

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 914**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C09J 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2013 PCT/EP2013/073298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072426**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2013 E 13786677 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2917254**

54 Título: **Cauchos líquidos reactivos a partir de prepolímeros bloqueados terminados en isocianato con captador de glicol**

30 Prioridad:

**12.11.2012 EP 12192265**

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

**26.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 717 914 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

Cauchos líquidos reactivos a partir de prepolímeros bloqueados terminados en isocianato con capturador de glicol

Campo técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un caucho líquido, que contiene un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido, al caucho líquido obtenible a partir del mismo, a su empleo y a composiciones de resina epoxi de 1 o 2 componentes que contienen el caucho líquido, en cuyo caso se trata preferentemente de pegamentos.

Estado de la técnica

10 En la fabricación tanto de vehículos y piezas de construcción como también de máquinas y aparatos, en lugar de procedimientos de unión convencionales, como atornillado, remache, troquelado o soldadura, o en combinación con los mismos se emplean pegamentos de valor elevado con frecuencia cada vez mayor. De este modo se producen ventajas y nuevas posibilidades en la fabricación, a modo de ejemplo la fabricación de materiales compuestos e híbridos, o también mayores libertades en el diseño de componentes. Para una aplicación en la producción de  
15 vehículos, los pegamentos deben presentar buenas adherencias sobre todos los sustratos empleados, en especial chapas de acero galvanizadas por vía electrolítica, galvanizadas en caliente, y fosfatadas posteriormente, chapas de acero engrasadas, así como diferentes aleaciones de aluminio, en caso dado tratadas superficialmente. Estas buenas propiedades de adherencia se deben mantener especialmente también tras envejecimiento (clima cambiante, baño de pulverización salino, etc) sin grandes pérdidas de calidad. Si los pegamentos se emplean como  
20 pegamentos para la construcción gruesa en la fabricación de automóviles, el componente de estos pegamentos frente a baños de lavado y barnizado por inmersión (la denominada resistencia al lavado) es de gran importancia para poder garantizar la seguridad de proceso en el fabricante.

25 Los pegamentos para la construcción gruesa se deben endurecer a 180°C bajo las condiciones de cochura habituales, idealmente de 30 minutos, en el caso de pegamentos de 1 componente. En el caso de pegamentos de 2 componentes, el endurecimiento se efectuará a temperatura ambiente en el transcurso de algunos días hasta aproximadamente 1 semana, pero también será aplicable un régimen de endurecimiento acelerado, como por ejemplo 4 h a RT, seguidas de 30 min a 60°C o 85°C. No obstante, por lo demás estos deben ser resistentes también hasta aproximadamente 220°C. Otros requisitos para tal pegamento endurecido, o bien para el pegado, son la garantía de seguridad operacional tanto a temperaturas elevadas hasta aproximadamente 90°C como también a  
30 bajas temperaturas hasta aproximadamente -40°C. Ya que en el caso de estos pegamentos se trata de pegamentos estructurales y, por consiguiente, estos pegamentos pegan piezas estructurales, son de máxima importancia una elevada resistencia y tenacidad al impacto del pegamento.

35 Los pegamentos epoxi convencionales se distinguen ciertamente por una resistencia mecánica muy elevada, en especial una elevada resistencia a la tracción. No obstante, en el caso de carga repentina del pegamento, los pegamentos epoxi clásicos son casi siempre demasiado frágiles y, por lo tanto, pueden no cumplir suficientemente los requisitos, en especial de la industria automovilística, bajo condiciones de impacto en las que se producen grandes cargas por tracción, así como por descascarillamiento. Frecuentemente, a este respecto frecuentemente son insuficientes las resistencias a temperaturas elevadas, pero en especial también a bajas temperaturas (por ejemplo < - 10 °C).

40 Por la literatura son conocidos dos métodos para reducir la fragilidad de pegamentos epoxi y poder aumentar de este modo la tenacidad al impacto: por una parte, mediante la adición de compuestos de peso molecular elevado reticulados al menos parcialmente, como látices de polímeros núcleo/cubierta u otros polímeros y copolímeros flexibilizadores. Tal método se describe, por ejemplo, en el documento US 5290857. Por otra parte, también mediante introducción de segmentos blandos, por ejemplo mediante la correspondiente modificación de los  
45 componentes de epóxido, se puede obtener un cierto aumento de tenacidad. De este modo, en el documento US 4952645 se describen composiciones de resina epoxi que se flexibilizaron mediante la reacción con ácidos carboxílicos, en especial ácidos grasos dímeros o trímeros, así como dioles terminados en ácido carboxílico.

50 El documento EP 0353190 A2 se refiere a un componente de flexibilización para resinas epoxi a base de polímeros terminados en monofenol o epoxi. Los documentos EP 1574537 A1 y EP 1602702 A1 describen composiciones de pegamento de resina epoxi que contienen polímeros terminados en monofenol o epoxi como rectificadores de resistencia al impacto.

El documento WO 2004/055092 A1 describe composiciones de resina epoxi termoendurecibles con tenacidad al impacto mejorada mediante empleo de un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido en el

pegamento epoxi, obteniéndose el modificador de tenacidad al impacto mediante reacción de un prepolímero terminado en isocianato con compuestos epoxi terminados en hidroxilo.

5 El documento WO 2005/007720 A1 describe modificadores de tenacidad al impacto terminados en grupos epoxi, que se obtienen mediante reacción de un prepolímero terminado en isocianato con compuestos epóxido terminados en hidroxilo, presentando el modificador de tenacidad al impacto al menos un elemento estructural aromático, que está integrado en la cadena de polímero.

10 En el documento US 2009/0029059 A1 se describen composiciones epoxi que son apropiadas para el revestimiento de tuberías. La composición comprende una resina epoxi, un anhídrido y un agente de endurecimiento. En las composiciones de resina epoxi empleadas están contenidos bis- $\alpha$ -glicoles, que no presentan grupos epóxido y, por lo tanto, no reaccionan en la matriz. Por este motivo, los bis- $\alpha$ -glicoles se pueden eliminar de los revestimientos por lavado, lo que representa un problema sanitario. Por lo tanto, también se describe un procedimiento en el que los bis- $\alpha$  presentes en una resina epoxi se transforman mediante reacción con anhídrido para poder reaccionar con la matriz de este modo.

15 El documento FR 1531824 A se refiere a la producción de poliepóxido a partir de la reacción de un poliuretano isocianato-funcional con un alcohol epoxi. El producto obtenido se puede endurecer a continuación con un endurecedor, como un anhídrido.

Los documentos EP 1916272 A1, EP 1431325 A1 y EP 1498441 A1 describen composiciones que contienen un prepolímero de poliuretano terminado en grupos epóxido, que se obtiene mediante reacción de un prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con un compuesto epoxi que contiene grupos hidroxilo.

20 Mediante empleo de modificadores de la tenacidad al impacto terminados en grupos epóxido, como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2004/055092 A1 o WO 2005/007720 A1 discutidos anteriormente, se puede obtener una tenacidad al impacto claramente mejorada en el caso de pegamentos de resina epoxi de un componente o de dos componentes. Muchas resinas epoxi contienen como producto secundario de síntesis, o preferentemente de modo selectivo, compuestos epoxi que presentan grupos hidroxilo primarios o secundarios. Por lo tanto, sería deseable formar modificadores de tenacidad al impacto terminados en epóxido mediante reacción de prepolímeros terminados en isocianato con tales resinas epoxi.

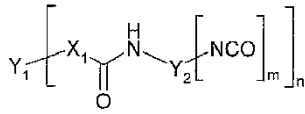
30 No obstante, en la síntesis de resinas epoxi, además de los compuestos objetivo, también se forman numerosos epóxidos y glicoles como productos secundarios. Para la producción de cauchos líquidos reactivos, estos productos secundarios no se tienen que separar, pero la permanencia en el sistema limita la libertad de formulación ulterior, ya que los glicoles, que están contenidos en resinas epoxi como componente secundario, pueden conducir a la gelificación de los modificadores de tenacidad al impacto terminados en resina epoxi debido a su funcionalidad elevada. Las especies bifuncionales que contienen OH y/o las especies que contienen OH especialmente reactivas, en especial mono- $\alpha$ -glicoles, que están contenidas como componentes secundarios, son responsables de la gelificación observada en los modificadores de tenacidad al impacto terminados en resina epoxi debido a su elevada funcionalidad.

35 Por lo tanto, como resultado, la producción de modificadores de tenacidad al impacto terminados en grupos epóxido a base de resinas epoxi conduce frecuentemente a una gelificación y a inhomogeneidades de los polímeros, de modo que es difícil una elaboración.

#### Descripción de la invención

40 Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de modificadores de tenacidad al impacto para composiciones de resina epoxi, que no presenten los problemas de gelificación y formación de inhomogeneidades, para aumentar de este modo la seguridad en el proceso. Éstos deben ser apropiados preferentemente como componente de composiciones de resina epoxi de un componente o de dos componentes, en especial pegamentos.

45 Sorprendentemente, la tarea se pudo solucionar mediante un procedimiento para la producción de un caucho líquido que contiene un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido, que comprende la reacción de un prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II)



(II)

donde X<sub>1</sub> es = O, S o NH;

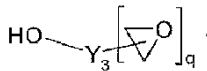
5 Y<sub>1</sub> representa un resto n-valente de un polímero reactivo tras la eliminación de grupos amino, tiol o hidroxilo terminales;

Y<sub>2</sub> representa un resto divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos tras eliminación de los grupos isocianato, o un resto trivalente de trímeros o biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos tras eliminación de los grupos isocianato;

m es = 1 o 2; y

10 n es = 2, 3 o 4; preferentemente 2 o 3,

con una resina epoxi, que comprende un compuesto epoxi primario o secundario que contiene grupos hidroxilo de la Fórmula (III)



(III)

15 donde Y<sub>3</sub> representa un resto de un epóxido primario o secundario que contiene grupos hidroxilo, alifático, cicloalifático o aralifático, tras la eliminación de grupos epóxido y del grupo hidroxilo primario o secundario; y

q es = 1, 2 o 3;

20 en presencia de al menos un compuesto seleccionado a partir de anhídridos, cetonas y aldehídos como capturador de glicol, mezclándose el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II), la resina epoxi y el capturador de glicol, o haciéndose reaccionar la resina epoxi con el capturador de glicol, antes de mezclar éste con el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II).

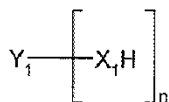
25 Los capturadores de glicol pueden reaccionar teóricamente con todos los posibles grupos en la resina epoxi (OH, epóxidos), y aminas empleadas adicionalmente para el endurecimiento en la formulación de pegamento acabada, y conducir de este modo a una variedad de posibles especies. Por lo tanto, era sorprendente que éstos parecen bloquear selectivamente solo los glicoles contenidos en la resina epoxi, lo que posibilita en un primer momento tal producción desde el punto de vista técnico del proceso.

Los prepolímeros son compuestos oligoméricos, o también ya los propios compuestos poliméricos que sirven como precursores o productos intermedios para la síntesis de sustancias de peso molecular elevado. El prefijo poli en expresiones como polioliol o poliisocianato significa que el compuesto presenta dos o más de los citados grupos, por lo tanto un polioliol es un compuesto con dos o más grupos hidroxilo.

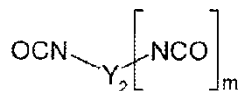
30 El caucho líquido producido según la invención contiene uno o varios modificadores de tenacidad al impacto terminados en grupos epóxido. En el caso del caucho líquido se trata de un caucho líquido reactivo. Los modificadores de tenacidad al impacto terminados en grupos epóxido comprenden prepolímeros terminados en isocianato bloqueados completamente o bloqueados parcialmente. En este caso, los prepolímeros terminados en isocianato se denominan también polímeros PU.

35 Los prepolímeros terminados en isocianato o polímeros PU de la Fórmula (II) empleados son el producto de reacción de uno o varios compuestos que portan grupos X<sub>1</sub>H con uno o varios poliisocianatos. La reacción se puede llevar a

cabo en una etapa o en varias etapas. Los prepolímeros terminados en isocianato de la Fórmula (II) empleados pueden ser, por ejemplo, el producto de reacción de compuestos que portan grupos  $X_1H$  de la Fórmula (IV) y poliisocianatos de la Fórmula (V), definiéndose los sustituyentes e índices del mismo modo que en la Fórmula (II).



(IV)



(V)

5 Los compuestos de la Fórmula (IV) presentan grupos  $X_1H$ . Éstos pueden ser, independientemente entre sí, OH, SH o  $NH_2$ . Son preferentes el grupo amina y el grupo hidroxilo, siendo especialmente preferente el grupo hidroxilo. En el caso de los compuestos que portan grupos  $X_1H$  de la Fórmula (IV) se puede tratar de prepolímeros, o bien polímeros.

10 Los compuestos de la Fórmula (IV) preferentes son polioles, a modo de ejemplo los siguientes polioles comerciales o cualquier mezcla de los mismos:

15 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, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos, en caso dado polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de H activos, como por ejemplo agua o compuestos con dos o tres grupos OH. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que  
20 presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioliol (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 o alcoholatos alcalinos. Son especialmente apropiados polioxipropilendioles y -trioles, en especial con un grado de insaturación menor que 0,02 de mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, polioxibutilendioles y -trioles, polioxipropilendioles- y trioles, en especial con un peso molecular de 400 a 8000 g/mol, así como los denominados polioxipropilendioles "protegidos en posición terminal con EO" (provistos de grupo terminal óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno-polioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropileno-polioles puros con óxido de etileno una vez concluida la polipropoxilación, y  
25 de este modo presentan grupos hidroxilo primarios;

30 poliesterpolioles 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  $\epsilon$ -caprolactona; y

35 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.

40 Los compuestos que portan grupos  $X_1H$  de la Fórmula (IV) son ventajosamente polioles difuncionales o de funcionalidad más elevada con pesos equivalentes de OH de 600 a 6.000 g/equivalente de OH, preferentemente de 700 a 2.200 g/equivalente de OH. Además, los polioles se seleccionan ventajosamente a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadieno terminado en hidroxilo, polibutadieno-co-acrilonitrilo terminado en hidroxilo, cauchos sintéticos terminados en hidroxilo y mezclas de los citados polioles.

45 Además, como compuestos de la Fórmula (IV) también se pueden emplear polietilenéteres, polipropilenéteres, polibutilenéteres difuncionales o de funcionalidad más elevada terminados en amina, polibutadienos, polibutadieno-acrilonitrilo, así como otros cauchos sintéticos terminados en amina, o mezclas de los citados componentes. Por ejemplo, son especialmente preferentes polieteraminas con dos, tres o cuatro grupos terminales amina (por ejemplo Jeffamine®).

Como compuestos de la Fórmula (IV) son especialmente preferentes  $\alpha,\omega$ -polialquilenglicoles con grupos  $C_2-C_6$ -alquileo o con grupos  $C_2-C_6$ -alquileo, que están terminados con grupos amino, tiol o hidroxilo, preferentemente grupos hidroxilo. Son especialmente preferentes polieterpolioles, como polioxibutilenos terminados en grupos hidroxilo y polipropilenglicoles, polibutadieno terminado en grupos hidroxilo y poliéteres terminados en amina.

- 5 En una forma de realización preferente, como compuesto de la Fórmula (IV) se emplea una mezcla de al menos dos, preferentemente dos o tres compuestos de la Fórmula (IV) con  $X_1H = OH$ , es decir, al menos un polieterpoliol en combinación con al menos un caucho terminado en OH, situándose la proporción ponderal de polieterpoliol respecto a caucho terminado en OH preferentemente en el intervalo de 7:3 a 2:8. De este modo se pueden mejorar las propiedades mecánicas. Ya anteriormente se citaron polieterpolioles y cauchos terminados en OH. A continuación se citan polieterpolioles y cauchos terminados en OH, que son especialmente apropiados para la citada combinación, pero también se pueden emplear por separado en caso dado.

10 Se pueden emplear uno o varios polieterpolioles. Son polieterpolioles especialmente preferentes los productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, son especialmente preferentes óxidos de polipropileno y politetrahidrofurano. Tales polieterpolioles se encuentran disponibles en el comercio. Son politetrahidrofuranos disponibles en el comercio, por ejemplo, los productos PolyTHF® de BASF, como PolyTHF®2000, PolyTHF®2500 CO o PolyTHF®3000 CO. Son óxidos de polipropileno disponibles en el comercio, por ejemplo, productos Caradol® de Shell, como Caradol®2000 o Caradol®ED56, o productos Acclaim® de Bayer, como Acclaim®-Polyol 2200, Acclaim®-Polyol 12200 o Acclaim®-Polyol 4200. Son otros posibles polieterpolioles Voranol®1010L, Voranol® EP1900 o Voranol®CP4755 de Dow.

- 20 El peso molecular medio de los polieterpolioles empleados puede variar. Los polieterpolioles poseen, por ejemplo, una media ponderal de peso molecular ( $M_w$ ) en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferentemente 1000 a 3000 g/mol y de modo especialmente preferente en el intervalo de 1.500 a 2.500 g/mol, en especial aproximadamente 2000 g/mol.

25 En tanto no se indique lo contrario, en la presente solicitud se determina la media ponderal de peso molecular por medio del método GPC. Éste es un tipo de cromatografía en columna, en el que se separan moléculas de diferente tamaño en base a sus diferentes volúmenes de difusión. A tal efecto, según polímero a determinar se emplean columnas de separación diferentes: columnas: SDV 100, 1000,  $10^4$  Å, (0,8 x 30 cm, 5  $\mu$ m); eluyente: THF; flujo: 1 mL/min; temperatura: 35 °C; calibrado relativo al patrón de poli(1,4-butadieno): 831 - 1.060.000 g/mol; preparación de muestras: se disolvieron aproximadamente 100 mg de muestra en 10 ml de THF y se filtró con un filtro de membrana de PTFE de 0,45  $\mu$ m.

La funcionalidad de OH de los polieterpolioles empleados se sitúa preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2, por ejemplo en el intervalo de 1,9 a 2,1. En caso dado se puede añadir un compuesto con una funcionalidad de OH de 3, como por ejemplo trimetilolpropano butoxilado (por ejemplo Simulsol®TOMB), al polieterpoliol para aumentar la funcionalidad de OH.

- 35 La funcionalidad de OH se puede medir, por ejemplo, por medio de titración. La sustancia que contiene grupos hidroxilo se hace reaccionar con un exceso de diisocianato, y tras la reacción se determina el exceso de isocianato con ayuda de disolución de HCl 0,1 M mediante titrimetría, y se calcula el índice de hidroxilo.

40 Se pueden emplear uno o varios cauchos terminados en OH, conduciendo el empleo de dos cauchos terminados en OH, en especial dos polibutadienos terminados en OH, a propiedades especialmente convenientes. En este caso, se entiende por cauchos terminados en OH, por ejemplo y preferentemente, polibutadienos terminados en hidroxilo y polioles basados en aceite de ricino, siendo especialmente preferentes polibutadienos terminados en hidroxilo. El aceite de ricino es un triglicérido cuya funcionalidad de OH se basa en el grupo hidroxilo del ácido ricinoleico y, por lo tanto, representa un poliol. El aceite de ricino es un producto natural que se encuentra disponible en diversas calidades, por ejemplo, en calidad estándar, como producto deshidratado o con índice de ácido muy reducido.

45 También se encuentran disponibles productos de aceite de ricino derivatizados, por ejemplo aceite de ricino polimerizado por oxidación, o aceite de ricino parcialmente deshidratado, con lo cual se puede ajustar, por ejemplo, una menor funcionalidad de OH. Polioles basados en aceite de ricino comprenden aceite de ricino en las diferentes calidades y derivados de aceite de ricino.

50 Son polibutadienos terminados en hidroxilo disponibles en el comercio, por ejemplo, los productos Poly bd®- y Krasol® de Cray Valley, como Krasol® LBH-P 2000 o Poly bd® R45V. Son polioles basados en aceite de ricino, por ejemplo los productos Albodur® de Alberdingk Boley, como Albodur®901, o los productos Polycine® de Baker Castor Oil Company, como Polycine®-GR80.

Los cauchos terminados en hidroxilo empleados presentan preferentemente una media ponderal de peso molecular (Mw) de menos de 15.000 g/mol, y preferentemente menos de 4.000 g/mol.

5 La funcionalidad de OH de los cauchos terminados en hidroxilo empleados se sitúa preferentemente en el intervalo de 1,7 a 2,2 para tipos producidos aniónicamente, o de 2,2 a 2,8 para tipos producidos por vía radicalaria. Si el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido se emplea en un pegamento de resina epoxi de 2 componentes, se emplea preferentemente un caucho terminado en hidroxilo, en especial un butadieno terminado en hidroxilo, con una funcionalidad de OH menor o igual a 2. Si el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido se emplea en un pegamento de resina epoxi de 1 componente se emplea preferentemente  
10 en un caucho terminado en hidroxilo, en especial un butadieno terminado en hidroxilo, con una funcionalidad de OH en el intervalo de 2,4 a 2,8. La citada funcionalidad de OH preferente para pegamento de resina epoxi de 2 componentes y de 1 componente se puede obtener también en el ámbito de una mezcla de dos cauchos terminados en hidroxilo, en especial butadienos terminados en hidroxilo.

15 La proporción ponderal de polieterpoliol respecto a caucho terminado en hidroxilo se sitúa preferentemente en el intervalo de 7:3 a 2:8, preferentemente 7:3 a 4:6, y de modo especialmente preferente 7:3 a 5:5. De este modo se pueden mejorar las propiedades mecánicas del pegamento endurecido, en especial el trabajo de descortezado por impacto a -30°C.

20 El prepolímero terminado en isocianato es obtenible a partir de la reacción del compuesto que porta  $X_1H$  con un poliisocianato. Son poliisocianatos de la Fórmula (V) apropiados diisocianatos o triisocianatos. Son diisocianatos apropiados diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, en especial productos comerciales, como diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de tolidina (TODI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), 2,5- o 2,6-bis-(isocyanatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, diisocianato de 1,5-naftalina (NDI), diisocianato de dicitlohexilmetilo ( $H_{12}$ MDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de m- tetrametilxilileno (TMXDI), etc, así como sus dímeros. Son preferentes HDI, IPDI, MDI o TDI.

25 Son triisocianatos apropiados trímeros o biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, en especial de isocianuratos y biurets de los diisocianatos descritos en el anterior párrafo.

30 Otra posibilidad para  $Y_1$  en la Fórmula (II), o bien (IV), son restos de cadenas prolongadas de moléculas tras eliminación de los grupos  $X_1H$ , que son obtenibles formalmente mediante una reacción similar a la reacción entre los di- o trioles ya mencionados anteriormente y/o di- o triaminas, así como los di- o triisocianatos ya mencionados. Esto se consigue mediante variación de la estequiometría de los reactivos, para lo cual existen dos posibilidades.

35 Por una parte, mediante un exceso de grupos  $X_1H$  referido a los grupos NCO se pueden obtener polímeros OH-funcionales con cadenas de diferente longitud. Tales polioles o poliaminas de cadenas prolongadas de la Fórmula (IV) contienen grupos uretano o urea en la cadena, y se pueden hacer reaccionar ulteriormente con otros di- o triisocianatos, de modo que se producen polímeros de la Fórmula (II). Por otra parte, mediante un defecto de grupos  $X_1H$  referido a los grupos NCO se obtienen polímeros NCO-funcionales con cadenas de diferente longitud.

40 La longitud de cadena y el grado de reticulación de estos polímeros de cadenas prolongadas de la Fórmula (II), o bien (IV), es dependiente en gran medida de la proporción molar  $[X_1H]/[NCO]$ . Las cadenas tanto más largas cuanto más se aproxima esta proporción a 1. Para el especialista es obvio que cadenas demasiado largas, o bien un grado de reticulación demasiado elevado, ya no conducirían a polímeros empleables. Para la prolongación de cadenas son preferentes en especial dioles o diaminas y diisocianatos.

45 El compuesto terminado en isocianato de la Fórmula (II) es obtenible preferentemente mediante reacción de un prepolímero que porta grupos  $X_1H$ , seleccionado a partir de polieterpolioles, polibutadienpolioles, poliesterpolioles, polioles de policarbonato, poliéteres terminados en NH, y mezclas de los mismos con uno o varios poliisocianatos, en especial di- y/o triisocianatos. La terminación en isocianato de los polímeros terminados en OH, SH o NH, en especial de los citados anteriormente, como por ejemplo polipropilenglicoles, aminas de Jeff, polibutadienos terminados en hidroxilo, etc, se efectúa preferentemente con di- o triisocianatos aromáticos o alifáticos, como por ejemplo IPDI, HDI, MDI, TDI, etc.

50 En una forma de realización alternativa, para la producción del compuesto terminado en isocianato de la Fórmula (II) se puede añadir adicionalmente un polifenol a la reacción, además del prepolímero que porta grupos  $X_1H$  y el poliisocianato, como se describe anteriormente. Los polifenoles son, por ejemplo, bis-, tris- y/o tetrafenoles, pudiéndose tratar de polifenoles no sustituidos o sustituidos. En este caso se obtienen compuestos terminados en

isocianato de la Fórmula (II), en los que está contenido al menos un elemento estructural aromático, que está integrado en la cadena polimérica a través de grupos uretano. Tales compuestos se describen detalladamente en el documento WO 2005/007720, al que se hace referencia en el presente documento, en especial respecto a las particularidades de producción y de componentes empleables. De este modo se describen polifenoles apropiados y vías de producción apropiadas en las páginas 9 y 10, o bien 13 y 14 de este documento.

Para la producción del caucho líquido terminado en grupos hidroxilo que contiene modificador de tenacidad al impacto se hace reaccionar uno o varios prepolímeros terminados en isocianato con una resina epoxi, que contiene un compuesto epoxi, que presenta un grupo hidroxilo primario o secundario. El compuesto hidroxilo-epoxi de la Fórmula (III) presenta 1, 2 o 3 grupos epoxi. El grupo hidroxilo de este compuesto hidroxilo-epoxi (III) puede representar un grupo hidroxilo primario o secundario. El compuesto hidroxilo-epoxi de la Fórmula (III) es preferentemente un compuesto monohidroxilo-epoxi.

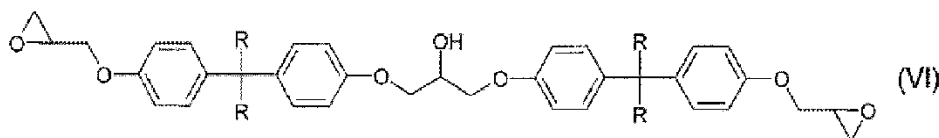
La resina epoxi para la reacción con el prepolímero terminado en isocianato puede ser una resina epoxi o una mezcla de dos o más resinas epoxi. La resina epoxi es en especial una resina epoxi líquida. La resina epoxi contiene o está constituida por especies que contienen hidroxilo, en especial el compuesto hidroxilo-epoxi de la Fórmula (III). En el caso de la resina epoxi, o bien de la resina líquida epoxi, se puede tratar de un producto de resina epoxi disponible en el comercio.

Las resinas epoxi se obtienen, por ejemplo, a partir de la reacción de un compuesto epoxi, como por ejemplo epoclorhidrina, con un alcohol polifuncional, es decir, un diol, triol o poliol. Según control de reacción, en la transformación de alcoholes polifuncionales con un compuesto epoxi, como por ejemplo epoclorhidrina, también se forman los correspondientes compuestos hidroxilo-epoxi en diferentes concentraciones como productos secundarios. Éstos se pueden aislar mediante operaciones de separación habituales. No obstante, según la invención se puede emplear la mezcla de productos obtenida en la reacción de glicidización de polioles a partir de poliol transformado completa y parcialmente en glicidiléter. Son ejemplos de tales epóxidos que contienen hidroxilo en resinas epoxi diglicidiléter de trimetilolpropano como mezcla contenida en triglicidiléter de trimetilolpropano, diglicidiléter de glicerina como mezcla contenida en triglicidiléter de glicerina, triglicidiléter de pentaeritrita como mezcla contenida en tetraglicidiléter de pentaeritrita. En una forma de realización preferente, el epóxido que contiene hidroxilo es diglicidiléter de trimetilolpropano, que se presenta en una proporción relativamente elevada en triglicidiléteres de trimetilolpropano. No obstante, también se pueden emplear otros epóxidos que contienen hidroxilo similares, en especial glicidol, alcohol 3-glicidiloxibencílico u óxido de hidroximetilciclohexeno. Son preferentes resinas epoxi que comprenden diglicidiléter de trimetilolpropano, diglicidiléter de butanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, o mezclas de los mismos.

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

Son especialmente preferentes resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A (BADGE), bisfenol F o bisfenol A/F. Estas resinas epoxi se encuentran disponibles en el comercio en gran volumen. Éstas se pueden obtener a partir de la reacción de bisfenol A, bisfenol F o mezclas de bisfenol A y bisfenol F (también denominadas bisfenol A/F) con epoclorhidrina. Según control de reacción se pueden obtener productos de reacción de peso molecular elevado o reducido.

Como compuesto hidroxilo-epoxi de la Fórmula (III) es especialmente preferente el  $\beta$ -hidroxiléter de la Fórmula (VI)

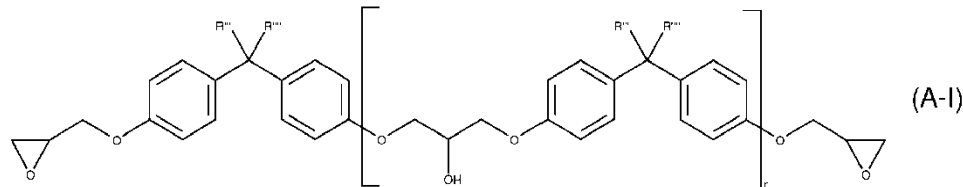


donde R es, independientemente entre sí, H o metilo, que está contenido aproximadamente en un 15 % en resinas epoxi líquidas comerciales, producidas a partir de bisfenol-A ( $R = CH_3$ ) y epoclorhidrina, así como los correspondientes  $\beta$ -hidroxiléteres que se forman en la reacción de bisfenol-F ( $R = H$ ) o de la mezcla de bisfenol-A y bisfenol-F con epoclorhidrina. Además del dímero del diglicidiléter de bisfenol-A y el correspondiente dímero con bisfenol-F o mezclas de bisfenol A y bisfenol F según la Fórmula (VI), también se pueden emplear productos prolongados de adición de BADGE-bisfenol A, o bien productos correspondientes con bisfenol F, que contienen, por ejemplo, 3 o 4 unidades bisfenol. Tal prolongación se efectúa en especial si se hace reaccionar un diglicidiléter, en



especial un diglicidiléter de bisfenol-A (BADGE) o de bisfenol-F con un bisfenol a temperatura elevada. Es ventajoso emplear tal diglicidiléter prolongado con bisfenol con diglicidiléter no prolongado.

Por consiguiente, preferentemente se emplean resinas líquidas epoxi de la Fórmula (A-I) como resinas epoxi



5 donde los sustituyentes R'' y R''', independientemente entre sí, representan H o CH<sub>3</sub>, y el índice r presenta un valor de 0,01 a 1, preferentemente 0,05 a 1. Preferentemente, r representa un valor menor que 1, en especial menor que 0,3, y preferentemente menor que 0,2. En este documento, la expresión "independientemente entre sí" en la definición de grupos y restos significa en cada caso que varios grupos presentes, pero con la misma denominación en las fórmulas, pueden presentar respectivamente diferentes significados.

Tales resinas líquidas epoxi de la Fórmula (A-I) son productos comerciales, por ejemplo Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman, o bien Hexion) o D.E.R.® 331, D.E.R.® 330 o D.E.R.® 332 (Dow) o Epikote® 828 (Hexion).

15 En otra forma de realización preferente se pueden emplear resinas epoxi que resultan de la reacción de monofenoles y resinas epoxi, como se obtuvo, a modo de ejemplo, mediante reacción de p-metoxifenol y D.E.R. 332. Por lo demás, también se pueden emplear los más diversos epóxidos con un grupo hidroxiléter, producidos mediante la reacción de (poli)epóxidos con un defecto de nucleófilos monovalentes, como ácidos carboxílicos, fenoles, tioles o sec-aminas. En otra forma de realización se pueden emplear también residuos de destilación, que se producen en la preparación de resinas epoxi destiladas altamente puras. Tales residuos de destilación, como por ejemplo Epilox® M850, contienen concentraciones claramente más elevadas de compuestos epoxi que contienen hidroxilo como resinas epoxi estándar.

La funcionalidad de OH primaria y secundaria libre del compuesto hidroxil-epoxi de la Fórmula (III) permite una reacción eficiente con grupos isocianato terminales de prepolímeros, sin tener que emplear a tal efecto excesos desproporcionados de componente epoxi.

25 Para la reacción de los prepolímeros terminados en isocianato de la Fórmula (II) se pueden emplear cantidades correspondientes de resina epoxi que contiene epóxidos que incluyen hidroxilo de la Fórmula (III), preferentemente monohidroxil-epóxidos. Se puede emplear una estequiometría equimolar respecto a los grupos isocianato y los grupos hidroxilo, es decir, una proporción molar [OH]/[NCO] de 1, pero ésta se puede variar. La proporción [OH]/[NCO] asciende convenientemente, por ejemplo, a 0,6 hasta 3,0, preferentemente 0,7 a 1,5, y en especial 0,8 a 1,2.

35 El caucho líquido obtenido con el polímero terminado en grupos epóxido presenta ventajosamente un carácter elástico, y además es ventajosamente soluble o dispersable en resinas epoxi. En caso necesario, el caucho líquido se puede diluir con otras resinas epoxi según la viscosidad resultante. A tal efecto son preferentes diglicidiléteres de bisfenol-A, bisfenol-F, así como de bisfenol A/F, y diluyentes reactivos que portan grupos epóxido descritos más abajo, en especial diglicidiléteres de hexanodiol, diglicidiléteres de polipropilenglicol y triglicidiléteres de trimetilolpropano.

40 Según la invención, en la síntesis de polímeros de poliuretano terminados en resina epoxi se emplea al menos un compuesto seleccionado a partir de anhídridos, cetonas y aldehídos como capturador de glicol. La reacción de captura de glicoles contenidos en la resina epoxi se basa en el empleo de un anhídrido en la formación de funcionalidades éster cíclicas entre anhídridos de ácido y glicoles, especialmente favorecida desde el punto de vista termodinámico. Análogamente a esta reacción de captura, los glicoles contenidos en las resinas epoxi se pueden enlazar alternativamente como cetales o acetales mediante reacción con cetonas y aldehídos. La producción de cauchos líquidos de cauchos líquidos terminados en grupos epoxi sin capturador de glicol conduce a una clara gelificación y a inhomogeneidades de los polímeros.

45 La reacción del prepolímero terminado en isocianato con la resina epoxi, que contiene el compuesto hidroxil-epoxi, se lleva a cabo en presencia del capturador de glicol. A tal efecto se pueden mezclar entre sí el prepolímero terminado en isocianato, la resina epoxi y el capturador de glicol antes de la transformación para formar la mezcla de

reacción, siendo arbitrario el orden de adición. A modo de ejemplo, en primer lugar se puede añadir el prepolímero terminado en isocianato al compuesto hidroxí-epoxi y a continuación el capturador de glicol, tras lo cual se efectúa un mezclado mediante agitación.

5 En una forma de realización alternativa, la presencia de capturador de glicol se puede conseguir haciéndose reaccionar la resina epoxi, que contiene el compuesto hidroxí-epoxi de la Fórmula (III), en primer lugar con el capturador de glicol, y mezclándose y haciéndose reaccionar a continuación el producto de reacción obtenido con el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II).

10 Preferentemente se emplea un anhídrido como capturador de glicol. En el caso del anhídrido se trata de un anhídrido orgánico, es decir, un anhídrido de ácido carboxílico. Se puede emplear un anhídrido o una mezcla de diversos anhídridos. En principio es apropiada una amplia gama de anhídridos como capturadores de especies que contienen glicol en resinas epoxi o mezclas de resinas epoxi. De este modo se pueden emplear anhídridos aromáticos, cicloalifáticos o difuncionales.

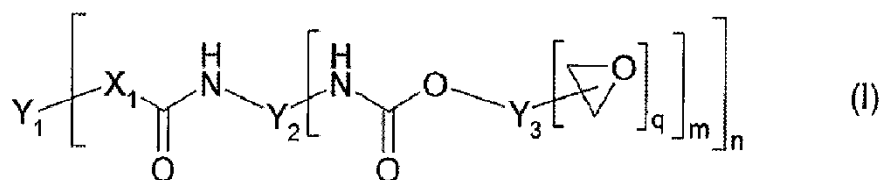
15 También se pueden emplear anhídridos mixtos, pero generalmente son preferentes anhídridos derivados de un ácido carboxílico. Son especialmente preferentes anhídridos cíclicos y derivados de los mismos. Tales anhídridos cíclicos se derivan habitualmente de ácidos dicarboxílicos. Se entiende por derivados anhídridos sustituidos, por ejemplo sustituidos con grupos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo, grupos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquenoilo, grupos arilo, anillos alicíclicos o aromáticos condensados, y/o anhídridos en los que los grupos aromáticos están parcial o completamente hidrogenados. Son ejemplos de anhídridos apropiados anhídridos de ácido alcanoico, como anhídridos de ácido C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alcanoico y derivados de los mismos, por ejemplo anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido butírico, anhídrido de ácido valérico y anhídrido de ácido esteárico, anhídridos de diácido alcanoico, como anhídridos de diácido C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alcanoico y derivados de los mismos, por ejemplo anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido metilsuccínico anhídrido de ácido (2-dodecen-1-il)succínico, anhídrido de ácido fenilsuccínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido metilglutárico, anhídrido de ácido 3,3-dimetilglutárico y anhídrido de ácido itacónico, anhídridos de diácido alquenoico, como anhídridos de diácido C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alquenoico y derivados de los mismos, por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido de ácido citracónico, anhídridos de ácido dicarboxílico alicíclicos y derivados de los mismos, como anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido norbornen-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido metilnorbornen-2,3-dicarboxílico, anhídrido de ácido canfórico, anhídridos aromáticos y derivados de los mismos, como anhídrido de ácido benzoico, anhídrido de ácido ftálico y derivados de los mismos, como anhídrido de ácido metilftálico (MPA), anhídrido de ácido metiltetrahydroftálico (MTHPA), anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido tetrafenilftálico, anhídrido de ácido metilhexahydroftálico (MHHPA) y anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido homoftálico, anhídrido de ácido 1,2-nafténico y derivados de los mismos, como anhídrido de ácido 3,4-dihidro-1,2-nafténico, anhídridos difuncionales, como dianhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico y dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico y anhídrido de ácido diglicólico. Son anhídridos preferentes anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido ftálico y derivados de los mismos, en especial anhídrido de ácido metilftálico, o bien anhídrido de ácido 4-metilftálico. El anhídrido comprende preferentemente el anillo de anhídrido de ácido succínico o el anillo de anhídrido de ácido maleico como elemento estructural.

40 Son ejemplos de cetonas y aldehídos, que se pueden emplear como capturador de glicol según la invención, formaldehído, acetona, ciclopentanona o benzaldehído, que pueden enlazar glicoles bajo formación de 1,3-dioxolanos cíclicos.

45 La cantidad de capturador de glicol en la mezcla de reacción que contiene el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II) y la resina epoxi puede variar en amplios intervalos, y depende del tipo de reactivos especiales empleados, de su proporción y del tipo de capturador de glicol. A modo de ejemplo se emplea al menos un 0,1 % en peso, de modo más preferente al menos un 0,25 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 0,4 % en peso, y no más de un 5,0 % en peso, preferentemente no más de un 3,0 % en peso, y de modo más preferente no más de un 2,50 o un 2,75 % en peso de capturador de glicol, preferentemente anhídrido, referido a la cantidad de resina epoxi empleada. Es especialmente preferente el empleo de un 0,25 a un 3,00 % en peso, preferentemente un 0,50 a un 1,50 % en peso de capturador de glicol, preferentemente anhídrido, referido a la cantidad de resina epoxi empleada. La gelificación no se impide, o se impide de modo muy reducido en el caso de una cantidad demasiado reducida. En el caso de una cantidad de capturador de glicol muy elevada, tras un cierto tiempo se forma una película mediante reacción de reticulación de isocianato con humedad del aire debido a la reacción, es decir, a un contenido en isocianato muy elevado.

55 Mediante la combinación del proceso de producción de prepolímeros terminados en isocianato con epóxidos OH-funcionales a partir de la resina epoxi con el capturador de glicol se impide o se minimiza una reticulación cruzada no deseada, que conduce a la gelificación. Las gelificaciones conducen a que los prepolímeros no se puedan emplear en un pegamento, puesto que ya no se garantiza la elaboración.

Como se ha explicado anteriormente, la estequiometría de los prepolímeros terminados en isocianato y los epóxidos OH-funcionales en la resina epoxi en la reacción se puede controlar de modo que se obtengan polímeros completamente bloqueados. Corresponden igualmente a la invención polímeros parcialmente bloqueados, en los que una parte de grupos isocianato permanece sin reaccionar para reacciones en un paso de reacción posterior. El siguiente compuesto de la Fórmula (I) representa polímeros bloqueados completamente, que se pueden obtener en la reacción según la invención, definiéndose los sustituyentes e índices como en las Fórmulas (II) y (III). Los polímeros bloqueados solo parcialmente corresponden al compuesto de la Fórmula (I), no estando bloqueados todos los grupos isocianato por el compuesto hidroxiepoxi.



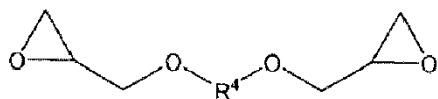
Conforme al procedimiento según la invención son obtenibles cauchos líquidos que comprenden prepolímeros bloqueados o parcialmente bloqueados terminados en isocianato, que se pueden emplear como modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido en una composición de resina epoxi de un componente o de dos componentes, para el aumento de la tenacidad al impacto de la matriz de resina epoxi endurecida. Se trata preferentemente de una composición de resina epoxi de 2 componentes. La composición de resina epoxi de 2 componentes o 1 componente puede ser líquida, pastosa o sólida, y/o endurecible en frío o en caliente.

La composición de resina epoxi es preferentemente un pegamento de resina epoxi de 1 componente o 2 componentes, en especial un pegamento estructural, o bien resistente a impactos, por ejemplo para productos OEM, híbridos de EP/PU, espumas estructurales de sistemas de resina epoxi (como Sika Reinforcer®) o aplicaciones de reparación.

La composición de resina epoxi de un componente o dos componentes según la invención comprende al menos un caucho líquido según la invención. Por lo demás, las composiciones de resina epoxi según la invención comprenden al menos un endurecedor para resinas epoxi, que se encuentra en el mismo componente que el caucho líquido en el caso de una composición de un componente, o en el segundo componente en el caso de una composición de dos componentes.

Según resina epoxi que se empleó para la producción del caucho líquido, además del caucho líquido según la invención, en la composición de resina epoxi de 1 componente o 2 componentes no se requiere la adición de ninguna resina epoxi adicional. No obstante, en caso dado y preferentemente se puede absorber también una resina epoxi (A) adicional. La resina epoxi (A) adicional puede ser una resina líquida epoxi o una resina sólida epoxi. Como resina epoxi (A) son apropiadas todas las resinas epoxi que se describieron ya anteriormente como resinas epoxi para la reacción con el prepolímero terminado en isocianato. A continuación se describen otros componentes apropiados y sus proporciones para la composición de resina epoxi, que son válidos igualmente para el pegamento de resina epoxi preferente.

Como resina líquida epoxi o resina sólida epoxi (A) son válidos en especial los diglicidiléteres de la Fórmula (VII)



(VII)

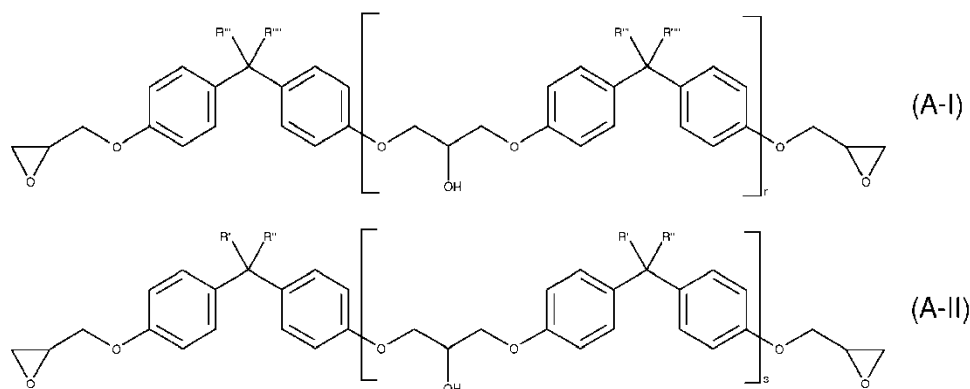
donde R<sup>4</sup> representa un resto divalente alifático o aromático de un núcleo o aromático de dos núcleos.

Como diglicidiléter de la Fórmula (VII) son válidos en especial

- diglicidiléteres de C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alcoholes difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como por ejemplo diglicidiléter de etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, diglicidiléter de neopentilglicol;
- diglicidiléteres de polieterpoliioles difuncionales, de peso molecular reducido a elevado, como por ejemplo diglicidiléter de polietilenglicol, diglicidiléter de polipropilenglicol;

- 5 - diglicidiléteres de difenoles difuncionales, y en caso dado trifenoles, entendiéndose por estos no solo fenoles puros, sino, en caso dado, también fenoles sustituidos. El tipo de sustitución puede ser amplio. En especial se entiende por ésta 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 el grupo OH fenólico directamente en el compuesto aromático, o bien en el compuesto heteroaromático. Como bisfenoles, y en caso dado trifenoles, son apropiados, a modo de ejemplo, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (= bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (= bisfenol-S), naftoresorcina, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxibifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftalidas, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilenbis-(1-metiletilideno)] (= bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilenbis-(1-metiletilideno)] (= bisfenol-P), 2,2'-dialil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles producidos mediante reacción de fenoles o cresoles con diisopropilidenceno, 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.

Como diglicidiléteres de la Fórmula (VII) son especialmente apropiadas resinas líquidas epoxi de la Fórmula (A-I) y resinas sólidas epoxi de la Fórmula (A-II).



En este caso, los sustituyentes R', R'', R''' y R''', independientemente entre sí, representan H o CH<sub>3</sub>. El índice r representa además un valor de 0 a 1. Preferentemente, r representa un valor de menos de 0,2. Además, el índice s representa un valor de >1, en especial > 1,5, en especial de 2 a 12.

- 25 Los compuestos de la Fórmula (A-II) con un índice s entre 1 y 1,5 son denominados resinas epoxi semisólidas por el especialista. Para la invención aquí presente, éstos se consideran igualmente resinas sólidas. No obstante, son preferentes resinas sólidas epoxi en el sentido más estricto, es decir, en las que el índice s presenta un valor de > 1,5.

Tales resinas sólidas epoxi se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de Dow o Huntsman o Hexion. Ya anteriormente se citaron resinas líquidas epoxi de la Fórmula (A-I).

- 30 En el caso del diglicidiléter de la Fórmula (VII) se trata preferentemente de una resina líquida epoxi, en especial de un diglicidiléter de bisfenol-A (BADGE), de bisfenol-F, así como de bisfenol-A/F.

- 35 En una forma de realización, como endurecedor para composiciones de resina epoxi son válidas en especial poliaminas, polimercaptanos, poliamidoaminas, aductos de poliamina/poliepóxido aminofuncionales, como los muy bien conocidos a modo de endurecedor por el especialista. En esta forma de realización, la composición representa una composición de resina epoxi de dos componentes, que está constituida por un componente (K1) y un segundo componente (K2). El primer componente (K1) comprende al menos el caucho líquido según la invención, y en caso dado una resina líquida epoxi y/o resina sólida epoxi (A) adicional. El segundo componente (K2) comprende al menos un endurecedor para resinas epoxi. El primer componente (K1) y el segundo componente (K2) se conservan respectivamente en un depósito individual. Solo en el momento de consumo se mezclan los dos componentes entre sí, y los componentes reactivos reaccionan entre sí, y conducen de este modo a una reticulación de la composición.
- 40 Tales composiciones de resina epoxi de dos componentes son endurecibles ya a bajas temperaturas, típicamente entre 0°C y 100°C, en especial a temperatura ambiente. En esta forma de realización, el endurecimiento se efectúa mediante una reacción de adición entre endurecedor y los compuestos que presentan grupos epoxi presentes en la composición. Por consiguiente, en esta forma de realización es especialmente ventajoso que la cantidad de

endurecedor en la composición total se dimensione de modo que los grupos reactivos con epóxido estén en una proporción estequiométrica respecto a los grupos epóxido.

En una forma de realización alternativa, en especial para la composición de un componente, el endurecedor para resinas epoxi representa un endurecedor que se activa mediante temperatura elevada. En esta forma de realización, la composición representa una composición de resina epoxi termoendurecible. En este documento, generalmente se entiende por "temperatura elevada" una temperatura por encima de 100°C, en especial entre 110°C y 200°C. En el caso del endurecedor para resinas epoxi, que se activa mediante temperatura elevada, se trata preferentemente de un endurecedor que se selecciona a partir del grupo constituido por diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados. Además son posibles endurecedores de acción aceleradora, como ureas sustituidas, como por ejemplo 3-cloro-4-metilfenilurea (clorotolurona), o fenildimetilureas, en especial p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona), pero también ureas sustituidas alifáticamente. Además se pueden emplear compuestos de la clase de imidazoles, como 2-isopropilimidazol o 2-hidroxi-N-(2-(2-(2-hidroxifenil)-4,5-dihidroimidazol-1-il)etil)benzamida y complejos de amina.

En el caso del endurecedor activable mediante calor se trata preferentemente de un endurecedor que se selecciona a partir del grupo constituido por diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y sus derivados; ureas sustituidas, en especial 3-cloro-4-metilfenilurea (clorotolurona), o fenildimetilureas, en especial p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurona), o también ureas sustituidas alifáticamente, así como imidazoles y complejos de amina. Como endurecedor es especialmente preferente diciandiamida.

La proporción total de endurecedor para resinas epoxi, que se activa mediante temperatura elevada, asciende ventajosamente a un 0,5 hasta un 12 % en peso, preferentemente a un 1 hasta un 8 % en peso, referido al peso de la composición total.

Es preferente que la composición comprenda además al menos un modificador de tenacidad al impacto (SM) opcional, que es diferente al modificador de tenacidad al impacto terminado en epóxido ya descrito en el caucho líquido según la invención. Los modificadores de tenacidad al impacto (SM) adicionales pueden ser sólidos o líquidos.

En una forma de realización, este modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional es un caucho líquido (SM1), que es un copolímero de acrilonitrilo/butadieno terminado en carboxilo o epóxido, o un derivado del mismo. Tales cauchos líquidos se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo bajo el nombre Hypro® (antes Hycar®) CTBN y CTBNX y ETBN de Emerald Performance Materials LLC. Como derivados son apropiados en especial prepolímeros que presentan grupos epóxido, modificados con elastómero, como los que se distribuyen comercialmente bajo la línea de productos Polydis®, preferentemente de la línea de productos Polydis® 36., de la firma Struktol® (Schill + Seilacher Gruppe, Alemania) o bajo la línea de productos Albipox® (Evonik Hanse GmbH, Alemania). En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto (SM) es un caucho líquido de poliacrilato (SM1), que es completamente miscible con resinas epoxi líquidas, y se disgrega para dar microgotas en el endurecimiento de la matriz de resina epoxi. Tales cauchos líquidos de poliacrilato se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo la denominación 20208-XPA de Rohm y Haas.

Para el especialista es obvio que se pueden emplear mezclas de cauchos líquidos, en especial mezclas de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminadas en carboxilo o epóxido, o derivados de las mismas con prepolímeros de poliuretano terminados en epóxido.

En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional puede ser un modificador de tenacidad al impacto sólido, que es un mineral estratificado orgánico sometido a intercambio iónico. El mineral estratificado sometido a intercambio iónico puede ser un mineral estratificado sometido a intercambio catiónico o sometido a intercambio aniónico. También es posible que la composición contenga simultáneamente un mineral estratificado sometido a intercambio catiónico y un mineral estratificado sometido a intercambio aniónico.

En este caso, el mineral estratificado sometido a intercambio catiónico se obtiene a partir de un mineral estratificado en el que al menos una parte de los cationes se han sustituido por cationes orgánicos. En especial son ejemplos de tales minerales estratificados sometidos a intercambio catiónico aquellos que se mencionan en el documento US 5707439 o en el documento US 6197849. En éstos se describe también el procedimiento para la producción de estos minerales estratificados sometidos a intercambio catiónico. Como mineral estratificado es preferente un silicato estratificado. De modo especialmente preferente, en el caso del mineral estratificado se trata de un filosilicato, como se describen en el documento US 6197849, columna 2, línea 38, a columna 3, línea 5, en especial una bentonita. Se han mostrado apropiados un mineral estratificado como caolinita o una montmorillonita, o una hectorita o una illita.

Al menos una parte de los cationes del mineral estratificado se sustituye por cationes orgánicos. Son ejemplos de tales cationes n-octilamonio, trimetildodecilamonio, dimetildodecilamonio o bis(hidroxietil)octadecilamonio, o derivados similares de aminas, que se pueden obtener a partir de grasas y aceites naturales; o cationes guanidinio o cationes amidinio; o cationes de derivados N-sustituídos de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina; o cationes de 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y 1-azo-bicyclo[2.2.2]octano; o cationes de derivados N-sustituídos de piridina, pirrol, imidazol, oxazol, pirimidina, quinolina, isoquinolina, pirazina, indol, benzimidazol, benzoxazol, tiazol, fenazina y 2,2'-bipiridina. Además son apropiados cationes amidinio cíclicos, en especial aquellos que se dan a conocer en el documento US 6197849 en el columna 3, línea 6, a columna 4, línea 67.

Los minerales estratificados sometidos a intercambio catiónico preferentes son conocidos por el especialista bajo la denominación Organoclay o Nanoclay, y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres de grupo Tixogel® o Nanofil® (Südchemie), Cloisite® (Southern Clay Products) o Nanomer® (Nanocor Inc.) o Garmite® (Rockwood).

El mineral estratificado sometido a intercambio aniónico se obtiene a partir de un mineral estratificado, en el cual al menos una parte de aniones se ha sustituido por aniones orgánicos. Un ejemplo de tal mineral estratificado sometido a intercambio aniónico una hidrotalcita, en la que al menos una parte de los aniones carbonato de las capas intermedias se sustituyeron por aniones orgánicos.

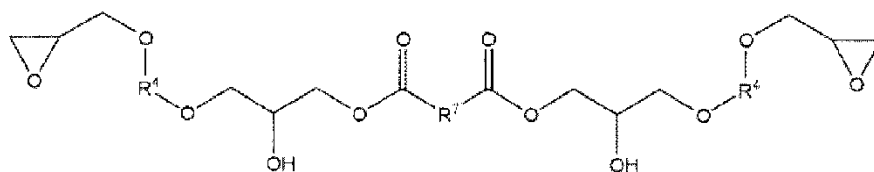
En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional es un modificador de tenacidad al impacto sólido, que es un copolímero en bloques (SM2). El copolímero en bloques (SM2) se obtiene a partir de una polimerización aniónica o radicalaria controlada de metacrilato con al menos otro monómero que presenta un doble enlace olefínico. Como monómero que presenta un doble enlace olefínico son especialmente preferentes aquellos en los que el doble enlace está conjugado directamente con un heteroátomo o con al menos un doble enlace adicional. En especial son apropiados monómeros que se seleccionan a partir del grupo que comprende estireno, butadieno, acrilonitrilo y acetato de vinilo. Son preferentes copolímeros de acrilato-estireno-ácido acrílico (ASA), disponibles, por ejemplo, bajo el nombre GELOY® 1020 de GE Plastics. Son copolímeros en bloques (SM2) especialmente preferentes copolímeros en bloques de metacrilato de metilo, estireno y butadieno. Tales copolímeros en bloques se encuentran disponibles, a modo de ejemplo como copolímeros de tres bloques, bajo la denominación de grupo SBM de Arkema.

En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional es un polímero núcleo-cubierta (SM3). Los polímeros núcleo-cubierta están constituidos por un polímero central elástico y un polímero de cubierta rígido. Los 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 rígido termoplástico. Esta estructura núcleo-cubierta se forma espontáneamente mediante disgregación de un copolímero en bloques, o es predeterminada por el control de polimerización como látex o polimerización en suspensión con subsiguiente injerto. Son polímeros núcleo-cubierta preferentes los denominados polímeros MBS, que se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Clearstrength® de Arkema, Paraloid® de Dow (antes Rohm y Haas) o F-351® de Zeon.

Son especialmente preferentes partículas de polímero núcleo-cubierta que se presentan ya como látex polimérico desecado. Son ejemplos a tal efecto GENIOPERL® M23A de Wacker con núcleo de polisiloxano y cubierta de acrilato, partículas de caucho reticuladas por radiación de la serie NEP, producidas por Eliokem, o Nanoprene® de Lanxess o Paraloid® EXL de Dow. Otros ejemplos comparables de polímeros núcleo-cubierta se ofrecen bajo el nombre Albidur® por Evonik Hanse GmbH, Alemania. Son igualmente apropiados silicatos de escala nanométrica en la matriz epoxi, como se ofrecen bajo el nombre comercial Nonopox de Evonik Hanse GmbH, Alemania.

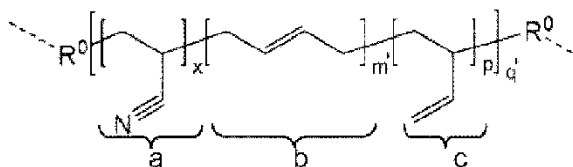
En otra forma de realización, el modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional es un producto de reacción (SM4) de un caucho de nitrilo sólido carboxilado con resina epoxi excedente.

Se ha mostrado que en la composición están presentes ventajosamente uno o varios modificadores de tenacidad al impacto (SM) adicionales. Se ha mostrado especialmente ventajoso que tal modificador de tenacidad al impacto (SM) adicional sea un modificador de tenacidad al impacto que presenta grupos epóxido de la Fórmula (VIII).



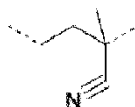
(VIII)

5 En ésta,  $R^7$  es un resto divalente de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo terminado en grupos carboxilo (CTBN) tras eliminación de los grupos carboxilo terminales. El resto  $R^4$  se define y se describe como anteriormente para la Fórmula (VII).  $R^7$  representa en especial un resto que se obtiene mediante eliminación formal de grupos carboxilo de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo terminado en grupos carboxilo CTBN, distribuido comercialmente bajo el nombre Hypro® CTBN de Noveon.  $R^7$  es preferentemente un resto divalente de la Fórmula (VIII').



(VIII')

10 En este caso,  $R^0$  representa un resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, en especial con 5 átomos de C, que está sustituido, en caso dado, con grupos insaturados. En una forma de realización a mencionar especialmente, el sustituyente  $R^0$  representa un resto de la Fórmula (VIII-a).

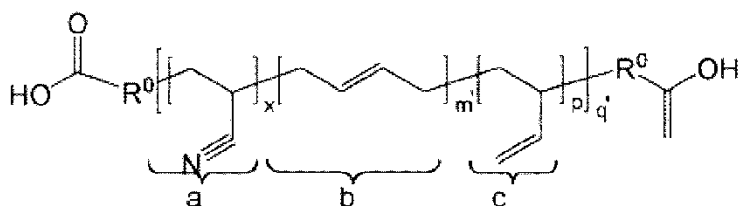


15 (VIII-a)

Además, el índice  $q'$  representa un valor entre 40 y 100, en especial entre 50 y 90. Las denominaciones b y c representan los elementos estructurales que proceden de butadieno, y a representa el elemento estructural que procede de acrilonitrilo. Por su parte, los índices x,  $m'$  y  $p'$  representan valores que describen la proporción del elemento estructural a, b y c respectivamente. El índice x representa valores de 0,05 a 0,3, el índice  $m'$  representa valores de 0,5-0,8, el índice p representa valores de 0,1-0,2, con la condición de que la suma de x,  $m'$  y p sea igual a 1.

20 Para el especialista es comprensible que la estructura mostrada en la fórmula (VIII') se debe entender como representación simplificada. Por consiguiente, los componentes a, b y c pueden estar dispuestos aleatoriamente, de manera alternante o por bloques respectivamente. Por consiguiente, la fórmula (VIII') no representa forzosamente un copolímero de tres bloques.

La producción del modificador de tenacidad al impacto de la fórmula (VIII) se efectúa mediante la reacción de un copolímero de butadieno/acrilonitrilo (CTBN) terminado en grupos carboxilo, en especial de la fórmula (IX), definiéndose los sustituyentes como en la fórmula (VIII), con un diglicidiléter de la fórmula (VII) descrito anteriormente en un exceso estequiométrico de diglicidiléter, es decir, la proporción de grupos glicidiléter respecto a los grupos COOH es mayor o igual a 2.



(IX)

La proporción de modificador o modificadores de tenacidad al impacto (SM) adicionales descritos anteriormente, que es/son diferente/s al modificador de tenacidad al impacto terminado en epoxi en el caucho líquido según la invención, asciende, por ejemplo, a un 0 hasta un 45 % en peso, preferentemente a un 1 hasta un 45 % en peso, en especial a un 3 hasta un 35 % en peso, referido al peso de la composición total.

Naturalmente, la composición puede comprender también otros componentes. Éstos son en especial carga (F), diluyente reactivo (G), como diluyentes reactivos que portan grupos epóxido, catalizadores, estabilizadores, en especial estabilizadores térmicos y/o lumínicos, agentes tixotrópicos, plastificantes, disolventes, cargas minerales u orgánicas, agentes propulsores, colorantes y pigmentos, agentes anticorrosivos, agentes tensioactivos, antiespumantes y agentes adhesivos. Para estos aditivos se pueden emplear todos los conocidos en la técnica en las cantidades habituales.

En el caso de las cargas (F) se trata preferentemente, por ejemplo, de mica, talco, caolín, volastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molturado), dolomita, cuarzo, ácidos silícicos (pirógenos o precipitados), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, bolas huecas de cerámica, bolas huecas de vidrio, bolas huecas orgánicas, bolas de vidrio, pigmentos de color. Como carga (F) se indican tanto las formas revestidas orgánicamente como también no revestidas, disponibles comercialmente y conocidas por el especialista.

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

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

- glicidiléteres de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-alcoholes monofuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, en especial seleccionados a partir del grupo constituido por butanoldiglicidiléter, hexanoldiglicidiléter, 2-etilhexanoldiglicidiléter, alilglicidiléter, tetrahidrofurfuril- y furfurglicidiléter, trimetoxisililglicidiléter.
- Glicidiléteres de C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alcoholes difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, en especial seleccionados a partir del grupo constituido por etilenglicol-, butanodiol-, hexanodiol-, octanodiolglicidiléter, ciclohexanodimetanoldiglicidiléter y neopentilglicoldiglicidiléter.
- Glicidiléteres de alcoholes tri- o polifuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como aceite de ricino epoxidado, trimetilolpropano epoxidado, pentaeritritol epoxidado o poliglicidiléter de polioles alifáticos, como sorbitol, glicerina o trimetilolpropano.
- Glicidiléteres de compuestos de fenol y anilina, en especial seleccionados a partir del grupo constituido por fenilglicidiléter, cresilglicidiléter, p-terc-butyl-fenilglicidiléter, nonilfenolglicidiléter, 3-n-pentadecenilglicidiléter (de aceite de cáscaras de anacardo), N,N-diglicidilánilina y triglicidilo de p-aminofenol.
- Aminas epoxidadas, como N,N-diglicidilciclohexilamina.
- Ácidos mono- o dicarboxílicos epoxidados, en especial seleccionados a partir del grupo constituido por neodecanoato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, benzoato de glicidilo, ftalato, tetra- y hexahidroftalato de diglicidilo y diglicidilésteres de ácidos grasos dímeros, así como tereftalato y trimelitato de glicidilo.
- Polieterpolioles epoxidados di- o trifuncionales, de peso molecular reducido a elevado, en especial polietilenglicoldiglicidiléter o polipropilenglicoldiglicidiléter.

Son especialmente preferentes hexanoldiglicidiléter, cresilglicidiléter, p-terc-butylfenilglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter y polietilenglicoldiglicidiléter.

La proporción total de diluyente reactivo (G) asciende ventajosamente a un 0,1 hasta un 20 % en peso, preferentemente a un 1 hasta un 8 % en peso, referido al peso de la composición total.



Como plastificante son apropiados, por ejemplo, fenolalquilsulfonato o N-butilamida de ácido bencenosulfónico, que se encuentran disponibles como Mesamoll®, o bien Dellatol BBS de Bayer. Como estabilizadores son apropiados, por ejemplo, fenoles sustituidos en caso dado, como butilhidroxitolueno (BHT) o Wingstay® T (Elikem), aminas con impedimento estérico o compuestos de N-oxilo, como TEMPO (Evonik).

- 5 En una forma de realización especial, la composición contiene además al menos un agente propulsor físico o químico, en especial en una cantidad de un 0,1 a un 3 % en peso, referido al peso de la composición. Son agentes propulsores preferentes agentes propulsores químicos que liberan un gas en el calentamiento, en especial a una temperatura de 100 a 200°C. Se puede tratar de agentes propulsores exotérmicos, como por ejemplo compuestos azoicos, derivados de hidrazina, semicarbácidas o tetrazoles. Son preferentes azodicarbonamida y oxi-bis(benceno-sulfonilhidrazida), que liberan energía en la descomposición. Además, también son apropiados agentes propulsores endotérmicos, como por ejemplo mezclas de bicarbonato sódico/ácido cítrico. Tales agentes propulsores químicos se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Celogen® de la firma Chemtura. Son igualmente apropiados agentes propulsores físicos, que se distribuyen bajo el nombre comercial Expancel® de la firma Akzo Nobel. Son especialmente preferentes Expancel® y Celogen®.
- 10
- 15 A modo de ejemplo cítense composiciones preferentes y proporciones de las mismas para pegamentos de resina epoxi de 1 componente y 2 componentes con el caucho líquido según la invención, que contiene el modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido. Los datos porcentuales se refieren al peso.

Pegamentos de 1 componente:

- 20 A) 0 - 60 % de resinas epoxi básicas (resina líquida, resina sólida, novolacas epoxidadas, etc.)
- B) 20 - 80 %, preferentemente 30-60 % de polímero de PU terminado en epóxido según la invención en mezcla con resinas líquidas (BADGE etc.)
- C) 0 - 40 %, preferentemente 10-25 % de polímero de PU bloqueado
- D) 0 - 30 %, preferentemente 5-20 % de derivado de CTBN (aductos Hycar, por ejemplo con BADGE)
- 25 E) 0 - 15 %, preferentemente 2.5-7,5 % de diluyente reactivo (por ejemplo hexanodioldiglicidiléter)
- F) 0 - 25 % de otros flexibilizadores no reactivos, partículas de caucho (SM2), pasta núcleo-cubierta de escala nanométrica (SM3) o también pasta HAT (aducto MDI y monobutilamina, véase el documento EP 1152019)
- G) 2 - 10 %, preferentemente 3-4,5 % de endurecedor y catalizadores
- H) 10- 40 %, preferentemente 15-25 % de cargas orgánicas o minerales
- 30 I) Aditivos y sustancias auxiliares (por ejemplo agentes fluidificantes, pigmentos, agentes adhesivos)

Pegamentos de 2 componentes:

Componente A:

- A) 5 - 80 %, preferentemente 30-60 % de polímero mixto/parcialmente bloqueado en mezcla con resinas líquidas (BADGE etc.)
- 35 B) 0 - 50 % de resina líquida (BADGE etc.)
- C) 0 - 20 % de resina sólida
- D) 0- 10 % de diluyente reactivo (por ejemplo hexanodioldiglicidiléter)
- E) 0 - 25 % de derivado de CTBN (por ejemplo con BADGE)

## ES 2 717 914 T3

F) 0 - 25 % de otros flexibilizadores no reactivos, partículas de caucho (SM2), pasta núcleo-cubierta de escala nanométrica (SM3), o también pasta de HAT (aducto de MDI y monobutilamina, EP 1152019)

G) 0 - 50 % de cargas orgánicas o minerales

H) Aditivos y sustancias auxiliares (por ejemplo agentes fluidificantes, pigmentos, agentes adhesivos)

5 Componente B:

A) 0 - 60 % de poliaminas alifáticas, cicloalifáticas (y/o aductos epoxi de las mismas)

B) 0 - 60 % de polioxialquilenaminas

C) 0 - 60 % de poliamidas/imidazolininas (y/o aductos epoxi de las mismas)

D) 0 - 60 % de amidoaminas (y/o aductos epoxi de las mismas)

10 E) 0 - 60 % de polioxialquilenpoliamidas (y/o aductos epoxi de las mismas)

F) 0 - 60 % de bases de Mannich o fenalcaminas (y/o aductos epoxi de las mismas)

G) 0 - 10 % de aminas terciarias

H) 0 - 50 % de cargas orgánicas o minerales

I) Aditivos y sustancias auxiliares (por ejemplo agentes fluidificantes, pigmentos, agentes adhesivos)

15 Son poliaminas preferentes para el endurecedor (componente B) polieteraminas, como 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diaminas, aductos como 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, y polioxialquilenaminas (por ejemplo Jeffamin® D400). Fenalcaminas, como Aradur® 3460, aminas puramente alifáticas, o estructuras de poliéter alifáticas mixtas, como en Jeffamin RFD270.

20 En el caso de la composición de resina epoxi de dos componentes, tras el mezclado del primer componente (K1) y del segundo componente (K2) se efectúa una reacción, que conduce al endurecimiento de la composición. En otra forma de realización, esto es, la composición de resina epoxi de un componente termoendurecible, el endurecimiento se efectúa mediante calentamiento de la composición a una temperatura que se sitúa por encima de la activación térmica del endurecedor activable térmicamente. Esta temperatura de endurecimiento es preferentemente una temperatura en el intervalo de 100°C a 220 °C, preferentemente 120 a 200 °C.

25 La composición es apropiada de manera óptima como pegamento, y se emplea preferentemente para el pegado de al menos dos sustratos. Los pegamentos son apropiados en especial para automóviles o módulos acoplables o integrables para vehículos. Además, las composiciones según la invención son también apropiadas para otros campos de aplicación. Se deben mencionar especialmente aplicaciones análogas en construcción de medios de transporte, como barcos, camiones, autobuses o vehículos sobre raíles, en la construcción de bienes de consumo, como por ejemplo lavadoras, pero también en el sector de construcción, a modo de ejemplo como pegamentos estructurales rigidizadores. Además de pegamentos, con una composición según la invención también se pueden realizar masas de sellado o revestimientos.

35 En el caso de los materiales a pegar o a revestir se trata preferentemente de metales y materiales sintéticos, como ABS, poliamida, polifeniléneter, materiales compuestos, como SMC, poliésteres insaturados GFK, materiales compuestos de epóxido o acrilato. Es preferente la aplicación en la que al menos un material es un metal. Se considera un empleo especialmente preferente el pegado de metales iguales o diferentes, en especial en la construcción gruesa en la industria automovilística. Los metales preferentes son sobre todo acero, en especial acero galvanizado por vía electrolítica, galvanizado en caliente, aceitado, acero revestido con Bonazink, y adicionalmente acero fosfatado, así como aluminio, en especial en las variantes presentes típicamente en la construcción de automóviles.

40

**Ejemplos**

A continuación se indican algunos ejemplos que ilustrarán adicionalmente la invención, pero sin limitar el alcance de la invención de ningún modo. En tanto no se indique lo contrario, todas las proporciones y todos los porcentajes se refieren al peso.

5 Tabla 1

Materias primas empleadas	Descripción	Proveedor
PolyTHF® 2000	Poliol (polibutilenglicol difuncional con un peso molecular de 2000 g/mol)	BASF
Poly BD® R45V	Poliol, polibutadieno terminado en hidroxilo con un peso molecular de 2800 g/mol	Cray Valley
Ionol® CP(=BHT)	Estabilizador	Evonik
Diisocianato de isoforona (=IPDI)	Isocianato	Evonik
Epikote® 828LVEL	Resina epoxi de bisfenol-A estándar	Hexion
D.E.R. ® 331	Resina epoxi de bisfenol-A estándar	Dow
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	Catalizador	Thorson
Anhídrido de ácido 4-metilftálico 95 %	Capturador de glicol	Sigma-Aldrich, Art Nr. 348317

**Ejemplo de producción 1: prepolímero 1 terminado en NCO**

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

**Ejemplo de producción 2: prepolímero 2 terminado en NCO**

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

**Ejemplo 1**

20 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 1 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 1. A tal efecto se añadieron 428,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 1,071 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (0,25 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar 2 horas en vacío a 110°C.

**Ejemplo 2**

25 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 1 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 1. A tal efecto se añadieron 428,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 2,142 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (0,5 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar 2 horas en vacío a 110°C.

30

**Ejemplo 3**

5 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 1 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 1. A tal efecto se añadieron 428,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 3,214 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (0,75 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,110 g de DBTL y se hizo reaccionar 2 horas en vacío a 110°C.

#### Ejemplo 4

10 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 1 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 1. A tal efecto se añadieron 428,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 6,428 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (1,5 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,111 g de DBTL y se hizo reaccionar 2 horas en vacío a 110°C.

#### Ejemplo 5

15 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 2 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 2. A tal efecto se añadieron 513,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 15,407 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (3,0 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,130 g de DBTL y se hizo reaccionar 3 horas en vacío a 110°C.

#### Ejemplo 6

20 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 2 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 2. A tal efecto se añadieron 513,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. A continuación se añadieron 26,678 g de anhídrido de ácido 4-metilftálico (5,0 % en peso referido a resina epoxi) y después se mezcló brevemente. Se combinó la mezcla con 0,132 g de DBTL y se hizo reaccionar 3 horas en vacío a 110°C.

#### Ejemplo comparativo 1

25 Se secó Epikote® 828LVEL 2 horas a 90°C bajo vacío. Se dispusieron en un recipiente 120 g de prepolímero 1 terminado en NCO producido en el Ejemplo de producción 1. A tal efecto se añadieron 428,565 g de Epikote® 828LVEL desecado. Se mezcló brevemente y se combinó la mezcla con 0,110 g de DBTL, y se hizo reaccionar 2 horas en vacío a 110°C.

30 En la Tabla 2 se reúnen los resultados para los Ejemplos 1 a 6 y el Ejemplo comparativo 1. Como es evidente, el producto no era obtenible en forma no gelificada sin adición de anhídrido. También resulta evidente la clara reducción de la viscosidad en las mezclas de reacción a las que se añadió anhídrido. Por consiguiente, el anhídrido garantiza una producción segura en el proceso. En el intervalo de un 0,5 a un 1,5 % de anhídrido se obtuvo un endurecedor elaborable como líquido incluso tras cierto tiempo de almacenaje. En el caso de cantidades más elevadas de anhídrido, debido a la lenta reacción el producto forma una película a través de reacciones de reticulación de isocianato con la humedad del aire. Si bien se presenta seguridad en el proceso, la estabilidad a largo plazo es limitada.

Tabla 2

	Adición de MPA (% en peso)	NCO (3h)	NCO (1d)	Viscosidad (1d) 25/50°C [Pa*s]	EEW [g/mol] (1d)	Aspecto (1d)	Aspecto (7d, 60°C)
Ej. comp. 1	-	gelificado	gelificado	268/56	233,97	gelificado	gelificado
Ej. 1	0,25	0,17	0,15	139/25	248,14	gelificado	gelificado
Ej. 2	0,50	0,31	0,27	54/6	254,45	líquido	Película
Ej. 3	0,75	0,35	0,29	51/5	242,72	líquido	Película
Ej. 4	1,50	0,42	0,31	51/5	236,41	líquido	Película
Ej. 5	3,00	1,02	0,48	71/13	no	Película	Película

## ES 2 717 914 T3

	Adición de MPA (% en peso)	NCO (3h)	NCO (1d)	Viscosidad 25/50°C [Pa*s] (1d)	EEW [g/mol] (1d)	Aspecto (1d)	Aspecto (7d, 60°C)
					homogéneo	gruesa	gruesa
Ej. 6	5,00 %	0,78	0,25	287/50	no homogéneo	Película gruesa	Película gruesa

### Ejemplos 7 a 10 y Ejemplo comparativo 2

5 Análogamente a los Ejemplos 1 a 6 y al Ejemplo comparativo 1, en los Ejemplos 7 a 10 y en el Ejemplo comparativo 2 se bloqueó un prepolímero terminado en isocianato con un compuesto epoxi en presencia de MPA, empleándose D.E.R.® 331 en lugar de Epikote® 828LVEL como compuesto epoxi. En la tabla 3 se reúnen los resultados para los Ejemplos 7 a 10 y el Ejemplo comparativo 2.

Tabla 3

	Adición de MPA (Ge w.-%)	NCO (3h)	NCO (1d)	Viscosidad 25/50°C [Pa*s] (1d)	EEW [g/mol] (1d)	Aspecto (1d)	Aspecto (7d, 60°C)
Ej. comp. 2	-	gelificado	gelificado	440/85	273,15	gelificado	gelificado
Ej. 7	0,25 %	0,12 %	0,08 %	151/27	272,48	gelificado	gelificado
Ej. 8	0,50 %	0,29 %	0,23 %	137/16	280,90	líquido	gelificado
Ej. 9	0,75 %	0,26 %	0,21 %	137/16	262,47	líquido	Formación de película
Ej. 10	1,50 %	0,31 %	0,30 %	99/12	291,55	líquido	Película gruesa - gelificado

### Ejemplos 11 a 16

10 Se mezclaron 150 g de prepolímero terminado en isocianato, producido a partir de un 60 % en peso de PolyTHF, 40 % en peso de Poly bd R45V, IPDI (0,75 equivalentes) y DBTL, con 1 equivalente de Epikote 828LVEL desecado. A tal efecto se añadieron 8,11 mmoles de anhídrido, se mezcló la carga y después se hizo reaccionar bajo adición de catalizador bajo vacío a 110°C. Como anhídridos aromáticos se seleccionaron anhídrido de ácido metilftálico (Ejemplo 11) y anhídrido de ácido ftálico (Ejemplo 12), como anhídridos cicloalifáticos se seleccionaron anhídrido de ácido metilhexahidrofrálico (Ejemplo 13), anhídrido de ácido metilnorboren-2,3-dicarboxílico (Ejemplo 14), como derivado de ácido succínico con sustituyentes alifáticos anhídrido dodecenilsuccínico (Ejemplo 15) y como anhídrido difuncional anhídrido de ácido piromelítico (Ejemplo 16). Los resultados se indican en la Tabla 4.

15 Con todos los anhídridos seleccionados se pudo garantizar una producción segura en el proceso de modificador de tenacidad al impacto bloqueado con resina epoxi. En ningún caso se produjo gelificación durante la producción del modificador de tenacidad al impacto.

20 Valoración visual del grado de gelificación

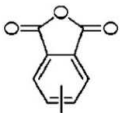
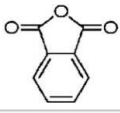
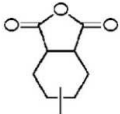
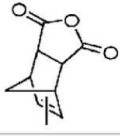
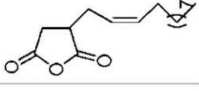
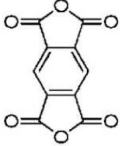
25 La tendencia al desgarro de una muestra de material de la respectiva carga se utilizó para valorar el grado de gelificación de las cargas individuales. A tal efecto se sumergió en la carga una espátula de madera, y se extrajo a mano con velocidad normal hasta que se produjo el desgarro del hilo gomoso formado. Las muestras completamente gelificadas eran más duras y mostraban un desgarro de hilo más rápido que las cargas elásticas, gelificadas de manera incompleta.

Determinación del contenido en isocianato:

30 El contenido en isocianato se determinó en % en peso por medio de una retrotitración con di-n-butilamina empleada en exceso y ácido clorhídrico 0,1 M. Todas las determinaciones se llevaron a cabo de modo semimanual en un titrador Mettler-Toledo de tipo T70 con determinación de punto final potenciométrica automática. A tal efecto se disolvieron respectivamente 600-800 mg de muestra a determinar, bajo calentamiento, en una mezcla de 10 ml de isopropanol y 40 ml de xileno, y a continuación se hicieron reaccionar los mismos con una disolución de dibutilamina

en xileno. Se titró la di-n-butilamina excedente con ácido clorhídrico 0,1 M, y a partir de esto se calculó el contenido en isocianato.

Tabla 3

Ejemplo	11	12	13	14	15	16
Anhidrido empleado	Anhidrido de ácido metilftálico	Anhidrido de ácido ftálico	Anhidrido de ácido methylhexahidroftálico	Anhidrido de metilnorbornen-2,3-dicarboxílico	Anhidrido de ácido dodecenilsuccínico	Anhidrido de ácido piromelítico
Estructura anhidrido						
NCO (2h)	0,45 %	0,49 %	0,45 %	0,57 %	0,49	0,67 %
NCO (3h)	0,30 %	0,34 %	0,26 %	0,42 %	0,31 %	0,55 %
NCO (1d)	0,16 %	0,20 %	0,14 %	0,17 %	0,15 %	0,32 %
Viscosidad 25/50 [Pa*s]	1d 1400/354	857/227	1380/383	1450/379	1370/396	841/247
Tendencia a la gelificación 60°C	1w blanda, desgarro lento	goma blanda, desgarro rápido	goma blanda, desgarro rápido	goma blanda, desgarro lento	goma blanda, desgarro lento	goma dura

Determinación de la viscosidad:

## ES 2 717 914 T3

Las medidas de viscosidad se efectuaron en un reómetro de tipo MCR 101 del fabricante Anton Paar mediante rotación bajo empleo de una geometría placa-placa con los siguientes parámetros: rotación 50 s<sup>-1</sup>, ranura de 0,2 mm, distancia placa-placa 25 mm.

Producción ejemplar de un pegamento de 2 componentes a base de un caucho líquido reactivo

- 5 El siguiente ejemplo explicará adicionalmente el empleo de un caucho líquido reactivo como modificador de tenacidad al impacto, pero no limitará el alcance de la extensión de ningún modo. Las materias primas empleadas a tal efecto se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Materias primas empleadas	Proveedor
D.E.R.® 331	Dow
Araldite® DY 91158	Huntsman
Omyacarb® 5GU	Omya
Aerosil® R202	Evonik
Pasta de pigmento de resina epoxi azul	Lehmann
Ancamine® 1922A	Air Products
Ancamine® K54	Air Products

- 10 Para la producción del componente A se agitaron 163,2 g de caucho líquido reactivo del Ejemplo 9 con 109,8 g de resina epoxi D.E.R.® 331, 6,0 g del agente adhesivo Araldite® DY91158, 0,6 g de pasta de pigmento de resina epoxi azul, 9,0 g de Omyacarb® 5GU y 12 g de Aerosil® R202 en un mezclador planetario a 60°C bajo vacío para dar una pasta homogénea. El componente B líquido se produjo a temperatura ambiente mediante mezclado de 285 g de Ancamine® 1922A y 15 g de Ancamine® K 54 en un mezclador planetario.
- 15 A partir de ambos componentes se obtuvieron 40,0 g de pegamento acabado mediante mezclado de dos minutos de 32,37 g de componente A y 7,67 g de componente B en un Speedmixer® de la firma Hauschild de tipo 600DAV FVZ a 2350 U/min. En este caso, como en la Tabla 5, la proporción de mezcla de 4,22 (componente A) respecto a 1 (componente B) se produjo mediante el equivalente 1 : 1 seleccionado de masa equivalente de NH respecto a masa equivalente de epóxido.

20 Tabla 5

Componente A	Proporción [ %]
D,E,R,® 331	36,59
Caucho líquido Ejemplo 9	54,41
Araldite® DY 91158	2,00
Omyacarb® 5GU	3,00
Aerosil® R202	4,00
Pasta de pigmento azul	0,20
Masa equivalente de epóxido	245,30
Componente B	Proporción [ %]
Ancamine® 1922A	95,00
Ancamine® K54	5,00
Masa equivalente de NH	58,20

- 25 Inmediatamente tras el mezclado de la formulación de pegamento se produjo el cuerpo de ensayo para la determinación de la resistencia a la tracción, la resistencia al cizallamiento por tracción, así como del trabajo de descortezado por impacto, como se describe en los siguientes métodos de ensayo. Tras endurecimiento de los cuerpos de ensayo tras los tres regímenes de endurecimiento 4 h temperatura ambiente + 30 min 60°C, 1 d temperatura ambiente, 7 d temperatura ambiente, en este caso se determinaron los valores indicados en la Tabla 6.

Tabla 6

Endurecimiento		
4h RT+ 30 min 60°C	ZF [MPa]	26,34
	BE <sup>1</sup> RT [MPa]	14,63
1d RT	ZSF [MPa]	25,41
	BE <sup>1</sup> RT [J]	14,46
7d RT	ZF [MPa]	22,1
	ZSF [MPa]	27,88
	BE <sup>1</sup> RT [J]	14,15
	BE <sup>1</sup> °C [J]	14,51
	BE <sup>1</sup> -30°C [J]	4,14

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

- 5 Los cuerpos de ensayo se prepararon a partir de la composición de pegamento de los ejemplos descrita y con acero H380 galvanizado electrolíticamente (EloZn) con las dimensiones 100 x 25 x 0,8 mm. En este caso, la superficie de pegado ascendía a 25 x 10 mm, con un grosor de capa de 0,3 mm. La velocidad de tracción ascendía a 10 mm/min.

Trabajo de descortezado por impacto (ISO 11343)

- 10 Los cuerpos de ensayo se prepararon a partir de la composición de pegamento de los ejemplos descrita y con acero DC04 galvanizado electrolíticamente (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. La medida del trabajo de descortezado por impacto se efectuó respectivamente a las temperaturas indicadas como determinación triple. La velocidad de impacto ascendía a 2 m/s. Como energía de rotura (BE) en Julios se indica el área bajo la curva de medida (de un 25 % a un 90 %, según la norma ISO 11343).

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

Se prensó una muestra de pegamento entre dos papeles de teflón a un grosor de capa de 2 mm. Tras endurecimiento se eliminaron los papeles de teflón y se perforó el cuerpo de ensayo según estado de la norma DIN. Los cuerpos de ensayo se midieron bajo clima normalizado con una velocidad de tracción de 2 mm/min. La resistencia a la tracción se determinó según la norma DIN EN ISO 527.

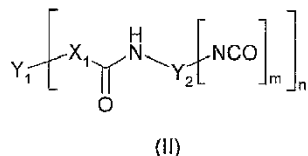
20



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un caucho líquido que contiene un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epóxido, que comprende la reacción de un prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II)

5



donde X<sub>1</sub> es = O, S o NH;

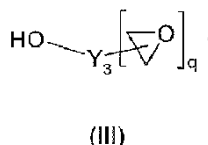
Y<sub>1</sub> representa un resto n-valente de un polímero reactivo tras la eliminación de grupos amino, tiol o hidroxilo terminales;

10 Y<sub>2</sub> representa un resto divalente de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos tras eliminación de los grupos isocianato, o un resto trivalente de trímeros o biurets de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos tras eliminación de los grupos isocianato;

m es = 1 o 2; y

n es = 2, 3 o 4; preferentemente 2 o 3,

15 con al menos una resina epoxi, que comprende un compuesto epoxi primario o secundario que contiene grupos hidroxilo de la Fórmula (III)



donde Y<sub>3</sub> representa un resto de un epóxido primario o secundario que contiene grupos hidroxilo, alifático, cicloalifático o aralifático, tras la eliminación de grupos epóxido y del grupo hidroxilo primario o secundario; y

20 q es = 1, 2 o 3;

en presencia de al menos un compuesto seleccionado a partir de anhídridos, cetonas y aldehídos como capturador de glicol, mezclándose el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II), la resina epoxi y el capturador de glicol, o haciéndose reaccionar la resina epoxi con el capturador de glicol, antes de mezclar éste con el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II).

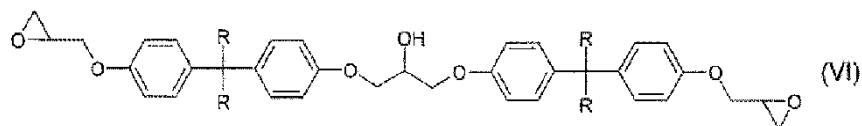
25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II) es obtenible mediante reacción de un prepolímero que porta grupos X<sub>1</sub>H seleccionado a partir de polieterpolioles, polibutadienpolioles, poliesterpolioles, polioles de policarbonato, poliéteres terminados en NH y mezclas de los mismos con uno o varios poliisocianatos.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la resina epoxi es o comprende un producto de reacción de al menos un epoxido y al menos un diol, triol o poliol de valencia más elevada, o un producto de reacción de una resina epoxi y al menos un monofenol.

4.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la resina epoxi se selecciona a partir de un producto de diglicidiléter de bisfenol A, un producto de diglicidiléter de bisfenol F o un producto de diglicidiléter de bisfenol A/F.

5.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto epoxi de la fórmula (III) se selecciona a partir de diglicidiléter de trimetilolpropano, diglicidiléter de butanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, dímero de diglicidiléter de bisfenol A, dímero de diglicidiléter de bisfenol F, dímero de diglicidiléter de bisfenol A/F, o mezclas de los mismos.

5 6.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la resina epoxi comprende como compuesto hidroxiepoxi de la Fórmula (III) un compuesto de la Fórmula (VI)



10 donde R, independientemente entre sí, es H o metilo.

7.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el capturador de glicol es un anhídrido.

15 8.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el anhídrido se selecciona a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico, siendo preferentes ácido succínico, derivados de ácido succínico, ácido ftálico y derivados de ácido ftálico.

9.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II) se bloquean parcial o completamente mediante reacción con el compuesto epoxi (III).

20 10.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la cantidad empleada de capturador de glicol, preferentemente anhídrido, se sitúa en el intervalo de un 0,25 a un 3,00 % en peso, referido a la cantidad de resina epoxi.

11.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II) es obtenible mediante reacción de un prepolímero que porta grupos  $X_1H$ , de uno o varios poliisocianatos y al menos un polifenol.

25 12.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el prepolímero terminado en isocianato de la Fórmula (II) es obtenible mediante reacción de al menos dos polioles con uno o varios poliisocianatos, empleándose como polioles al menos un polieterpoliol y al menos un caucho terminado en OH, y situándose la proporción ponderal de polieterpoliol respecto a caucho terminado en OH preferentemente en el intervalo de 7:3 a 2:8.

30 13.- Caucho líquido que contiene un modificador de tenacidad al impacto terminado en grupos epoxi, obtenible conforme a un procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 12.

14.- Empleo de un caucho líquido según la reivindicación 13 en una composición de resina epoxi de un componente o de dos componentes, preferentemente en un pegamento de resina epoxi de un componente o de dos componentes, para el aumento de la tenacidad al impacto de la matriz de resina epoxi endurecida.

35 15.- Composición de resina epoxi de 1 componente o de 2 componentes, que comprende al menos un caucho líquido según la reivindicación 13.

16.- Composición de resina epoxi de 1 componente o de 2 componentes según la reivindicación 15, que comprende

a) al menos una resina epoxi (A); y

b) el caucho líquido.

17.- Composición de resina epoxi de 1 componente o de 2 componentes según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que es un pegamento de resina epoxi de 1 componente o de 2 componentes.