de realización. La tabla 2 muestra la valoración experimental de las composiciones de resina epoxídica según la invención en comparación con el estado de la técnica.

Procedimiento de producción de composiciones

Para la producción se emplearon las materias primas indicadas en la tabla 1.

D.E.R.™ 330 (diglicidiléter de bisfenol A = *"DER330"*)	Dow Chemical Company
D.E.R.™ 671 (= *"DER 671"*) ("tipo-1" resina sólida epoxídica) (peso equivalente EP 475-550g/eq)	Dow Chemical Company
Polypox R7 (terc-butilfenil-glicidiléter) = *"Polypox"*)	UPPC
Poly-THF 2000 (polibutilenglicol difuncional) (peso equivalente de OH = aproximadamente 1000 g/equivalente de OH)	BASF
Liquiflex H (polibutadieno terminado en hidroxilo) (peso equivalente de OH = aproximadamente 1230 g/equivalente de OH)	Krahn
Diisocianato de isoforona (= "*IPDI*")	Evonik
Jefifamine® D-2000	Huntsman
Jefifamine® D-400	Huntsman
Dynacoll® 7490 (poliéster)	Evonik
Dynacoll® 7250 (poliéster, peso molecular 5500 g/mol, Tg=-50°C, índice de hidroxilo 18-24 mgKOH/g))	Evonik
Hypro™ 1300X16 polímero ATBN (= "*ATBN*")	Emerald Performance Material LLC

Versamid® 140 (poliamida, producto de reacción de ácido graso/poliamina dimerizado)	Cognis

Tabla 1: materias primas empleadas

Modificador de tenacidad al impaxto terminado en grupos amino *SM1*

Se pesan 200 g de poli-THF 2000, 48,18 g de IPDI y 0,03 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente, y se calientan a 80ºC bajo vacío. Después de aproximadamente 120 minutos se determina un contenido en NCO de un 3,5 %. A continuación se enfría el prepolímero P-1 producido bajo vacío durante 60 minutos (a 25ºC). Se disponen 234,60 g de Jeffamine® D-2000 y se añaden 70 g de prepolímero P-1 bajo nitrógeno, lentamente bajo agitación. Se deja reaccionar 60 minutos, y de este modo se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM1.* La proporción de grupos NCO respecto a grupos NH_2 asciende a 0,248.

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM2*

Se pesan 80 g de poli-THF 2000, 35,18 g de IPDI y 0,03 g de dilaurato de dibutilestaño, así como 80,0 g de Liquiflex H en un recipiente, y se calientan bajo vacío a 80ºC. Después de 120 minutos se determina un contenido en NCO de un 3,5 %. Se agita a 80ºC bajo vacío 90 minutos, y a continuación se enfría durante otros 60 minutos a 50ºC (= prepolímero *P-2*). Se disponen 233,20 g de Jeffamine® D-2000 en un segundo recipiente de reacción, y se añaden lentamente bajo agitación 35 g del prepolímero *P-2* enfriado a 35ºC en el primer recipiente de reacción. Se deja reaccionar 60 minutos y de este modo se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM2.* La proporción de grupos NCO respecto a grupos NH_2 asciende a 0,125.

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM3*

Se pesan 50 g de poli-THF 2000, 33,93 g de IPDI y 0,02 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente y se calientan bajo vacío a 80ºC. Después de aproximadamente 60 minutos se determina un contenido en NCO de un 4,11 %. Después se añade 1 g de trimetilolpropano y se deja reaccionar otros 75 minutos bajo vacío. Ahora se mide un contenido en NCO de un 2,60 %. En el siguiente paso se pesan 8,70 g de acrilato de hidroxietilo (que contiene un 0,1 % de hidroquinona), y se añaden éstos a 70ºC a la anterior mezcla de reacción. Después de agitación de 3 horas a esta temperatura bajo vacío, del polímero *P-3* formado en este caso se mide un contenido en NCO de un 0,55 %. Finalmente se dispone en un segundo recipiente de reacción 200,30 g de Jeffamine® D-2000 y se añade lentamente (en el intervalo de 60 minutos) bajo agitación 40 g del prepolímero *P-3* enfriado entre tanto a 25ºC a partir del primer recipiente de reacción bajo nitrógeno. Se deja reaccionar 60 minutos, y de este modo se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM3***.**

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM4*

Se pesan 150 g de poli-THF 2000, 33,93 g de IPDI y 0,02 g de dilaurato de dibutiletaño en un recipiente y se calientan bajo vacío a 80ºC. Después de aproximadamente 60 minutos se mide un contenido en NCO de un 4,11 %. A continuación se añade 1 g de trimetilolpropano y se deja reaccionar 75 minutos más bajo vacío, y se mide un contenido en NCO de un 2,60 %.

En el siguiente paso se pesan 8,70 g de acrilato de hidroxietilo (que contiene un 0,1 % de hidroquinona) y se añaden éstos a 70ºC a la anterior mezcla de reacción. Tras agitación de 3 horas bajo vacío a esta temperatura se mide un contenido en NCO de un 0,55 % del prepolímero *P-4* formado de este modo. Finalmente se disponen en un segundo recipiente de reacción 100,1 g de Jeffamine® D-400, y se añaden lentamente (en el intervalo de 60 minutos, agitación) 100 g de prepolímero *P-4* enfriado entre tanto a 25ºC a partir del primer recipiente de reacción. Se deja reaccionar 60 minutos y se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM4***.**

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM5*

Se pesan 80,0 g de poli-THF 2000, 30,53 g de IDPI y 0,02 g de dilaurato de dibutilestaño, así como 80 g de Dynacoll® 7250 en un recipiente, y se calientan bajo vacío a 80ºC. Después de aproximadamente 120 minutos se determina el contenido en NCO (3,00 %). El polimero *P-5* formado de este modo se deja enfriar durante 60 minutos a 20ºC. En un segundo recipiente de reacción se disponen finalmente 201,20 g de Jeffamine® D-2000, y se añaden lentamente (en el intervalo de 60 minutos bajo agitación) 35 g de prepolímero *P-5* enfriado a 25ºC a partir del primer recipiente de reacción. Se deja reaccionar 60 minutos y se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM5.* La proporción de grupos NCO respecto a grupos NH_2 asciende a 0,063.

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM6*

Se pesan 210,0 g de Dynacoll® 7490, 27,81 g de IPDI y 0,03 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente, y se calientan bajo vacío a 80ºC. Después de 120 minutos se determina el contenido en NCO (2,60 %) (= prepolímero *P-6*). En un segundo recipiente de reacción se disponen finalmente 146,20 g de Jeffamine® D-2000, y se añaden lentamente (en el intervalo de 60 minutos bajo agitación) 40 g de prepolímero *P-6* enfriado a 25ºC a partir del primer recipiente de reacción. Se deja reaccionar 60 minutos y se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM6.* La proporción de grupos NCO respecto a grupos NH_2 asciende a 0,085.

Modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino *SM7*

Se pesan 220 g de Acclaim® 4200N con 27,4 g de IPDI y 0,01 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente y se calientan bajo vacío. Después de aproximadamente 2 horas se mide un contenido en NCO de un 2,25 %. El polímero P-7 formado de este modo (=prepolímero *P-7*) se enfría a 20°C. Finalmente se disponen 69,8 g de Jeffamin-D400-acrilato de terc-butilo, producto de reacción de Jeffamine®D-400 con acrilato de terc-butilo, proporción 1:0.8) en un segundo recipiente, y se añaden lentamente (en el intervalo de 60 minutos) 40 g de prepolímero P-7. Se deja reaccionar 60 minutos y se obtiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino SM7.

Producción del modificador de tenacidad al impacto *C3-1*

Se secaron 150 g de poli-THF®2000 (índice de OH 57 mg/g KOH, BASF) y 150 g de Liquiflex H (índice OH 46 mg/g KOH, Krahn) 30 minutos bajo vacío a 105ºC. Después de haber reducido la temperatura a 90ºC se añadieron 64,0 g de diisocianato de isoforona y 0,13 g de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se llevó a cabo bajo vacío a 90ºC hasta constancia de peso del contenido en NCO en un 3,30 % después de 2,5 horas (contenido en NCO calculado: 3,38 %). A continuación se añadieron 103,0 g de Cardolite® NC-700 (Cardanol, Cardolite) como agente de bloqueo. Se agitó ulteriormente a 105ºC bajo vacío hasta que el contenido en NCO se había reducido a menos de un 0,1 % después de 3,5 h. El modificador de tenacidad al impacto de poliuretano bloqueado formado de este modo se denominó *C3-1*.

Se prepararon las composiciones de resina epoxídica de dos componentes indicadas en la tabla 2. Los números indicados en la tabla 2 para los componentes representan partes en peso. En la producción de los respectivos componentes resínicos, o bien endurecedores, se dispusieron respectivamente los componentes líquidos a 40ºC en un recipiente de vidrio, y a continuación se añadieron con mezclado las substancias sólidas bajo agitación a 23ºC, y se agitó bajo aplicación de un vacío. Los componentes resínicos, o bien endurecedores formados eran de consistencia pastosa y estaban envasados y cerrados en latas blancas.

	Ref.2	*Ref.3*	*Ref.4*	*Ref.5*	*Ref.6*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1er componente												
DER330	67,0	67,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
DER671			9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
C3-1			17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Endurecedor B[1]	21,0	21,0										
Polypox			5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Dynasilan A187[2]	3,0	3,0										
Epoxysilano			0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

	Ref.2	*Ref.3*	*Ref.4*	*Ref.5*	*Ref.6*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1er componente												
Cardolite®NC-700	0,5	0,5										
Agente tensioactivo			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sílice pirógena	4,5	4,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Mezcla de cargas			6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Talco	3,6	3,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
2º componente												
ATBN	17,0	17,0	17,0	11,8	19,0	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5
4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina	10,0	10,0	10,0	10,4	10,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Lupasol P[3]	14,0	14,0	14,0	8,6	14,0							
Lupasol WF[4]						10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Jeffamine® D-400	22,3	22,3	22,3	15,7	24,3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Versamid® 140	14,0	14,0	14,0	30,0	10,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Catalizador[5]	5,0	5,0	5,0	5,2	5,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
SM1						15,0						
SM2							15,0					
SM3								15,0				
SM4									15,0			
SM5										15,0		
SM6											15,0	
SM7												15,0
Ácido silícico pirógeno		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

	Ref.2	*Ref.3*	*Ref.4*	*Ref.5*	*Ref.6*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1er componente												
Mezcla de carga		12,7	12,7	13,3	13,3	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0

Tabla 2. Composiciones de dos componentes (datos en partes en peso). Proporción de mezcla de componentes: primer comp. : segundo comp. = 2:1 (w:w).

[1]*Endurecedor B* = producido según el párrafo [0075] en el documento US 2005/0070634 A1; [2]Dynasilan A187 (epoxisilano, Evonik); [3]Lupasol P (BASF) = polietilenimina, Mw = 750'000 g/mol, al 50% en agua; [4]Lupasol WF (BASF)= polietilenimina, Mw = 25'000 g/mol);[5] catalizador=2,4,6-tris(dimetilamino)fenol

El ejemplo comparativo *Ref.1* representa el pegamento disponible comercialmente en Dow Automotive Betamate™ 2096. El ejemplo comparativo *Ref.2* representa el ejemplo "pegamento ejemplo 1" ("Adhesive example 1") de los componentes "A1" y "B1" del estado de la técnica descrito en el documento WO 2009/025991. El ejemplo comparativo *Ref.3* corresponde al ejemplo del componente “A1“ mezclado en proporción ponderal 2:1, y con un componente endurecedor cargado "B1" del estado de la técnica descrito en el documento WO 2009/025991. El ejemplo comparativo *Ref.4* corresponde a una combinación del componente resínico empleado en los ejemplos *1* a *6* según la invención con un componente endurecedor cargado "B1" del estado de la técnica descrito en el documento WO 2009/025991. El ejemplo comparativo *Ref.5* corresponde a una combinación mezclada en proporción ponderal 2:1 del componente resínico empleado para los ejemplos 1 a 6 según la invención con un componente endurecedor cargado derivado del componente endurecedor “B1“ en el documento WO 2009/025991, con una proporción de un 30 % en peso de versamida, que se da a conocer como límite superior según la reivindicación 1 del documento WO 2009/025991 para la poliamida (versamida). El ejemplo comparativo *Ref.6* corresponde a una combinación mezclada en proporción ponderal 2:1 del componente resínico empleado para los ejemplos 1 a 6 según la invención con un componente endurecedor cargado derivado del componente endurecedor “B1“ en el documento WO 2009/025991, con una proporción de un 10 % en peso de versamida, que se da a conocer como límite inferior según la reivindicación 1 del documento WO 2009/025991 para la poliamida (versamida).

Métodos de ensayo:

Para el ensayo se mezclaron entre sí de manera sensiblemente homogénea los respectivos componentes resínico y endurecedor de la tabla 2 en proporción ponderal de componente resínico : componente endurecedor de 2 : 1 por medio de un agitador, y se emplearon directamente sobre la superficie del substrato para la obtención de cuerpos de ensayo.

Resistencia al cizallamiento por tracción (ZSF) (DIN EN 1465)

Los cuerpos de ensayo se prepararon a partir de las composiciones de los ejemplos descritas y con acero galvanizado electrolíticamente DC04 (eloZn) con las dimensiones 100 x 25 x 1,5 mm. El substrato se limpió con acetona antes de la unión por pegado. En este caso, el área de pegado ascendía a 25 x 10 mm con un grosor de capa de 0,3 mm. Tras un endurecimiento durante 7 días a 23ºC se midió a temperatura ambiente la resistencia al cizallamiento por tracción ($ZSF_{7d,\ RT}$) a una velocidad de cizallamiento de 10mm/min. Los resultados se reúnen en la tabla 3.

Trabajo de descortezado por impacto (ISO 11343)

Los cuerpos de ensayo se prepararon a partir de las composiciones de los ejemplos descritas y con acero galvanizado electrolíticamente DC04 (eloZn) con las dimensiones 90 x 20 x 0,8 mm, en este caso, el área de pegado ascendía a 20 x 30 mm con un grosor de capa de 0,3 mm. Se endureció durante 7 días a 23ºC. La medida del trabajo de descortezado por impacto se efectuó respectivamente a 23ºC (BE_{RT}) y a 0°C ($BE_{0°c}$). La velocidad de impacto ascendía a 2 m/s. Como energía de rotura (*BE*) (BE_{RT}, o bien $BE_{0°C}$) en Julios se indica el área bajo la curva de medida (de un 25 % a un 90 %, según la norma ISO 11343). Los valores de resistencia al descortezado por impacto (Impact Peel) se midieron según la norma ISO 11343 a 23°C (IP_{RT}) y a 0°C ($IP_{0°C}$). Los resultados se reúnen en la tabla 3.

Resultados

	Ref.1	*Ref.2*	*Ref.3*	*Ref.4*	*Ref.5*	*Ref.6*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
$ZSF_{7d,RT}$ [MPa]	24,0	24,8	22,5	25,4	26,0	24,8	13,0	15,4	16,1	17,8	15,5	17,1	11,7
BE_{RT}[J]	0,9	6,5	0,7	0,5	0,5	3,6	10,9	9,9	8,6	10,2	8,7	9,9	5,84
IP_{RT} [N/mm]	3,0	16,5	2,5	2,0	2,0	11,0	28,0	26,0	24,0	27,5	23,0	26,0	15
$BE_{0°C}$ [J]	0,2	2,9	1,2	0,5	0,4	1,3	8,1	5,7	5,9	5,7	5,6	5,9	6,14
$IP_{0°C}$ [N/mm]	0,5	8,5	5,0	2,0	1,5	6,5	24,0	17,5	18,5	19,0	17,5	18,0	18

Tabla 3: propiedades mecánicas de las composiciones endurecidas

De la tabla 3 se puede extraer que los ejemplos comparativos *Ref. 1* a *Ref.6*, en comparación con las composiciones *1* a *6* según la invención sobre acero galvanizado electrolíticamente, presentan resistencias al descortezado sensiblemente peores (energías de rotura & resistencias al descortezado por impacto). Las composiciones *1* a *6* según la invención presentan más bien valores de resistencias al descortezado por impacto que son 10 veces superiores frente a las de los ejemplos comparativos, que corresponden a composiciones del estado de la técnica. Esto va acompañado ciertamente de una ligera reducción de la resistencia al cizallamiento por tracción, aunque ésta se desplaza asimismo a un nivel elevado y aceptable. Los resultados de la Tabla 2 muestran la influencia ventajosa del contenido en poliamida reducido, en especial en combinación con el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino.

La reducción de la energía de rotura, o bien de las resistencias al descortezado por impacto, ocasionada por el empleo de cargas (comparación *Ref. 2* con *Ref.3*) se puede más que compensar también en el caso de las composiciones que contienen cargas según la invención (comparación *1* con *Ref.2*)

Debido a una flexibilidad elevada, las composiciones según la invención presentan un claro aumento de las energías de rotura. Por consiguiente, las uniones por pegado no se fragilizan tampoco en el caso de cargas por choque más fuertes, sino que presentan una flexibilidad suficiente para obtener completamente su integridad de enlace. No obstante, las composiciones de los ejemplos comparativos son claramente menos flexibles, de modo que la unión por pegado se rompe ya en el caso de carga menor.

Por lo tanto, los modificadores de tenacidad al impacto según la invención y las composiciones de resinas epoxídicas contenidas en los mismos se muestran especialmente apropiados para la construcción de vehículos, en la que es necesario que las uniones por pegado mantengan su integridad también en el caso de grandes tensiones mecánicas, a modo de ejemplo en un accidente.

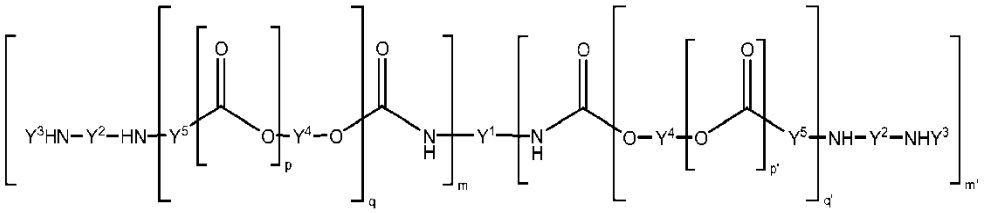
REIVINDICACIONES

1.- Composición de resina epoxídica de dos componentes que contiene

- un componente de resina epoxídica K1, que comprende al menos una resina epoxídica A con un promedio de más de un grupo epoxi por molécula; y
- un componente endurecedor K2, que comprende entre un 1-10 % en peso, preferentemente un 4-8 % en peso, referido al peso total de componente endurecedor, de poliamida terminada en grupos amino B;

conteniendo al menos uno de los componentes K1, K2 al menos un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1, que se produce mediante reacción de un prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, una diamina primaria, y en caso dado al menos un aceptor de Michael, produciéndose el prepolímero de poliuretano que presenta grupos isocianato a partir de al menos un poliisocianato y al menos un poliester- o polieterpoliol, que presenta al menos dos grupos hidroxilo, y es parte del componente endurecedor K2, en especial en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, referido al peso del componente endurecedor K2.

2.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1 presenta la fórmula (II)

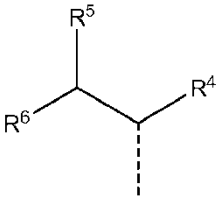


(II)

representando Y^1 un prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato m+m' lineal o ramificado tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales;

Y^2 un grupo divalente de un polioxialquileno con grupos C_2-C_6-alquileno, de un polibutadieno, de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo, o de un caucho sintético;

Y^3, independientemente entre sí, H o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o un resto de la fórmula (III)



(III)

representando

R^4 un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN, y

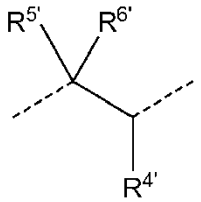
R^5 un resto que se selecciona a partir de $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

R^6 un átomo de hidrógeno o un resto, que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

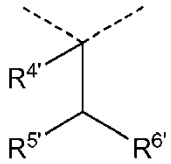
representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

representando Y^4 un grupo alquileno con 1 a 6 átomos de carbono, o no representando nada bajo la condición de que p y p' sean = 0; e

Y^5 un resto divalente de la fórmula (IV) o (IV');



(IV)



(IV')

representando

$R^{4'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$ y -CN,

$R^{5'}$ un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-COOR^7$, $-CONH_2$, $-CONHR^7$, $-CONR^7{}_2$, -CN, $-NO_2$, $-PO(OR^7)_2$, $-SO_2R^7$ y $-SO_2OR^7$, y

$R^{6'}$ un átomo de hidrógeno o un resto que se selecciona a partir del grupo constituido por $-R^7$, $-COOR^7$, $-CH_2COOR^7$ y -CN,

representando R^7 un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono;

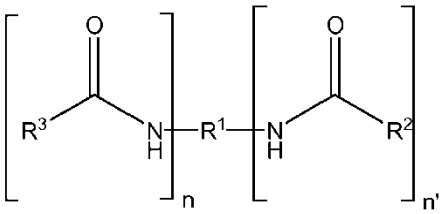
p y p' respectivamente 0 o 1;

q y q' respectivamente 0 o 1;

m y m' respectivamente valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que m + m' representen un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

3.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente como modificador de tenacidad al impacto un caucho líquido C2, que es un polímero terminado en epóxido, en especial un copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en epóxido, y es parte del componente de resina epoxídica K1, en especial en una cantidad de un 1 a un 45 % en peso, referido al peso del componente de resina epoxídica K1.

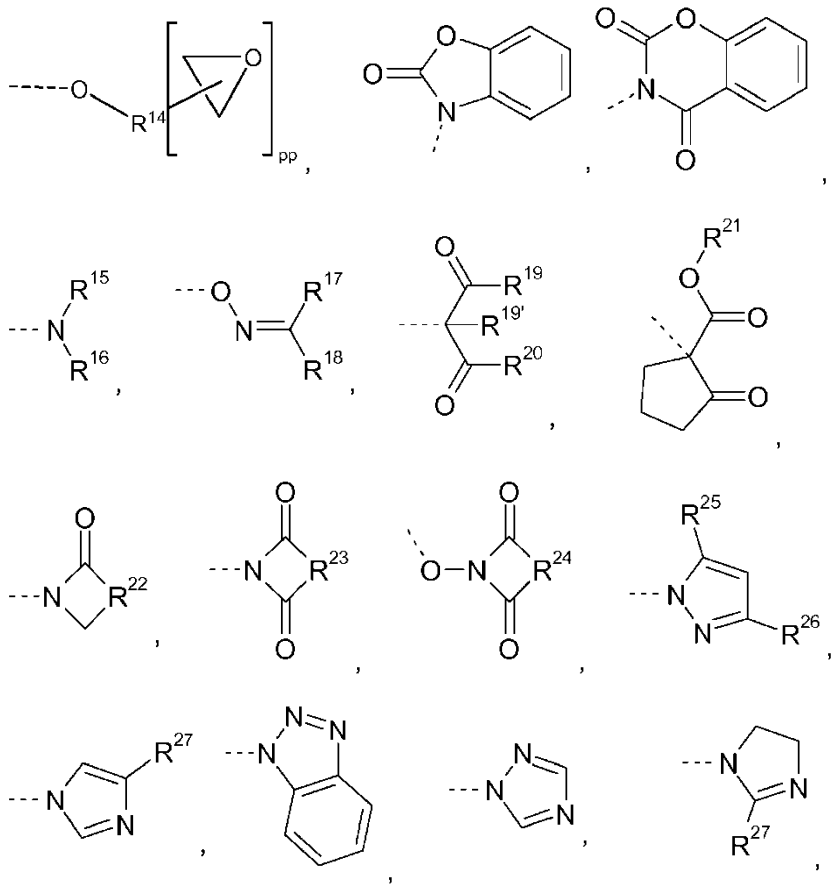
4.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente como modificador de tenacidad al impacto un polímero C3 de la fórmula (XI)



(XI)

representando R^1 un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado con n+n' grupos isocianato, tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales;

R^2 y R^3 independientemente entre sí en cada caso un sustituyente que se selecciona a partir del grupo constituido por



y

---O-R^{28}

representando R^{14} por su parte un resto de un epóxido que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario, alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, tras la eliminación de los grupos hidróxido y epóxido;

representando pp los valores 1, 2 o 3;

representando R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo;

o

formando R^{15} junto con R^{16}, o R^{17} junto con R^{18}, una parte de un anillo de 4 a 7 eslabones, que está sustituido en todo caso;

representando R^{19}, $R^{19'}$ y R^{20}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o aralquilo o arilalquilo, o un grupo alquiloxi o ariloxi o aralquiloxi;

representando R^{11} un grupo alquilo;

representando R^{23} y R^{24}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, que presenta dobles enlaces o está sustituido en caso dado, o un grupo fenileno, o un grupo fenileno hidrogenado;

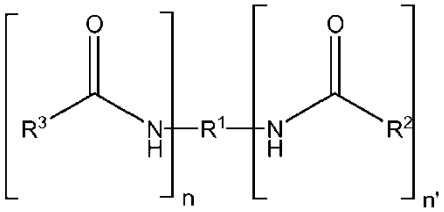
representando R^{25}, R^{26} y R^{27}, respectivamente de modo independiente entre sí, H o un grupo alquilo, o un grupo arilo o un grupo aralquilo;

representando R^{28} un grupo aralquilo o un grupo aromático de uno o varios núcleos sustituido o no sustituido, que presenta, en caso dado, grupos hidroxilo aromáticos;

y n y n‘ representan, independientemente entre sí, valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que n + n‘ represente un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

5.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente como modificador de tenacidad al impacto un copolímero de acrilonitrilo/butadieno C4 terminado en grupos amino; y que es parte del componente endurecedor K2, en especial en una cantidad de un 10 a un 40 % en peso, referido al peso del componente endurecedor K2.

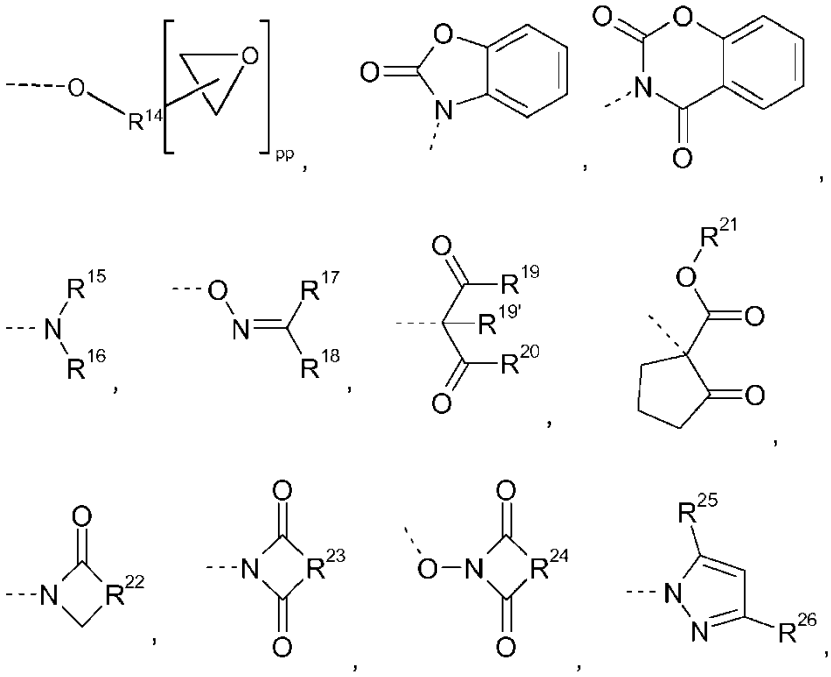
6.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene como modificador de tenacidad al impacto C una combinación de modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1 y uno o varios seleccionados entre caucho líquido C2, polímero C3 de la fórmula (XI) y copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en grupos amino C4

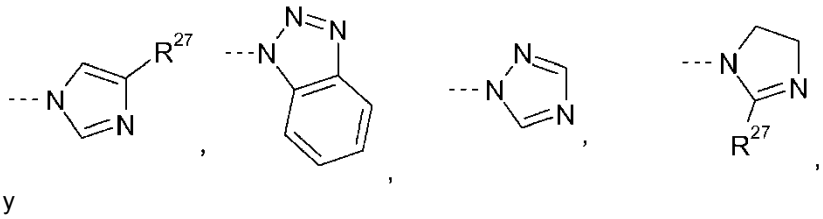


(XI)

representando R^1 un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado con n+n' grupos isocianato, tras la eliminación de todos los grupos isocianato terminales;

R^2 y R^3 independientemente entre sí en cada caso un sustituyente que se selecciona a partir del grupo constituido por





y

---O-R^{28}

representando R^{14} por su parte un resto de un epóxido que contiene un grupo hidroxilo primario o secundario, alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, tras la eliminación de los grupos hidróxido y epóxido;

representando pp los valores 1, 2 o 3;

representando R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo;

o

formando R^{15} junto con R^{16}, o R^{17} junto con R^{18}, una parte de un anillo de 4 a 7 eslabones, que está sustituido en todo caso;

representando R^{19}, $R^{19'}$ y R^{20}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquilo o aralquilo o arilalquilo, o un grupo alquiloxi o ariloxi o aralquiloxi;

representando R^{11} un grupo alquilo;

representando R^{23} y R^{24}, respectivamente de modo independiente entre sí, un grupo alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, que presenta dobles enlaces o está sustituido en caso dado, o un grupo fenileno, o un grupo fenileno hidrogenado;

representando R^{25}, R^{26} y R^{27}, respectivamente de modo independiente entre sí, H o un grupo alquilo, o un grupo arilo o un grupo aralquilo;

representando R^{28} un grupo aralquilo o un grupo aromático de uno o varios núcleos sustituido o no sustituido, que presenta, en caso dado, grupos hidroxilo aromáticos;

y n y n‘ representan, independientemente entre sí, valores de 0 a 7, preferentemente 0 o 1 o 2, con la condición de que n + n‘ represente un valor de 1 a 8, en especial 1 o 2.

7.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según la reivindicación 6, caracterizada por que la suma ponderal de modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos amino C1, caucho líquido C2, polímero C3 y copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en grupos amino, que se encuentran en los respectivos componentes (K1, K2), asciende preferentemente a no más de un 80 % en peso, en especial no más de un 50 % en peso, referido al peso del respectivo componente (K1, K2).

8.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente endurecedor K2 contiene adicionalmente hasta un 20 % en peso, referido al peso total de componente endurecedor poli(etilenimina).

9.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene además al menos una carga F, en especial en una cantidad de un 3 – 50 % en peso, referido al peso de la composición.

10.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción ponderal de componente de resina epoxídica K1 respecto a componente endurecedor K2 asciende a 4/1 hasta 1 /1, preferentemente a 2/1.

11.- Composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida terminada en grupos amino B es un producto de reacción de un ácido graso dimerizado y de una poliamina.

12.- Procedimiento para el pegado de sustratos, que comprende los pasos

i) mezclado de una composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 11;
ii) aplicación de la composición sobre la superficie de un sustrato S1, en especial de un metal;
iii) puesta en contacto de la composición de resina epoxídica aplicada con la superficie de otro sustrato S2, en especial de un metal; y
iv) endurecimiento de la composición de resina epoxídica a una temperatura de 140ºC o menor, preferentemente de 10 a 60ºC.

13.- Empleo de una composición de resina epoxídica de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 11 como pegamento de reparación de dos componentes en construcción de vehículos.

14.- Artículo pegado, que se obtiene mediante un procedimiento según la reivindicación 12, y es en especial un vehículo o una pieza de montaje de un vehículo.