

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 748**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015** **E 15816746 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3237486**

54 Título: **Composición de resina epoxídica**

30 Prioridad:

22.12.2014 DE 102014226826

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

06.06.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

HOLTGREWE, CHRISTIAN;

KÜSTER, HARALD;

BACHON, THOMAS y

SCHÖNFELD, RAINER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 715 748 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

Composición de resina epoxídica

5 La presente invención se refiere a composiciones de adhesivo a base de resina epoxídica y a composiciones endurecidas que pueden obtenerse a partir de las mismas que se caracterizan por módulos de elasticidad bajos y temperaturas de transición vítrea altas, así como a procedimientos para su producción.

10 En la industria automovilística, pero también en otros campos, los adhesivos a base de resina epoxídica están ampliamente extendidos y se usan, por ejemplo, para pegar entre sí elementos constructivos que se componen de los mismos materiales o de materiales similares, tales como por ejemplo aluminio. Sin embargo, al pegarse diferentes materiales, tales como por ejemplo materiales compuestos reforzados con fibra de carbono o con fibra de vidrio y metales, tales como acero o aluminio, pueden producirse esfuerzos debido a las diferencias de los materiales, en particular sus diferentes coeficientes de dilatación térmica. Por lo tanto, para pegar diferentes materiales tales de este tipo, es ventajoso usar adhesivos que presentan módulos de elasticidad (módulos E) bajos en el estado endurecido. Aunque tales adhesivos son conocidos, estos a menudo tienen desventajas en cuanto a resistencia mecánica y rendimiento y temperaturas de transición vítrea más bajas. En concreto para adhesivos industriales, sin embargo, es deseable presentar temperaturas de transición vítrea que sean las más altas posibles.

20 Es conocido, por ejemplo, usar plastificantes para reducir el módulo E de un adhesivo de resina epoxídica, que normalmente tiene un módulo E en el intervalo de 1600 a 2000 MPa. Sin embargo, los plastificantes de este tipo también reducen la temperatura de transición vítrea. Como plastificantes adecuados se usan, por ejemplo, prepolímeros tapados con poliuretano o aductos de resina epoxídica CTBN. De este modo, por ejemplo, la publicación de patente internacional WO 2007/025007 describe composiciones de adhesivo que contienen partículas de caucho con estructura de núcleo-envuelta, modificadores de la resistencia al impacto adicionales, entre otros aductos de epoxi-polieteramina y poliuretanos, resina epoxídica y un agente endurecedor. Las composiciones divulgadas en el mismo tienen sin embargo las desventajas mencionadas anteriormente, ya que reducen muy considerablemente la temperatura de transición vítrea. Asimismo, el documento WO 2013/086277 A2 divulga composiciones de adhesivo a base de una resina epoxídica, una polieterdiamina, CTBN y partículas de caucho con estructura de núcleo-envuelta.

30 Por lo tanto, existe ahora como antes la necesidad de adhesivos a base de resina epoxídica que superen las desventajas mencionadas.

35 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de adhesivo endurecidas con módulos E bajos de <500 MPa y temperaturas de transición vítrea altas de >100°C pueden obtenerse mediante endurecimiento de una composición de adhesivo que contiene un prepolímero que se forma haciendo reaccionar una mezcla de reacción que contiene: al menos una resina epoxídica; al menos una polieterdiamina o polietertriamina; al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN); y partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta.

40 En un primer aspecto, la presente invención se refiere por lo tanto a una composición de adhesivo que comprende un prepolímero que puede obtenerse haciendo reaccionar una mezcla de reacción que contiene:

- (a) al menos una resina epoxídica;
- (b) al menos una polieterdiamina o polietertriamina;
- 45 (c) al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN); y
- (d) partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta.

50 En un aspecto adicional, la invención se refiere a procedimientos para producir una composición de adhesivo endurecida, en donde el procedimiento comprende proporcionar una composición de adhesivo descrita en el presente documento y después endurecer parcialmente o por completo la composición de adhesivo mediante exposición a condiciones que son adecuadas para endurecer la composición adhesiva.

55 En otro aspecto adicional, la invención se refiere a una composición de adhesivo endurecida que puede obtenerse endureciendo parcialmente o por completo los adhesivos descritos en el presente documento. En distintas formas de realización, las composiciones endurecidas de este tipo tienen un módulo E <800 MPa y una temperatura de transición vítrea de >100°C.

60 Por último, la invención se refiere también a un procedimiento para pegar al menos dos elementos constructivos, que comprende:

- (a) aplicar una composición de adhesivo tal como se describe en el presente documento sobre uno o los dos elementos constructivos que van a pegarse;
- (b) poner en contacto los elementos constructivos de tal manera que la composición de adhesivo se encuentra entre los dos elementos constructivos; y
- 65 (c) endurecer parcialmente o por completo la composición de adhesivo mediante la exposición a condiciones que son adecuadas para endurecer la composición de adhesivo,

y a los elementos constructivos que pueden obtenerse de este modo.

“Al menos uno”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con elementos constructivos de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento, este dato se refiere no a la cantidad absoluta de moléculas, sino al tipo de elemento constructivo. Por lo tanto, “al menos una resina epoxídica” significa por ejemplo una o varias resinas epoxídicas distintas, es decir uno o varios tipos distintos de resinas epoxídicas. Junto con datos de cantidades, los datos de cantidades se refieren a la cantidad total del tipo de elemento constructivo designado de manera correspondiente, tal como ya se definió anteriormente.

“Aproximadamente”, tal como se usa en el presente documento en relación con valores numéricos, se refiere al valor numérico al que se hace referencia $\pm 10\%$, preferentemente $\pm 5\%$.

Siempre que en el presente documento se hace referencia a pesos moleculares, los datos se refieren al peso molecular promedio en número M_n , a menos que se indique lo contrario.

“Prepolímero”, tal como se usa en el presente documento de manera intercambiable con los términos “prepolímero” o “mezcla prepolimerizada”, se refiere a composiciones prepolimerizadas con los elementos constructivos mencionados, en los que los distintos elementos constructivos ya han reaccionado parcialmente o por completo entre sí.

Es en general ventajoso que el módulo E de adhesivos de resina epoxídica, tal como se usa en la construcción de automóviles, es tal que los materiales con diferentes coeficientes de dilatación térmica pueden pegarse de manera eficiente y permanente entre sí. A este respecto se prefiere que el módulo E sea lo más bajo posible. En distintas formas de realización, por lo tanto, las composiciones de adhesivo endurecidas de la invención presentan módulos E de menos de 800 MPa, preferentemente menos de 600 MPa, aún más preferentemente menos de 500 MPa. Por otra parte, se prefiere que el módulo E ascienda al menos a 100 MPa, preferentemente al menos a 300 MPa, aún más preferentemente al menos a 400 MPa.

La temperatura de transición vítrea de las composiciones endurecidas es preferentemente mayor que las temperaturas de proceso o ambiente a las que los elementos constructivos se exponen después del pegado. Por lo tanto, se prefiere que la temperatura de transición vítrea de las composiciones endurecidas descritas en el presente documento sea lo más alta posible, es decir, preferentemente $> 100^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferente $> 110^\circ\text{C}$.

Para ello, las composiciones de adhesivo de la presente invención contienen un prepolímero que puede obtenerse haciendo reaccionar:

- (a) al menos una resina epoxídica;
- (b) al menos una polieterdiamina o polietertriamina;
- (c) al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN); y
- (d) partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta.

Además de este prepolímero preformado, las composiciones de adhesivo contienen habitualmente al menos un agente endurecedor, en particular un agente endurecedor latente (activable por calor), así como opcionalmente además agentes auxiliares y aditivos habituales, tales como materiales de relleno, agentes adherentes, aceleradores, colorantes, propelentes, etc.

Las resinas epoxídicas usadas en las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento pueden ser muy en general todas las resinas epoxídicas que presentan al menos dos grupos 1,2-epóxido por molécula. Los poliepóxidos de este tipo pueden ser compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen poliglicidil éteres, tales como por ejemplo aquellos que se pueden preparar haciendo reaccionar epiclorhidrina o epibromhidrina con un polifenol en presencia de una base. Los polifenoles adecuados incluyen, sin limitación, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis-(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis-(4-hidroxifenil)metano), bis-4-hidroxifenil-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftaleno. Polifenoles adecuados adicionales son los productos de condensación conocidos de fenol y formaldehído o acetaldehído de tipo novolaca.

Poliepóxidos adicionales que en principio son igualmente adecuados son los poliglicidil éteres de polialcoholes o diaminas. Como polialcoholes son adecuados a este respecto por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

Poliepóxidos adecuados adicionales son los ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, por ejemplo los productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o ácidos grasos diméricos.

Los epóxidos adicionales se derivan de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefinicamente insaturados de aceites o grasas naturales.

No obstante, se prefieren especialmente resinas epoxídicas líquidas, en particular aquellas que se obtienen haciendo reaccionar bisfenol A o bisfenol F y epiclorhidrina. Tales resinas epoxídicas, que son líquidas a temperatura ambiente (20°; 1013 mbar), tienen habitualmente pesos equivalentes de epoxi de aproximadamente 150 a aproximadamente 480. Los productos de este tipo se encuentran comercialmente disponibles (Dow Chemicals) por ejemplo como D.E.R. 331, con un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 180 a 195 g/mol, o D.E.R. 332, con un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 170 a 175 g/mol.

Como alternativa, en cambio, también pueden usarse resinas epoxídicas que son sólidas a temperatura ambiente y que pueden obtenerse haciendo reaccionar polifenoles con epiclorhidrina. Se prefieren especialmente también en este caso aquellos a base de bisfenol A o bisfenol F con puntos de fusión en el intervalo de 45 a 130°C, preferentemente de 50 a 80°C. Se diferencian de las resinas epoxídicas líquidas esencialmente en su peso molecular más alto y habitualmente tienen pesos equivalentes de epoxi ≥ 400 .

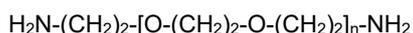
La mezcla de reacción usada para producir el prepolímero habitualmente contiene aproximadamente del 25 a aproximadamente el 60% en peso, en particular del 30 al 55% en peso, de la al menos una resina epoxídica. A menos que se indique lo contrario, todos los datos de porcentaje en el presente documento se refieren al % en peso.

Las resinas epoxídicas descritas anteriormente se hacen reaccionar con al menos una polieterdiamina o polietertriamina; al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN); y partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta. Mediante la reacción de las resinas epoxídicas con la polieteramina, resultan aductos de polieteramina-epoxi, que son conocidos en el estado de la técnica como modificadores de la resistencia al impacto (véase por ejemplo el documento WO 2007/025007). La producción de aductos de este tipo a partir de epóxidos y poliéteres terminados en amina es conocida en el estado de la técnica y se describe por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos 5.084.532 y 6.015.865. En general, se prefiere ajustar la relación de resina de poliéter terminado en amina:resina epoxídica de modo que los grupos epóxido estén presentes en exceso con respecto a los grupos amina, para garantizar que estos últimos hayan reaccionado por completo.

Como poliéteres terminados en amina pueden emplearse por ejemplo polieterdiaminas, polietertriaminas o mezclas de las mismas, prefiriéndose polietertriaminas. Los poliéteres terminados en amina pueden contener unidades de óxido de etileno, óxido de propileno o ambos, por ejemplo en forma de copolímeros. Las polieteraminas contienen al menos dos grupos amino por molécula. Los grupos amino son preferentemente grupos amino primario, y los poliéteres son preferentemente poliéteres alifáticos. Las polieteraminas pueden ser lineales, ramificadas o una mezcla de las mismas, prefiriéndose no obstante polieteraminas ramificadas. En distintas formas de realización, las polieteraminas empleadas tienen pesos moleculares M_n en el intervalo de 200 a 6000 g/mol, se prefieren aquellas con M_n superiores a 1000, aún más preferentemente de 3000 o más. Se prefieren especialmente pesos moleculares de 3000 y 5000.

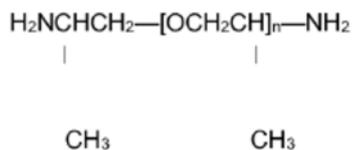
Como polieteraminas, pueden usarse por ejemplo los siguientes:

1. éteres de polioxietileno terminados en amina lineales de fórmula:



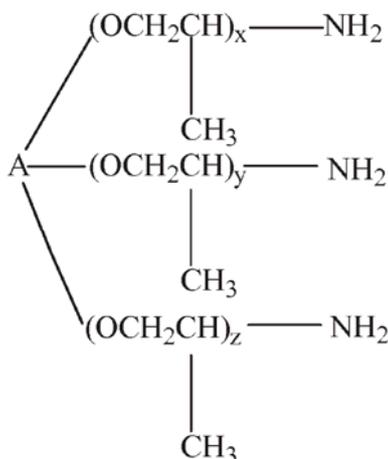
en donde n es preferentemente de 17 a 27.

2. éteres de polioxipropileno terminados en amina lineales de fórmula:

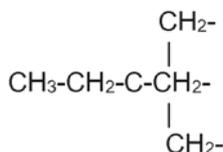


o isómeros de los mismos, en donde n es preferentemente de 5 a 100. Dichos compuestos se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo de Huntsman Chemical con el nombre comercial Jeffamine® (series D, ED y DR). Estos incluyen Jeffamine® D-230, D-400, D-2000, D-4000, HK-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148 y EDR-176. En distintas formas de realización, el peso molecular medio M_n de tales éteres de polioxipropileno terminados en amina puede variar de aproximadamente 300 a aproximadamente 5000.

3. compuestos trifuncionales de la fórmula:

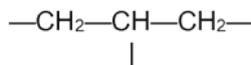


en donde A



5

o



10

y x, y z, independientemente uno de otro, son de 1 a 40, y x+y+z es preferentemente >6. Tales compuestos trifuncionales se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo de Huntsman Chemical con el nombre comercial Jeffamine® (serie T). En distintas formas de realización, el peso molecular medio M_n de tales éteres de polioxipropileno terminados en amina trifuncionales pueden variar de aproximadamente 300 a aproximadamente 6000. Se prefieren por ejemplo Jeffamine® T3000 y Jeffamine® T5000, y se prefiere especialmente Jeffamine® T5000.

15

Tal como ya se mencionó anteriormente, se prefiere que los grupos epóxido se empleen en exceso con respecto a los grupos amino, de modo que estos últimos se hacen reaccionar en la forma más completa posible. Los grupos epóxido se emplean habitualmente en un exceso de al menos 1,5 veces, por ejemplo al menos en un exceso de 3,5 veces, con respecto a los equivalentes de hidrógeno activos (AHEW) de los poliéteres terminados en amina. La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a de 90 a 130°C, en particular a aproximadamente 120°C, durante una duración de por ejemplo tres horas.

20

De acuerdo con la invención, los poliéteres terminados en amina se emplean en general en cantidades del 15 al 40% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción usada para preparar el prepolímero. Los aductos de polieteramina-epoxi resultantes están contenidos en la formulación de adhesivo preferentemente en cantidades de al menos el 3% en peso, más preferentemente al menos el 5% en peso, aún más preferentemente al menos el 10% en peso, y hasta el 60% en peso, preferentemente hasta el 40% en peso, aún más preferentemente hasta el 20% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la formulación.

25

30

Los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo (CTBN) usados en el presente documento son asimismo conocidos en el estado de la técnica como modificadores de la resistencia al impacto. En este sentido se trata habitualmente de copolímeros reactivos con epoxi de butadieno con (met)acrilonitrilo. Los copolímeros de este tipo se encuentran disponibles por ejemplo de Noveon con el nombre comercial HYCAR®. Los copolímeros de este tipo también pueden emplearse como productos de reacción de los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo con resinas epoxídicas, tal como se describe por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos US 2003/0196753 y US 6.776.869. Los CTBN se emplean en el presente documento preferentemente en forma de productos de reacción con resinas epoxídicas, en particular aquellas tal como se han descrito anteriormente, es decir en particular diglicidil éteres de bisfenoles. Los productos de reacción de este tipo se encuentran disponibles por ejemplo con el nombre comercial Araldite® LT1522 ES de Huntsman.

35

40

En caso de que los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en carboxilo no se usen en forma de prepolímeros con resinas epoxídicas, se prefiere que los grupos epóxido se empleen en exceso con respecto a los grupos reactivos con epóxido. En este sentido, debe tenerse en cuenta de que los grupos epóxido se empujan en exceso con respecto a los grupos amino de los poliéteres terminados en amina y los grupos reactivos con epóxido de los CTBN, de modo que los grupos reactivos con epoxi y amino se hacen reaccionar de la forma más completa posible. En este caso, también los grupos epóxido se emplean habitualmente en un exceso de 1,5 veces a 10 veces, por ejemplo, en un exceso de 3,5 veces, con respecto a los equivalentes de hidrógeno activos (AHEW) de los grupos reactivos con epoxi, incluyendo los grupos amino. La reacción se puede llevar a cabo como se describe anteriormente en relación con los aductos de polieteramina.

Los copolímeros de CTBN, en particular los aductos de CTBN-epóxido, se emplean habitualmente en cantidades del 2 al 20% en peso, en particular del 5 al 15% en peso, preferentemente del 6-9% en peso, en cada caso con respecto a la mezcla de reacción.

Las partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta pueden ser todos los materiales particulados conocidos y adecuados para el fin descrito en el presente documento con un núcleo de caucho. Las composiciones de partículas de núcleo-envuelta preferidas están por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos US 7.642.316 y US 7.625.977. El núcleo de caucho tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g por debajo de -25°C , más preferentemente por debajo de -50°C , y aún más preferentemente por debajo de -70°C . La T_g del núcleo incluso puede encontrarse incluso claramente por debajo de -100°C . Las partículas de núcleo-envuelta tienen asimismo una porción de envuelta preferentemente con una T_g de al menos 50°C .

En el presente documento, "núcleo" significa la parte interna de la partícula. El núcleo puede ser el centro de la partícula de núcleo-envuelta o una cubierta interna o dominio de la partícula. En el presente documento, "cubierta" o "envuelta" significan la parte exterior del núcleo y forma habitualmente la cubierta exterior, es decir la parte más externa de la partícula. El material de envuelta es preferentemente injertado sobre el núcleo o reticulado con el mismo. El núcleo de caucho puede representar del 50 al 95% en peso, en particular del 60 al 90% en peso de la partícula.

El núcleo de la partícula puede ser un polímero o copolímero de un dieno conjugado, tal como por ejemplo butadieno, o un acrilato de alquilo inferior, tal como por ejemplo acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo o acrilato de 2-etilhexilo. El polímero de núcleo puede contener adicionalmente hasta el 20% en peso de monómeros monoin saturados copolimerizados adicionales, tales como estireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, metacrilato de metilo y similares. El polímero de núcleo está opcionalmente reticulado. En determinadas formas de realización, contiene hasta el 5% en peso de un monómero de injerto copolimerizado que contiene dos o más enlaces insaturados con diferente reactividad, tales como por ejemplo maleato de dialilo, fumarato de monoalilo, metacrilato de alilo y similares, en donde al menos uno de los enlaces insaturados no es conjugado.

El polímero de núcleo puede ser preferentemente un caucho de silicona. Estos materiales tienen con frecuencia temperaturas de transición vítrea por debajo de -100°C . Las partículas de núcleo-envuelta que tienen tales núcleos de caucho de silicona incluyen aquellos que se encuentran comercialmente disponibles con el nombre comercial Genioperl de Wacker Chemie (Múnich, Alemania).

El polímero de envuelta, que es opcionalmente injertado sobre el núcleo o reticulado con el mismo, es preferentemente un polímero de un metacrilato de alquilo inferior, tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo o metacrilato de t-butilo. Pueden usarse homopolímeros de dichos metacrilatos. Además, hasta el 40% en peso del polímero de envuelta puede estar formado por otros monómeros de vinilo, tales como estireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y similares. El peso molecular del polímero de envuelta injertado asciende en general a entre 20.000 y 500.000.

Las partículas de caucho tienen habitualmente tamaños de partícula promedio de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2 micrómetros o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 micrómetro. En determinadas formas de realización de la invención, las partículas de caucho tienen un diámetro promedio menor que aproximadamente 500 nm. En otras formas de realización, el tamaño de partícula promedio es menor que aproximadamente 200 nm. Por ejemplo, las partículas de caucho de núcleo-envuelta pueden tener un diámetro medio en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm o de aproximadamente 50 a 150 nm.

Los procedimientos para producir partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta son bien conocidos en el estado de la técnica y se describen por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos 3.985.703, 4.180.529, 4.315.085, 4.419.496, 4.778.851, 5.223.586, 5.290.857, 5.534.594, 5.686.509, 5.789.482, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142 y 6.180.693, 6.331.580 y 2005/124.761.

Las partículas de núcleo-envuelta pueden presentar, en su polímero de envuelta, grupos reactivos que pueden reaccionar con una resina epoxídica o un agente endurecedor de resina epoxídica. De este modo son adecuados por ejemplo los grupos glicídilo. Las partículas de núcleo-envuelta particularmente preferidas son aquellas que se describen en la solicitud de patente europea EP 1 632 533 A1. Las partículas de núcleo-envuelta descritas en ese documento incluyen un núcleo de caucho reticulado, en la mayoría de los casos un copolímero reticulado de butadieno,

y una envuelta que es preferentemente un copolímero de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y opcionalmente acrilonitrilo.

5 En distintas formas de realización, se usan partículas de núcleo-envuelta tal como se describen también en el documento WO 2007/025007.

10 Las partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta están preferentemente dispersadas en un polímero o resina epoxídica, tal como se describe asimismo en el documento citado anteriormente. Las partículas de núcleo-envuelta preferidas incluyen aquellas que pueden obtenerse de Kaneka Corporation con el nombre Kaneka Kane Ace, incluyendo Kaneka Kane Ace 15 y la serie de producto 120, incluyendo dispersiones de partículas de núcleo-envuelta Kaneka Kane Ace MX 153, Kaneka Kane Ace MX 156, Kaneka Kane Ace MX 257 y Kaneka Kane Ace MX 120 y mezclas de los mismos. Estos productos contienen las partículas de caucho de núcleo-envuelta pre-dispersadas en una resina epoxídica, con concentraciones de aproximadamente el 33 o el 25%.

15 Las mezclas de reacción contienen las partículas de núcleo-envuelta preferentemente en cantidades totales del 2% en peso al 30% en peso, en particular del 5 al 20% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla de reacción y las partículas de núcleo-envuelta como tal, es decir sin el medio de dispersión eventualmente presente.

20 Las composiciones de adhesivo de la invención contienen las partículas de núcleo-envuelta preferentemente en cantidades totales de al menos el 2% en peso, más preferentemente al menos el 5% en peso. En distintas formas de realización, las cantidades de partículas de núcleo-envuelta en la formulación de adhesivo ascienden a hasta el 25% en peso, habitualmente hasta el 20% en peso.

25 Como ya se describió anteriormente, las composiciones de adhesivo de la invención en distintas formas de realización contienen un prepolímero que puede prepararse haciendo reaccionar al menos una resina epoxídica con al menos una polieterdiamina o polietertriamina. La reacción puede llevarse a cabo a este respecto en presencia de al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN) o un producto de reacción de un copolímero de este tipo con una resina epoxídica así como partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta, opcionalmente en forma de una dispersión en una resina epoxídica y/o como partículas de núcleo-envuelta reactivas con epoxi. De ese modo se obtienen mezclas que contienen aductos de polieteramina-epóxido, aductos de CTBN-resina epoxídica y partículas de caucho con estructura de núcleo-envuelta, opcionalmente en forma de aductos de partículas de núcleo-envuelta-resina epoxídica, así como polímeros mixtos de los mencionados anteriormente, tales como por ejemplo aductos de polieteramina-CTBN-resina epoxídica.

35 Los inventores han descubierto sorprendentemente que, mediante el uso de tales mezclas prepolimerizadas, pueden producirse composiciones de adhesivo endurecidas que se caracterizan por módulos E bajos, en particular <500 MPa, así como al mismo tiempo temperaturas de transición vítrea altas de >100°C.

40 Las composiciones de adhesivo de la invención pueden contener asimismo todos los constituyentes adicionales que son conocidos y habituales en el estado de la técnica. Los constituyentes adicionales de este tipo incluyen, pero no se limitan a, agentes adherentes, agentes endurecedores, materiales de relleno, propelentes, plastificantes, diluyentes, diluyentes reactivos, disolventes, agentes de acoplamiento, agentes humectantes, retardadores de llama, agentes de control de viscosidad, agentes conservantes, estabilizadores y colorantes.

45 Como agentes adherentes, pueden usarse por ejemplo resinas epoxídicas modificadas con quelato tal como se describe por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos 4.702.962 y 4.340.716, la patente europea EP 342 035 y documentos de patente japonesa JP 58-063758 y JP 58-069265. Los productos de reacción de resinas epoxídicas y compuestos que contienen grupos quelantes también se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo como las resinas de ADEKA EP-49-10N, EP-49-55C, EP-49-10, EP-49-20, EP-49-23 y EP-49-25 (Asahi Denka). Tales agentes adherentes habitualmente están contenidos en la composición de adhesivo en cantidades de aproximadamente el 0,1 al 3% en peso con respecto al peso total de la formulación.

50 En distintas formas de realización preferidas, las composiciones de adhesivo contienen además al menos un agente endurecedor. Estos agentes endurecedores pueden reticular los constituyentes de la composición de adhesivo, dado el caso a temperatura elevada, y por lo tanto endurecer la composición. El agente endurecedor se activa preferentemente mediante calentamiento. El agente endurecedor puede actuar catalíticamente, pero en formas de realización preferidas de la invención participa directamente en el proceso de endurecimiento al reaccionar con uno o varios de los constituyentes restantes.

60 Como agentes endurecedores activados térmicamente o latentes, en las composiciones de adhesivo de pueden emplearse, por ejemplo, guanidinas, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, resinas de melamina, derivados de guanamina, aminas terciarias cíclicas, aminas aromáticas o mezclas de las mismas. Ejemplos de guanidinas sustituidas son metilguanidina, dimetilguanidina, trimetilguanidina, tetrametilguanidina, metilisobiguanidina, dimetilisobiguanidina, tetrametilisobiguanidina, hexametilisobiguanidina, heptametilisobiguanidina, y en particular cianoguanidina (diciandiamida). Ejemplos de derivados de guanamina adecuados incluyen resinas de benzoguanamina alquiladas, resinas de benzoguanamina y metoximetiltoximetilbenzoguanamina. Para sistemas de

termofijación de un componente, el criterio de selección es la baja solubilidad de estas sustancias en el sistema de resina, por lo tanto se da preferencia a agentes endurecedores sólidos finamente molidos; en este caso es particularmente adecuada diciandiamida. Con esto se garantiza una buena estabilidad en almacenamiento de la composición.

5 Además o en lugar de los agentes endurecedores mencionados anteriormente, pueden usarse ureas sustituidas catalíticamente activas. Estas son en particular p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenuron) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diuron). En principio, también pueden usarse acrilaminas o alquilaminas terciarias catalíticamente activas, tales como por ejemplo bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o derivados de piperidina, pero estos habitualmente son demasiado solubles en el sistema de resina y por lo tanto son desventajosos con respecto a la estabilidad en almacenamiento. Pueden usarse también varios derivados de imidazol catalíticamente activos, preferentemente sólidos. Ejemplos son 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, benzimidazol y N-alquil C₁ a C₁₂-imidazoles o N-arilimidazoles. Se prefieren especialmente combinaciones de agentes endurecedores y aceleradores en forma de las denominadas diciandiamidas aceleradas en forma finamente molida.

15 La cantidad de agente endurecedor depende de una serie de factores, pero son habituales concentraciones en el intervalo del 0,5 al 8% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

20 Materiales de relleno adecuados incluyen las distintas cretas, polvo de cuarzo, alúmina, dolomita, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de polímero, dióxido de titanio, vidrio de sílice, carbón activado, talco, óxido de calcio, carbonatos de calcio-magnesio, sulfato de bario y en particular materiales de relleno similares a silicato de tipo de silicato de aluminio-magnesio-calcio, tales como por ejemplo wollastonita y clorita. Las composiciones normalmente contienen aproximadamente del 0,5 a aproximadamente el 10% en peso de materiales de relleno.

25 En formas de realización preferidas, las composiciones de la invención no contienen plastificantes, o contienen menos del 0,1% en peso de plastificante, ya que estos tienden a reducir la T_g.

30 Los adhesivos de resina epoxídica de la presente invención pueden usarse sobre una multitud de superficies. Los materiales adecuados incluyen, sin limitarse a, metales, tales como aluminio y acero, polímeros termoplásticos tales como polietileno, polipropileno, poliuretano, poliacrilato y policarbonato así como copolímeros de los mismos, polímeros de termofijación tales como cauchos vulcanizados, espumas de urea-formaldehído, resinas de melanina, madera, materiales compuestos de fibra de carbono (CFC), materiales compuestos de fibra de vidrio (GFC) y otros materiales compuestos. Los adhesivos de resina epoxídica pueden usarse para pegar entre sí materiales idénticos, similares o diferentes, tales como acero y acero, acero y aluminio, CFC y acero, CFC y aluminio, policarbonato y caucho vulcanizado, o aluminio y madera.

35 Los adhesivos de resina epoxídica de la invención son adecuados su uso en procedimientos de recubrimiento electroforético (*e-coating*), tal como por ejemplo en la fabricación de piezas de automóviles.

40 La presente invención se refiere a las composiciones de adhesivo en el estado no endurecido y endurecido. Las composiciones de adhesivo pueden ser sistemas de un componente o de dos componentes, de manera especialmente preferente se trata de sistemas de fusión en caliente de un componente. La invención se refiere asimismo también a los elementos constructivos pegados con las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento.

45 Asimismo son parte de la invención procedimientos para producir adhesivos endurecidos, que comprenden proporcionar una composición de adhesivo descrita en el presente documento y después endurecer, en donde el endurecimiento puede ser parcial o completo y puede tener lugar exponiendo la composición de adhesivo a condiciones que provocan o permiten el endurecimiento. Estas últimas pueden incluir por ejemplo el calentamiento hasta una temperatura determinada.

50 Por último, la invención se refiere también a procedimientos de producción en los que dos elementos constructivos se pegan con el uso de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento, y la composición se endurece entonces parcialmente o por completo, o al uso de las composiciones descritas en el presente documento para pegar al menos dos elementos constructivos.

55 La composición de acuerdo con la invención puede aplicarse sobre una superficie de sustrato por medio de procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo, se puede aplicar mediante extrusión o mediante métodos de aplicación mecánicos. En general, el adhesivo se aplica sobre uno o los dos sustratos que van a pegarse. Los sustratos se ponen en contacto de modo que el adhesivo se encuentra entre los sustratos que van a pegarse entre sí. Después la masa de adhesivo se calienta hasta una temperatura a la que el agente endurecedor endurecible por calor o latente inicia el endurecimiento de la composición.

60 Todas las formas de realización divulgadas en relación con las composiciones de adhesivo son igualmente aplicables también a las formulaciones endurecidas así como a los procedimientos descritos, y a la inversa.

65 A continuación se ilustra la invención mediante ejemplos, pero sin estar limitada a los mismos.

Ejemplos

Realización:

5 Para preparar la composición I1 de acuerdo con la invención, se mezclaron los primeros cuatro componentes de la formulación y se hicieron reaccionar previamente a 120°C durante 2 h a vacío en un mezclador planetario. Todos los constituyentes adicionales de la formulación se añadieron al prepolímero altamente viscoso así obtenido a 60°C, y se mezcló a vacío durante 30 minutos. Para el ejemplo comparativo C1, solo los dos primeros constituyentes se hicieron reaccionar previamente según el mismo procedimiento para obtener el prepolímero.

10 El módulo de elasticidad se determinó según la norma DIN EN ISO 527, la TG se determinó por medio de DMA siguiendo la norma ISO 6721-11. Probetas adecuadas, tal como se describe en las normas, se prepararon en moldes de PTFE mediante endurecimiento de las formulaciones de adhesivo durante 30 minutos a 180°C.

15 Tabla 1: Composiciones de adhesivo (datos de cantidades en % en peso)

	I1	C1
Resina epoxídica DER331 (Dow Chemical) (1)	20,96	35
Jeffamine T5000 (Huntsman) (2)	21,8	16,5
Araldite LT 1522 ES (Huntsman) (3)	6,55	-
Kane Ace MX-153 (Kaneka) (4)	32,34	30
Dyhard 100SH	4,55	5,7
Fenuron	0,3	0,3
Cab-o-Sil TS720	4,0	4,0
Casiflux A25	5,0	5,0
Glymo	0,5	0,5
Super 40	3,0	3,0
Luzenac 2	1,0	-
I: de acuerdo con la invención; C: ejemplo comparativo		

Tabla 2: Propiedades

	I1	C1
Módulo de Young /MPa	460	880
T _g (G'' max) /°C	112	122

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de adhesivo que comprende un prepolímero que puede obtenerse haciendo reaccionar una mezcla de reacción que contiene:
- (a) al menos una resina epoxídica;
 - (b) al menos una polieterdiamina o polietertriamina, en particular polietertriamina;
 - (c) al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN); y
 - (d) partículas de caucho con una estructura de núcleo-envuelta.
- 10 2. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, caracterizada por que
- (a) la al menos una resina epoxídica es un poliepóxido, en particular un poliglicidil éter; y/o
 - (b) la al menos una polieterdiamina o polietertriamina es un poli(óxido de propileno) terminado en amino.
- 15 3. Composición de adhesivo según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el al menos un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN) se emplea como un aducto de CTBN-resina epoxídica.
- 20 4. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en la mezcla de reacción para el prepolímero, la resina epoxídica se emplea en una cantidad tal que los grupos epóxido están presentes en exceso molar con respecto a la suma de grupos reactivos con epóxido.
- 25 5. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la composición de adhesivo contiene asimismo un agente endurecedor latente.
- 30 6. Procedimiento para la producción de una composición de adhesivo endurecida, que comprende
- (a) proporcionar una composición de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 5; y
 - (b) endurecer parcialmente o por completo la composición de adhesivo mediante exposición a condiciones que son adecuadas para endurecer la composición de adhesivo, en particular mediante calentamiento.
- 35 7. Composición de adhesivo endurecida que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 6.
- 40 8. Composición de adhesivo endurecida según la reivindicación 7, caracterizada por que la composición de adhesivo endurecida
- (a) presenta un módulo E de <800, en particular <600 MPa; y/o
 - (b) presenta una temperatura de transición vítrea T_g de >100°C, determinándose el módulo E según la norma DIN EN ISO 527y la temperatura de transición vítrea por medio de DMA siguiendo la norma ISO 6721-11.
- 45 9. Procedimiento para pegar al menos dos elementos constructivos, que comprende:
- (d) aplicar una composición de adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 5 sobre uno o los dos elementos constructivos que van a pegarse;
 - (e) poner en contacto los elementos constructivos de tal manera que la composición de adhesivo se encuentra entre los dos elementos constructivos; y
 - (f) endurecer parcialmente o por completo la composición de adhesivo mediante exposición a condiciones que son adecuadas para endurecer la composición de adhesivo.
- 50 10. Elemento constructivo que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 9.