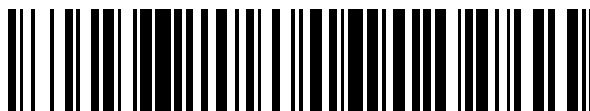


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 171**

51 Int. Cl.:

B62D 29/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2007 PCT/EP2007/064464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2008 WO08077944**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2007 E 07858075 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **01.04.2020 EP 2117909**

54 Título: **Sistema de refuerzo para el refuerzo de un espacio hueco de un elemento de construcción**

30 Prioridad:

22.12.2006 EP 06127083

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
10.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLANK, NORMAN;
FINTER, JÜRGEN y
BELPAIRE, VINCENT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Sistema de refuerzo para el refuerzo de un espacio hueco de un elemento de construcción

Campo técnico

- 5 La invención parte igualmente de un procedimiento para el refuerzo de una cavidad de un elemento de construcción según el concepto genérico de la reivindicación de procedimiento independiente.

Estado de la técnica

- 10 Los elementos de construcción presentan frecuentemente cavidades, en especial para posibilitar construcciones ligeras. No obstante, estas cavidades ocasionan los más diversos problemas. Según tipo de cavidad, ésta se debe hermetizar para impedir la penetración de humedad y suciedades, que pueden conducir a la corrosión de elementos de construcción. Frecuentemente, también es deseable reforzar las cavidades y, por lo tanto, el elemento de construcción, pero mantener el peso ligero. Frecuentemente, también es necesario estabilizar las cavidades y, por lo tanto, los elementos de construcción, para reducir ruidos que, de lo contrario, se transmitirían a lo largo de la cavidad o a través de la misma. Muchas de estas cavidades presentan una forma irregular o una medida ajustada, por lo cual se dificulta hermetizarlas, reforzarlas y aislarlas correctamente.
- 15 En especial para mejorar el comportamiento mecánico de estructuras de automóvil, a continuación llamadas también carrocerías, como por ejemplo la resistencia a choques, la rigidez, una amortiguación de vibración mejorada, etc, es conocido incorporar estructuras de refuerzo locales en la estructura del automóvil. Estas estructuras de refuerzo locales están constituidas, a modo de ejemplo, por metal, como aluminio o acero, material sintético, espumas estructurales o combinaciones de estos materiales. Estas estructuras de refuerzo se posicionan en la estructura del automóvil, y se unen a la misma. Estructuras de refuerzo metálicas se pueden unir a la estructura del automóvil, por ejemplo, mediante soldadura, pero esto no es siempre posible, no siempre posibilita un buen refuerzo. Tampoco la unión por medio de una espuma estructural proporciona siempre los resultados deseados. Esto se debe por una parte a que la capa de espuma estructural es relativamente gruesa, y por otra parte a las propiedades mecánicas moderadas de estas espumas estructurales, en especial debido a la resistencia al cizallamiento, la adherencia y el comportamiento insuficiente a temperaturas elevadas. Tales estructuras de refuerzo citadas anteriormente son conocidas, a modo de ejemplo, por el documento genérico DE 101 48 770 A y el documento DE 199 04 630 A.
- 20
- 25

Descripción de la invención

- 30 La invención toma como base la tarea de evitar los inconvenientes del estado de la técnica en un sistema de refuerzo del tipo citado inicialmente y poner a disposición un sistema de refuerzo mejorado. Según la invención, esto se consigue mediante las características de la primera reivindicación.

Por lo tanto, el núcleo de la invención consiste en que el elemento soporte presente canales, en que en la cavidad entre el elemento soporte y el elemento de construcción esté dispuesto un pegamento, y en que el pegamento se pueda introducir en la cavidad entre el elemento soporte y el elemento de construcción por medio de los canales.

- 35 Las ventajas de la invención se deben ver, entre otras cosas, en que el pegamento inyectado posteriormente se puede adaptar a voluntad a las condiciones deseadas en el proceso de producción del elemento de construcción. Por lo tanto, tal sistema de refuerzo presenta propiedades mucho mejores que sistemas precedentes con materiales espumables. A modo de ejemplo, las propiedades mecánicas deseadas se pueden elegir selectivamente, lo que es posible en materiales espumables solo bajo ciertas circunstancias. También las propiedades a temperaturas elevadas son ajustables mucho mejor con un pegamento inyectado posteriormente. Además no existen problemas de envejecimiento, pérdida de propiedades en el transporte, almacenaje o en la incorporación. Además, el sistema mostrado en este caso es extraordinariamente apropiado para soluciones de reparación, que presentan adicionalmente las mismas propiedades que las piezas incorporadas originalmente. Además, en una pieza soporte existente, también se puede introducir aún pegamento posteriormente, de modo que las piezas que no están sujetas correctamente de manera eventual, se pueden fijar de nuevo.
- 40

- 45 De las reivindicaciones subordinadas resultan otros acondicionamientos ventajosos de la invención.

Breve descripción del dibujo

A continuación se explican más detalladamente ejemplos de realización de la invención por medio de los dibujos. Elementos iguales o equivalentes están provistos de los mismos signos de referencia en las diferentes figuras. El sentido de circulación de los medios está indicado con flechas.

5 Muestran:

la Fig. 1: una sección transversal a través de un elemento de refuerzo según el estado de la técnica;

la Fig. 2A: una sección transversal a través de un elemento de refuerzo producido según la invención;

la Fig. 2B: una sección transversal a través de otro elemento de refuerzo producido según la invención;

la Fig. 2C: una sección transversal a través de otro elemento de refuerzo producido según la invención;

10 la Fig. 3A: una vista superior de un elemento de refuerzo producido según la invención;

la Fig. 3B: una vista superior del elemento de refuerzo de la Fig. 3A producido según la invención con representación de los canales internos;

la Fig. 4: una vista superior de otro elemento de refuerzo producido según la invención;

la Fig. 5: una representación esquemática del proceso de llenado de pegamento.

15 Se muestran solo los elementos esenciales para la comprensión inmediata de la invención.

Vía para la realización de la invención

En la Fig. 1 se representa un elemento de refuerzo conocido 20. Este está dispuesto en una cavidad de una carrocería 21 de un automóvil, en este caso se trata de una columna de la carrocería. Se sobrentiende que tal elemento de refuerzo se puede disponer en cualquier cavidad de la carrocería. El elemento de refuerzo 20 comprende una pieza soporte 22 y una pieza 23 constituida por un material espumable. Tales materiales espumables forman espuma preferentemente bajo influencia de calor. Un material espumable térmicamente preferente se distribuye, por ejemplo, bajo la marca registrada SikaBaffle® 240, o 250 o 255, y se describe en los documentos US 5,266,133 y 5,373,027, cuya manifestación está incluida en este caso. Alternativamente, el material que se expande térmicamente puede tener también propiedades de refuerzo, tal material se distribuye, por ejemplo, bajo la marca registrada SikaReinforcer® 941, y se describe en la patente US 6,387,470, cuya manifestación se incluye en este caso. Naturalmente, también se pueden emplear otros materiales espumables, éstos se pueden activar mediante fuentes de calor externas o fuentes de calor internas, por ejemplo mediante una reacción exotérmica. El elemento de refuerzo 20 se fija a la cavidad de la carrocería, habitualmente por medio de un elemento de sujeción, pero también se puede fijar de otro modo. La pieza soporte 22 está constituida habitualmente por poliamida, pero también se puede producir a partir de otros materiales o componentes de material, en especial también a partir de metal.

El material espumable presenta un grosor 24 y una distancia 25 con la carrocería en estado no espumado. Esta distancia 25 es necesaria para poder recubrir la carrocería en el baño de inmersión, y para tener una tolerancia suficiente para la incorporación de la pieza de refuerzo 20. Tras el espumado, el material espumado rellena la cavidad total, y tiene entonces un grosor 26, que corresponde al grosor 24 del material no espumado más la distancia 25 a la carrocería, el grosor 26 asciende habitualmente a unos 6 a 10 mm. este grosor 26 relativamente grande y la estructura de espuma producen los inconvenientes de sistemas empleados hasta la fecha.

En las figuras 2A, 2B y 2C se representan ahora elementos de refuerzo 1 producidos según la invención. Cada elemento de refuerzo 1 comprende una pieza soporte 2. La distancia 3 entre pieza soporte 2 y carrocería 21 es mucho más reducida en este caso en comparación con la distancia 26 de la figura 1. La distancia 3 se puede reducir en este caso a la distancia que es necesaria para poder revestir la carrocería en el baño de inmersión, y para tener una tolerancia suficiente para la incorporación de la pieza de refuerzo 1, ésta es aproximadamente 3 a 5 mm. Ya que mediante la pieza de refuerzo se pueden disponer canales para el revestimiento en el canal de inmersión, la distancia 3 se puede reducir incluso más a la tolerancia requerida para la incorporación, aumentada en 1 a 2 mm, que se requiere para el material de unión, de modo que la distancia total se puede reducir a aproximadamente 2 a 4 mm.

La pieza soporte 2 se une ahora a la carrocería con un pegamento 4. Este pegamento 4 se inyecta posteriormente tras la incorporación de la pieza soporte 2, para lo cual la pieza soporte puede presentar canales especiales internos 5, por ejemplo tubulares, o canales externos 6, o una combinación de canales internos y externos no representada. El pegamento inyectado posteriormente se puede adaptar a las condiciones deseadas, y por lo tanto presenta propiedades mucho mejores que los materiales espumables precedentes. A modo de ejemplo, las propiedades mecánicas deseadas se pueden elegir selectivamente, lo que es posible en materiales espumables solo bajo ciertas circunstancias. También las propiedades a temperaturas elevadas son ajustables mucho mejor con un pegamento inyectado posteriormente. Además, no existen problemas de envejecimiento, pérdida de propiedades en el transporte, almacenaje, o en la incorporación. Además, el sistema mostrado en este caso es extraordinariamente apropiado para soluciones de reparación, que presentan adicionalmente las mismas propiedades que las piezas incorporadas originalmente. En el caso de una pieza soporte existente, además se puede introducir pegamento posteriormente, de modo que las piezas que no están sujetas correctamente de manera eventual, se pueden fijar de nuevo.

La pieza soporte se puede producir a partir de cualquier material, a modo de ejemplo a partir de un material sintético, como espuma de poliuretano, que puede estar reforzada con fibras o bolas, poliamida, etc, o metal, como aluminio, aluminio espumado, acero, etc, o una combinación de estos materiales.

Para el pegamento reactivo se pueden aplicar los más diversos sistemas. No obstante, un punto esencial de la invención aquí presente consiste en que el pegamento reactivo se puede seleccionar correspondientemente a las temperaturas que se presentan ulteriormente en el proceso, de modo que se efectúa un endurecimiento suficientemente rápido para dar las propiedades mecánicas deseadas. Si la pieza atraviesa, a modo de ejemplo, un horno de secado de esmalte normal a temperaturas de 165-180°C durante aproximadamente 30 minutos, se pueden emplear pegamentos estructurales de 1K componente a base de epóxido habituales. A temperaturas de endurecimiento menores se emplean preferentemente sistemas de dos componentes. En este caso, mediante la presente invención se pueden seleccionar respectivamente pegamentos que corresponden exactamente a las condiciones deseadas por el fabricante. Si el fabricante desea incorporar las piezas de refuerzo, a modo de ejemplo, a temperatura ambiente, esto es posible sin problemas. También se puede adaptar el tipo de pegamento inmediatamente a condiciones de producción modificadas in situ sin variación de la pieza soporte. A modo de ejemplo, si se debe incorporar solo la pieza de refuerzo a temperaturas más elevadas, a modo de ejemplo para simplificar el proceso de producción, se emplea simplemente un pegamento que endurece a la temperatura correspondiente.

En la tabla 1 se comparan datos típicos de una espuma empleada convencionalmente con un pegamento a emplear según la invención. Estos datos representan solo intervalos preferentes y, naturalmente, también se pueden emplear pegamentos con otras propiedades. Naturalmente, los pegamentos a emplear según la invención también pueden estar cargados, a modo de ejemplo con materiales de refuerzo, como fibras. Para evitar contracciones y tensiones en el endurecimiento, el pegamento según la invención presenta preferentemente una dilatación de volumen de un 0 a un 10 %, en especial de un 0 a un 5 %.

Tabla 1

	Espuma convencional	Pegamento según la invención
Dilatación	40% - 200%	0 - 5%
Módulo de compresión	200 - 750 MPa	1000 - 4000 MPa
Tensión de compresión máxima	5 - 20 MPa	-
Módulo de tracción	400 - 1500 MPa	1000 - 4000 MPa
Tensión de tracción máxima	2 - 10 Mpa	20 - 50 MPa
Tensión de cizallamiento máxima	2 - 8 Mpa	15 - 30 MPa

A continuación se muestran pegamentos reactivos que se pueden emplear para la invención. Naturalmente, también se pueden aplicar otros pegamentos que presenten las propiedades requeridas.

Ejemplos de pegamentos reactivos: sistemas de un componente

5 En el caso de un pegamento reactivo de un componente empleable para la invención se trata de una composición de polímero estable al almacenaje, que está caracterizada por que contiene al menos una resina A que entra en polirreacciones, al menos un endurecedor B, en especial bloqueado, al menos un aditivo D, así como otros componentes opcionalmente, presentándose preferentemente al menos uno de los componentes A o B en forma bloqueada.

10 En una primera forma de realización, el pegamento de reacción de un componente es una composición de poliuretano. Ésta está caracterizada por que contiene como resina A que entra en polirreacciones una polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato libres o bloqueados. En el presente documento, con el concepto "polímero" se denomina por una parte un colectivo de macromoléculas unitarias químicamente, pero diferentes respecto a grado de polimerización, peso molecular y longitud de cadenas, que se obtuvo mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). Por otra parte, el concepto "polímero" en este documento comprende también 15 derivados de tal colectivo de macromoléculas de polirreacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones, como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas, y que pueden ser homogéneos químicamente o heterogéneos químicamente.

20 En el presente documento, con el concepto "composición de polímero" se denomina una mezcla homogénea o heterogénea de sustancias, que está constituida por uno o varios polímeros, o contiene polímeros en una parte esencial.

En el presente documento, el concepto "poliuretano" comprende todos los polímeros que se producen según el procedimiento de poliadición de diisocianato. Este incluye también aquellos polímeros que están casi o completamente exentos de grupos uretano, como polieterpoliuretanos, poliesterpoliuretanos, polieterpoliureas, poliureas, poliesterpoliureas, poliisocianuratos, policarbodiimidas, etc.

25 En el presente documento, el prefijo "poli" en denominaciones de sustancias, como "poliol", "poliisocianato" o "poliamina", indica que la respectiva sustancia contiene formalmente más de uno de los grupos funcionales presentes en su denominación.

30 El polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato se produce mediante reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato. Esta reacción se puede efectuar haciéndose reaccionar el poliol y el poliisocianato con procedimientos habituales, a modo de ejemplo a temperaturas de 50°C a 100°C, en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores apropiados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del poliol. El exceso de poliisocianato se selecciona de modo que en el polímero de poliuretano resultante, tras la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol, permanezca, por ejemplo, un contenido en grupos isocianato libres de un 0,1 a un 15 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 5 % en peso, referido al polímero de poliuretano total. En caso dado, el polímero de poliuretano se puede producir bajo empleo concomitante de plastificantes, no conteniendo los plastificantes empleados grupos reactivos frente a isocianatos. 35

Como polioles para la producción de tal polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes polioles comerciales o cualquier mezcla de los mismos:

40 - polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles, 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, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoniaco, o compuestos con varios grupos OH o NH, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, 45 pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), producido, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también 50 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 polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles, en especial polioxipropilendioles o polioxipropilentroles.

- 5 Son especialmente apropiados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1 000 a 30 000 g/mol, así como polioxipropilendioles y -triols con un peso molecular de 400 a 8 000 g/mol. En el presente documento, se entiende por "peso molecular" o "peso molar" siempre la media de peso molecular M_n .

10 Del mismo modo, son especialmente apropiados los denominados polioxipropilendioles o -triols "protegidos en posición terminal con EO" (protegidos en posición terminal con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno-poliols especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropileno-poliols puros con óxido de etileno una vez concluida la polipropoxilación, y de este modo presentan grupos hidroxilo primarios.

- Polieterpoliols injertados con estireno-acrilonitrilo, como se distribuyen, a modo de ejemplo, por Bayer bajo el nombre Lupranol.

- 15 - Poliesterpoliols, 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
20 poliesterpoliols de lactonas, como por ejemplo ϵ -caprolactona.

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

- Poliols de poliacrilato y polimetacrilato.

- 25 - Polibutadienpoliols terminados en polihidroxi, como por ejemplo aquellos que se producen mediante polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico.

- Copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados con polihidroxi, como se pueden producir, a modo de ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes, y copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados con carboxilo (disponibles comercialmente bajo el nombre Hycar® CTBN de Hanse Chemie).

- 30 Estos poliols citados presentan un peso molecular medio de 250 a 30 000 g/mol, en especial de 1 000 a 30 000 g/mol, y una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Adicionalmente a estos poliols citados se pueden emplear concomitantemente alcoholes di- o trivalentes de bajo peso molecular, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A
35 hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, alcoholes sacáricos y otros alcoholes de valencia superior, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes citados anteriormente en la producción del polímero de poliuretano.

- 40 Como poliisocianatos para la producción de tal polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato se emplean poliisocianatos comerciales. Como ejemplos citense los siguientes poliisocianatos, perfectamente conocidos en la química de poliuretano:

45 diisocianato de 2,4- y 2,6-toluidino (TDI) y cualquier mezcla de estos isómeros, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), los diisocianatos de difenilmetano isómeros de posición, diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de 1,12-dodecametileno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), diisocianato de m- y p-xilileno (XDI), diisocianato de 1,3-
50 y 1,4-tetrametilxilileno (TMXDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, así como oligómeros y polímeros de los

isocianatos citados anteriormente, así como cualquier mezcla de los isocianatos citados anteriormente. Son especialmente preferentes MDI, TDI, HDI y IPDI, así como sus mezclas. Los más preferentes son MDI y TDI, así como sus mezclas.

En una forma de realización preferente, el polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato está bloqueado. En este caso, el bloqueo se efectúa mediante la reacción del prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con un agente de bloqueo. Esta reacción se efectúa preferentemente mezclándose el polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con el agente de bloqueo en proporción estequiométrica, referida al contenido en grupos isocianato, y haciéndose reaccionar a una temperatura de 20 a 120°C hasta que ya no es identificable casi ningún grupo isocianato libre. En caso deseado se puede emplear concomitantemente un catalizador, a modo de ejemplo un compuesto de estaño o de bismuto. Son ejemplos de agentes de bloqueo apropiados fenoles, como fenol, cresol, xilenol, p-etilfenol, o-isopropilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, timol, p-naftol, p-nitrofenol, p-clorofenol, 2-piridinol; resinas de hidrocarburo que contienen grupos fenol, como resinas de cumarona-indeno, resinas de petróleo, resinas terpénicas; alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-butanol, isobutanol, etilenglicol, etilenglicolmetiléter (Methyl-Cellosolve®), etilenglicolbutiléter (Butyl-Cellosolve®), etilenglicolfeniléter (Phenyl-Cellosolve®), dietilenglicolmonometiléter (Methyl-Carbitol®), dietilenglicolmonobutiléter (Butyl-Carbitol®), alcohol bencílico, alcohol furfurílico, ciclohexanol; compuestos 1,3-dicarbonílicos, como malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de dietilmetilo, acetoacetato de etilo, 2,4-pentanodiona; mercaptanos, como butilmercaptano, hexilmercaptano, dodecilmercaptano, tiofenol, 2-mercaptopiridina; amidas de ácido carboxílico, como acetamida, acetanilida, acetanisida, benzamida; imidas de ácido carboxílico, como succinimida, maleimida; aminas, como diisopropilamina, diciclohexilamina, N-terc-butil-N-bencilamina, 2,6-dimetilpiperidina, difenilamina, fenilnaftilamina, anilina, 9H-carbazol; heterociclos nitrogenados, como imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, bencimidazol, pirazol, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol; ureas, como urea, triurea, imidazolidin-2-ona; aldoximas, como formaldoxima, acetaldoxima; cetoximas, como metiletilcetoxima, metilisopropilcetoxima, metilisobutilcetoxima, metilamilecetoxima, diisopropilcetoxima, ciclohexanonoxima; lactamas, como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama, β -propiolactama, iminas, como etilenimina; N-hidroxisuccinimida; 2-benzoxazolona; 1,3-benzoxazin-2,4-diona; bisulfitos, como bisulfito sódico, bisulfito potásico; así como otros agentes de bloqueo, como se citan en ambos artículos recopilatorios de D.A. Wicks y Z.W. Wicks, Jr., "Blocked Isocyanates", publicados en Progress in Organic Coatings 36 (1999), 148-172 y Progress in Organic Coatings 41 (2001), 1-83. Como agentes de bloqueo son preferentes fenoles, resinas de hidrocarburo, alcoholes, oximas, heterociclos nitrogenados, compuestos 1,3-dicarbonílicos, aminas y lactamas. Son especialmente preferentes metiletilcetoxima, metilisobutilcetoxima, pirazol, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, diisopropilamina, diciclohexilamina, N-terc-butil-N-bencilamina, así como ϵ -caprolactama.

La composición de poliuretano contiene como endurecedor B un endurecedor que contiene grupos reactivos frente a isocianatos y se presenta en forma bloqueada, pudiendo ser el bloqueo de naturaleza química o física. Son ejemplos de endurecedores bloqueados químicamente apropiados poliaminas unidas a metales a través de un enlace complejo, en especial compuestos complejos de metilendiamilina (MDA) y cloruro sódico. Tales compuestos complejos se describen habitualmente con la fórmula empírica (MDA)₃·NaCl. Un tipo apropiado es adquirible como dispersión en ftalato de dietilhexilo bajo el nombre comercial Caytur® 21 de Crompton Chemical. El complejo se descompone en el caso de calentamiento a 80-160°C con velocidad creciente a temperatura elevada, por lo cual se libera metilendiamilina como endurecedor activo. Son ejemplos de endurecedores bloqueados físicamente endurecedores microencapsulados. Para empleo como endurecedores en forma microencapsulada son apropiados en especial alcoholes di- o polivalentes, como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodíoles, pentanodíoles, hexanodíoles, heptanodíoles, octanodíoles, nonanodíoles, decanodíoles, undecanodíoles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes sacáricos, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente; poliesterpolíoles de cadena corta, como tereftalato de bisglicol; aminoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina; hidrazidas de ácidos dicarboxílicos; poliaminas alifáticas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- y 1,4-butanodiamina, 1,3- y 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina y mezclas de las mismas, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis-(3-amino-propyl)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilendiamina, diaminas de ácido graso dímero; poliaminas cicloalifáticas, como 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexano)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano, y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)ciclohexano, 1-ciclohexilamino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2,2,1]heptano (NBDA, producido por Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCD), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxa-espiro[5,5]undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina; poliaminas alifáticas que contienen grupos éter, como bis-(2-aminoetil)éter, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,9-

dioxadodecan-1,12-diamina, y oligómeros superiores de los mismos, polioxialquilen-poliaminas con dos o tres grupos amino teóricamente, obtenibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (producido por Huntsman Chemicals); poliaminas aromáticas, como metilendianilina, diaminodifeniléter, diaminodifenilsulfona, las fenilendiaminas isómeras, aminodifenilamina. Son preferentes las citadas poliaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas. El microencapsulado de estas resinas se puede llevar a cabo según uno de los procedimientos de uso común, a modo de ejemplo por medio de secado por pulverización, polimerización interfacial, coacervación, procedimientos de inmersión o centrifugado, procedimientos en lecho fluidizado, encapsulado en vacío, microencapsulado electrostático. Las microcápsulas obtenidas de este modo tienen un tamaño de partícula de 0,1 a 100 micrómetros, preferentemente 0,3 a 50 micrómetros. El tamaño de las microcápsulas se debe dimensionar de modo que se abran de manera efectiva en el caso de calentamiento por una parte, y se obtenga una homogeneidad óptima, y con ella una resistencia cohesiva del pegamento tras el endurecimiento por otra parte. Además, éstas no deben ejercer una influencia nociva sobre las propiedades de adhesión del pegamento, como material para las envolturas de cápsula entran en consideración polímeros que son insolubles en el endurecedor a encapsular y presentan un punto de fusión de 40 a 200°C. Son ejemplos de polímeros apropiados ceras de hidrocarburo, ceras de polietileno, ésteres ceráceos, poliésteres, poliamidas, poliacrílatos, polimetacrílatos, o mezclas de varios polímeros de tal naturaleza.

En una forma de realización preferente, tanto el polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato, como también el endurecedor, se presentan en forma bloqueada en la composición de poliuretano.

En una segunda forma de realización, el pegamento de reacción de un componente es una composición de poliuretano constituida por poliol y un endurecedor de isocianato bloqueado dispersado en el mismo. Ésta está caracterizada por que contiene como resina A que entra en polirreacciones un poliol o una mezcla de polioles, y como endurecedor B que contiene grupos isocianato un isocianato encapsulado.

En una tercera forma de realización, el pegamento de reacción de un componente es una composición de acrilato. Ésta está caracterizada por que contiene como resina A que entra en polirreacciones al menos un monómero di- o polivalente que contiene grupos acrílico o metacrílico, así como al menos un monómero monofuncional que contiene grupos acrílico o metacrílico. Son ejemplos de monómeros di- o polivalentes que contienen grupos acrílico o metacrílico apropiados acrilatos y metacrílatos de polieterpoliuretanos y poliesterpoliuretanos alifáticos, poliéteres, poliésteres, novolacas, alcoholes di- y polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, glicoles y fenoles. Son ejemplos de monómeros monofuncionales que contienen grupos acrílico o metacrílico acrilato y metacrílatos de metilo, acrilato y metacrílatos de etilo, acrilato y metacrílatos de hexilo, acrilato y metacrílatos de dodecilo, acrilato y metacrílatos de tetrahidrofurfurilo, así como acrilatos y metacrílatos que contienen grupos hidroxilo, como acrilato y metacrílatos de 2-hidroxietilo, y acrilato de metacrílatos de 2-hidroxipropilo.

Como endurecedor B, la composición de acrilato contiene un iniciador térmico que desencadena la polimerización de monómeros de acrilato o metacrílatos, que se presenta en forma bloqueada. Son ejemplos de iniciadores térmicos apropiados peróxidos de diacilo, como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de decanoilo; peroxidicarbonatos, como peroxidicarbonato de dipropilo; peroxioxalatos, como peroxioxalato de di-terc-butilo; hiponitritos, como hiponitrito de di-terc-butilo. Es preferente peróxido de dibenzoilo. El iniciador térmico bloqueado, en especial peróxido de benzoilo, se presenta preferentemente en forma microencapsulada. La producción de peróxidos orgánicos microencapsulados se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 730 493 B1.

En una cuarta forma de realización, el pegamento de reacción de un componente es una composición de epóxido. Ésta está caracterizada por que contiene como resina A que entra en polirreacciones al menos un poliepóxido. Son ejemplos de poliepóxidos apropiados diglicidil- o poliglicidiléter de alcoholes polivalentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, polialquilenglicoles, fenoles, como bisfenol-A, o de productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas y novolacas cresólicas; poliglicidilésteres de ácidos carboxílicos polivalentes; así como derivados de N-glicidilo de aminas, amidas y bases nitrogenadas heterocíclicas. Son preferentes novolacas glicidilizadas, hidantoínas, aminofenoles, bisfenoles o diaminas aromáticas. Además están contenidos aductos de resinas epoxídicas líquidas con cauchos líquidos reactivos.

La composición epoxídica contiene como endurecedor B un endurecedor que contiene grupos reactivos frente a epóxidos y se presenta en forma bloqueada, o en forma cristalina como compuesto poco soluble en epóxidos. Son ejemplos de endurecedores apropiados aminas, como aminas y poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o aralifáticas; preferentemente primarias o secundarias; aductos de productos de polialcoxilación de poliaminas; polialquilenglicoles terminados con amina; aductos de monofenoles o polifenoles con poliamidas; poliamidas; especialmente aquellas que se derivan de poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados; polisulfuros; formaldehídos de anilina; fenoles polivalentes; ácidos carboxílicos polivalentes y sus anhídridos. Endurecedores preferentes son las denominadas resinas latentes, como dicianodiamidas, uronas, producidas mediante bloqueo de isocianatos con aminas, diuronas, imidazoles, y combinaciones de estos compuestos con dicianodiamidas.

El pegamento de reacción de un componente contiene además al menos un aditivo D. Como aditivos apropiados entran en consideración, a modo de ejemplo, los siguientes productos auxiliares y aditivos:

plastificantes, a modo de ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos o sus anhídridos, ftalatos, a modo de ejemplo ftalato de dioctilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, por ejemplo adipato de dioctilo, sebacatos, fosfatos y sulfonatos orgánicos, polibutenos y otros compuestos que no reaccionan con isocianatos; diluyentes reactivos y reticulantes, a modo de ejemplo alcoholes polivalentes, poliaminas, polialdaminas, policetiminas o isocianatos alifáticos, a modo de ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3- y 1,4-tetrametilxilileno, isocianuratos de estos isocianatos, oligómeros y polímeros de estos isocianatos, así como sus aductos con polioles; cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonatos de calcio molturados o precipitados, que están revestidos, en caso dado, con estearatos, en especial carbonato de calcio finamente dividido revestido, hollines, caolines, óxidos de aluminio, ácidos silícicos y polvo de PVC o bolas huecas; fibras, a modo de ejemplo de polietileno; pigmentos; catalizadores para la reacción de grupos isocianato, a modo de ejemplo compuestos orgánicos de estaño, como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicarboxilato de dioctilestaño, dicloruro de dibutilestaño, acetilacetato de dibutilestaño, tioéter de alquilestaño, compuestos orgánicos de bismuto o complejos de bismuto, aminas terciarias, como por ejemplo 2,2'-dimorfolinodietiléter; polialdaminas, policetiminas o polioxazolidinas; catalizadores para la hidrólisis de grupos aldimina, cetimina y oxazolidina, a modo de ejemplo ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido benzoico o ácido salicílico, anhídridos de ácido carboxílico orgánicos, como anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido hexahidroftálico, sililésteres de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecylbencenosulfónico, u otros ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de los ácidos citados anteriormente; catalizadores para la reacción de grupos epóxido, como por ejemplo ácido salicílico, diciandiamida, aminas terciarias o compuestos amónicos cuaternarios, bases de Mannich, imidazoles, así como trifluoruro bórico o sus complejos con compuestos orgánicos, como éteres y aminas, en caso dado en forma bloqueada; catalizadores para la aceleración de la polimerización de acrilato, a modo de ejemplo aminas terciarias, como N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dimetilbencilamina y N-alquilmorfolina, tioureas, como 1,3-dietiltiourea, o complejos o sales de níquel, cobalto y cobre, así como combinaciones de estos catalizadores; modificadores de reología, como por ejemplo agentes espesantes o tixótrópos, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos; agentes adhesivos, en especial silanos, como alquilsilanos, epoxialquilsilanos, vinilsilanos, aldminoalquilsilanos, metacriloxialquilsilanos e isocianatoalquilsilanos, así como formas oligómeras de estos silanos; ceras; agentes desecantes, a modo de ejemplo isocianato de p-tosilo y otros isocianatos reactivos, ortoformatos, óxido de calcio o tamices moleculares; estabilizadores contra calor, radiación lumínica y UV; sustancias ignífugas; sustancias tensioactivas, a modo de ejemplos agentes humectantes, agentes eluyentes, agentes de ventilación o antiespumantes; fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico; así como otras sustancias empleadas habitualmente en pegamentos de reacción. Para el especialista es evidente qué productos auxiliares y aditivos son apropiados para la respectiva forma de realización del pegamento de reacción.

Tales pegamentos de un componente son sencillos en la aplicación. Debido al bloqueo de resina y/o endurecedor, éstos son extremadamente estables al almacenaje. En las formas de realización preferentes, no son propensos a humedad debido al bloqueo de resina A y/o endurecedor B. Éstos presentan buenas resistencias mecánicas, siendo ajustables estas propiedades en un amplio intervalo.

Ejemplos de pegamentos reactivos: sistemas de dos componentes

En el caso de sistemas de dos componentes, uno de los componentes se debe almacenar por separado del otro y liberar selectivamente en la aplicación. En este caso, el pegamento de reacción está constituido por una resina y un endurecedor.

Para un buen entremezclado de los componentes es necesaria una viscosidad < 7000 mPa·s. La viscosidad se puede ajustar mediante un aumento de temperatura. Este aumento de temperatura se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante introducción de microondas o inducción, la absorción de energía se puede mejorar mediante partículas absorbentes en la formulación de pegamento, como partículas conductoras eléctricamente o ferritas nanoescalares, o bien microescalares, como se describe también anteriormente en los ejemplos de sistemas de un componente.

Los pegamentos reactivos presentes como componentes separados, estables al almacenaje, se pueden basar, a modo de ejemplo, en:

1) Resinas epoxídicas y endurecedores

Como resina epoxídica, en este caso se puede emplear cualquier resina epoxídica; la resina epoxídica contiene preferentemente al menos 2 grupos epóxido en la molécula. Resinas epoxídicas apropiadas son especialmente aquellas con más de un grupo epóxido, grupo β -metilglicidilo o 2,3-epoxiciclopentilo, que están unidas a un heteroátomo, como por ejemplo azufre, pero preferentemente a oxígeno o nitrógeno, en especial bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, diglicidil- o poliglicidiléter de alcoholes alifáticos o aromáticos polivalentes, como butan-1,4-diol, o polialquilenglicoles, como polipropilenglicol; diglicidil- o poliglicidiléteres de polioles cicloalifáticos, como 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano; diglicidil- o poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, como resorcinol, bis(p-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano (bisfenol-A), 2,2-bis(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)propano y 1,1,2,2-tetraquis(p-hidroxifenil)etano, o de productos de condensación de fenoles con formaldehído, que se obtienen bajo condiciones ácidas, como novolacas fenólicas y novolacas cresólicas, así como los di(β -metilglicidil)- o poli(β -metilglicidil)éteres de los alcoholes o fenoles polivalentes mencionados. Además son apropiados poliglicidilésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico y ácido hexahidroftálico, los derivados de N-glicidilo de aminas, amidas y bases nitrogenadas heterocíclicas, como N,N-diglicidilaniлина, N,N-diglicidiltoluidina, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(p-aminofenil)metano e isocianurato de triglicidilo.

Novolacas glicidilizadas, hidantoínas, aminofenoles, bisfenoles o diaminas aromáticas son un grupo preferente de resinas epoxídicas. Las composiciones preferentes contienen como resina también una novolaca cresólica glicidilizada, diglicidiléteres de bisfenol-A o un diglicidiléter de bisfenol-A, que está prolongado previamente, a modo de ejemplo, con bisfenol-A, ácidos grasos dímeros o una mezcla de los mismos, así como sus mezclas con diglicidiléteres alifáticos.

Posibles endurecedores epoxídicos son compuestos ácidos o básicos. Son ejemplos de endurecedores apropiados aminas, como aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o aralifáticas, preferentemente primarias o secundarias, como por ejemplo etilendiamina, hexametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, N,N-dimetilpropilen-1,3-diamina, N,N-dietilpropilen-1,3,-diamina, 2,2-bis(4'-aminociclohexil)propano, 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)ciclohexilamina (isoforondiamina), m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)sulfona y m-xililendiamina; aductos de polialquilenpoliaminas, por ejemplo dietilentriamina o trietilentetraamina con acrilonitrilo, o monoepóxidos, como por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno; polialquilenglicoles terminados con amina, por ejemplo obtenibles bajo el nombre JEFFAMINE® (Huntsman); aductos de poliaminas, como dietilentriamina o trietilentetraamina, con poliepóxidos, como diglicidiléter de bisfenol-A, producidos con un exceso de tales poliaminas; aductos de monofenoles o polifenoles con poliamidas; poliamidas, especialmente aquellas que se derivan de poliaminas alifáticas, como por ejemplo dietilentriamina o trietilentetraamina, y ácidos grasos dimerizados o trimerizados (por ejemplo Versamide® de ácido linoleico dimerizado); polisulfuros, por ejemplo obtenibles bajo el THIOKOL®; anilinformaldehído; fenoles polivalentes, por ejemplo resorcinol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o resinas de fenol-formaldehído (novolacas); ácidos carboxílicos polivalentes y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido 4-metilhexahidroftálico, anhídrido de ácido 3,6-endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido 4-metil-3,6-endometilen-4-tetrahidroftálico (anhídrido metilnádico), anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido adípico, anhídrido de ácido trimetiladípico, anhídrido de ácido sebácico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido dodecilsuccínico, dianhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido trimelítico, dianhídrido de ácido benzofenontetracarboxílico, o mezclas de anhídridos, aminas y poliaminoamidas son endurecedores preferentes.

La composición puede contener también aceleradores o catalizadores de endurecimiento. Son ejemplos: aminas terciarias o compuestos amónicos cuaternarios, bases de Mannich, como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina, 2-etil-4-metilimidazol, monofenoles o polifenoles, como fenol y bisfenol-A, ácido salicílico, diciandiamida, trifluoruro bórico y sus complejos con compuestos orgánicos, como éteres y aminas, por ejemplo BF₃-monoetilamina y BF₃-acetoanilida, ácido fosfórico, así como trifenilfosfina. Son preferentes aminas terciarias, bases de Mannich e imidazoles.

La resina puede contener además rectificadores de la tenacidad, como polibutadienos terminados con carboxilo, como copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo terminados con carboxilo, cauchos líquidos reactivos, producidos mediante reacción de isocianatos de polieterdiol con difenoles, o compuestos hidroxiepoxídicos o partículas núcleo cubierta, así como agentes tixotrópicos, por ejemplo a base de un derivado de urea en un material soporte no difundido. Este agente tixotrópico contiene ventajosamente un prepolímero de poliuretano bloqueado como material soporte. La producción de tales derivados de urea y materiales soporte se describe en detalle en el documento EP 1 152 019 A1.

2) Poliisocianatos y endurecedores de polioli o poliamina

A modo de ejemplo, son sistemas apropiados:

- 5 - polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles, que son el producto 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 tres átomos de H activos, como por ejemplo agua, o compuestos con dos o tres grupos OH. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), producidos, 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 con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1 000 - 30 000 g/mol, polioxibutilendioles y -trioles, polioxipropilendioles y -trioles con un peso molecular de 400 - 8 000 g/mol, así como los denominados polioxipropilendioles o -trioles "protegidos en posición terminal con EO" (protegidos en posición terminal con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropileno-polioles puros con óxido de etileno una vez concluida la polipropoxilación, y de este modo presentan grupos hidroxilo primarios.
- 10 - Polibutadienpolioles terminados con polihidroxi, como por ejemplo aquellos que se producen mediante polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico;
- 15 - polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo, como se distribuyen, a modo de ejemplo, por Bayer bajo el nombre Lupranol;
- 20 - copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados con polihidroxi, como se pueden producir, a modo de ejemplo, a partir de copolímeros de acrilonitrilo/polibutadieno terminados con carboxilo (adquiribles comercialmente bajo el nombre Hycar® CTBN de Hanse Chemie) y epóxidos, o a partir de aminoalcoholes;
- 25 - poliesterpolioles, producidos, a modo de ejemplo, a partir de alcoholes di- a trivalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo ϵ -caprolactona;
- 30 - 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.
- 35 Los polímeros reactivos con isocianato son ventajosamente polioles difuncionales o de funcionalidad más elevada con pesos equivalentes de OH de 600 a 6000 g/equivalente de OH, en especial de 600 a 4000 g/equivalente de OH, preferentemente 700 a 2200 g/equivalente de OH. Además son ventajosos los polioles seleccionados a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados con hidroxilo, polibutadieno-co-acrilonitrilos terminados con hidroxilo, cauchos sintéticos terminados con hidroxilo, y mezclas de estos polioles citados.
- 40 Asimismo, como polímeros reactivos con isocianato se pueden emplear también polietilenéteres, polipropilenéteres, polibutilenéteres difuncionales o de funcionalidad más elevada terminados con amina, polibutadienos, polibutadieno/acrilonitrilo (por ejemplo Hycar® CTBN de Hanse Chemie), así como otros cauchos sintéticos terminados con amina, o mezclas de los citados componentes.
- 45 Además es posible que los polímeros reactivos con isocianato puedan también estar prolongados en cadenas, como los que se pueden producir según el modo conocido por el especialista a partir de la reacción de poliaminas, polioles y poliisocianatos, en especial a partir de diaminas, dioles y diisocianatos.
- Como polímeros reactivos con isocianato son preferentes polioles con pesos moleculares entre 600 y 6000 g/mol, seleccionados a partir del grupo constituido por polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros en bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, polibutadienos terminados con hidroxilo, copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo terminados con hidroxilo, así como sus mezclas.
- 50 Como polímeros reactivos con isocianato son preferentes en especial α,ω -polialquilenglicoles con grupos C_2-C_6 -alquileo o con grupos C_2-C_6 -alquileo mixtos, que están terminados con grupos amino, tiol, o preferentemente hidroxilo. Son especialmente preferentes polipropilenglicol y polibutilenglicol.

Como poliisocianatos son apropiados diisocianatos, triisocianatos o tetraisocianatos, en especial di- o triisocianatos. Son preferentes diisocianatos. Como diisocianatos son 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-(isocianatometil)-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), así como sus dímeros. Son preferentes HDI, IPDI, TMDI, MDI y TDI.

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

- 10 Además son apropiadas partículas de poliisocianatos sólidos desactivadas en la superficie, como se describen en R. Blum y H. Schupp, Progress in Organic Coatings (1990) páginas 275-288.

3) Acrilatos y metacrilatos e iniciadores radicalarios microencapsulados

- 15 Se describen sistemas apropiados, a modo de ejemplo, en la solicitud WO 02/070620 A1, así como en la literatura citada en la misma. Éstos están constituidos por metacrilatos, como metacrilato de metilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo, así como acrilatos de poliuretano alifáticos, elastómeros transformados con ácido acrílico, como copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo (nombre comercial HYCAR® VTBNX) o polímeros núcleo-cubierta. Otros sistemas apropiados, que están constituidos esencialmente por mezclas de metacrilatos con elastómeros, se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 3,890,407, US 4,106,971 y US 4,263,419. Como iniciadores entran en consideración peróxidos orgánicos, especialmente peróxido de benzoilo en combinación con catalizadores, como aminas terciarias y/o complejos o sales de metales de transición. Son ejemplos de aminas terciarias N,N-dimetilbencilamina y N-alquilmorfolina. Son ejemplos de complejos o sales de metales de transición complejos o sales de níquel, cobalto y cobre.

La producción de iniciadores radicalarios microencapsulados, como peróxidos, se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 730 493 B1.

- 25 En las figuras 3A y 3B, una pieza soporte 2 según la invención está dispuesta en una columna 21 de una carrocería. La pieza soporte presenta canales 5, que pueden estar rellenos con pegamento 4 a través de un orificio de carga 7. Los canales 5 están abiertos hacia fuera contra la carrocería a través de orificios 8 en la superficie de la pieza soporte, de modo que en estas zonas el pegamento 4 sale de la pieza soporte 2. El pegamento rellena en estas zonas la cavidad 16 entre pieza soporte y carrocería, y de este modo une la pieza soporte con la carrocería. En las figuras se representa el pegamento solo en la fase inicial a la salida de los orificios 8, si se introduce más pegamento, el pegamento se une para dar un área homogénea. En la zona terminal de la pieza soporte 2 se puede disponer una hermetización 10. Esta hermetización puede ser la propia pieza soporte, estando la misma conformada específicamente en esta zona, de modo que prácticamente no exista distancia con la carrocería, se puede utilizar una hermetización de material sintético, como se emplea habitualmente para el cierre hermético, a modo de ejemplo un material elástico, una banda de un material espumable, etc. De este modo, también se pueden emplear pegamentos con una baja viscosidad para el pegado de la pieza soporte en la carrocería. Como materiales espumables se pueden emplear aquellos que se describen en la figura 1.

- 40 En la figura 4 se representa otra pieza soporte 2 según la invención. En esta forma de realización, la pieza soporte presenta canales 6, que están dispuestos sobre o en la zona de la superficie de la pieza soporte. Éstos pueden presentar diferentes distancias respecto a la carrocería. A través de un orificio de carga 9, que está dispuesto en este caso en la carrocería en la zona de los canales de la pieza soporte 2, se puede introducir pegamento 4 en la cavidad 16 entre carrocería y pieza soporte. Ésta se distribuye en la zona de los canales 6 y en las zonas que están distanciadas de la carrocería. En la zona final de la pieza soporte 2 puede estar dispuesta también una hermetización 11. Esta hermetización puede ser la propia pieza soporte, estando la misma conformada específicamente en esta zona, de modo que no exista prácticamente distancia respecto a la carrocería, se puede emplear una hermetización de material sintético, como se emplea habitualmente para el cierre hermético, a modo de ejemplo un material elástico, una banda de un material espumable, un material en forma de masilla, etc.

- 50 Como materiales en forma de masilla se pueden emplear materiales como se describen anteriormente para el pegamento de reacción, pero también aquellos que no se endurecen. El material en forma de masilla se produce preferentemente a base de poliuretano, epóxido, híbrido de epóxido-poliuretano, caucho sintético, PVC, etc., y se formula de modo que presente una buena adherencia sobre superficies de material sintético, así como superficies metálicas, en especial sobre superficies de acero, aluminio, que pueden estar además tratadas superficialmente. Preferentemente, el material en forma de masilla tiene una buena adherencia sobre acero engrasado para impedir la corrosión en la zona entre acero y hermetización. No obstante, como material en forma de masilla se emplea

preferentemente un pegamento como se describe anteriormente para el pegamento de reacción. El material puede presentar además una capacidad de expansión reducida, a modo de ejemplo de un 10-100 %, preferentemente un 10-50 %, para garantizar un prensado correcto de la barra y un cierre hermético. También se pueden emplear combinaciones de materiales espumables y materiales en forma de masilla descritos anteriormente.

5 El material se puede aplicar como barra continua a mano o de manera automatizada por medio de un robot. Preferentemente, la barra se aplica sobre la pieza soporte en el ensamblaje de la carrocería, poco antes se cierra la cavidad y se sueldan las piezas. No obstante, el material en forma de masilla se puede aplicar también sobre la carrocería, es decir, por ejemplo sobre la chapa de acero, y solo entonces se puede emplear la pieza soporte. En el
10 ensamblaje de piezas de carrocería se prensa la barra entre pieza soporte y carrocería, y de este modo se produce la hermetización. El material en forma de masilla se puede endurecer entonces en los siguientes pasos de proceso como se describe a continuación. No obstante, la hermetización se puede conseguir también sin endurecimiento del material en forma de masilla, de modo que el pegamento se pueda introducir en la cavidad entre carrocería y pieza soporte también antes del revestimiento de la carrocería, y el pegamento se endurece en el proceso de cochura para el
15 revestimiento. El material en forma de masilla tiene preferentemente una viscosidad baja a media de 100 – 1 500 Pas a una temperatura de 40-60°C para facilitar la elaboración y garantizar el prensado correcto en el ensamblaje de la carrocería y de la pieza soporte. A temperatura ambiente, en el intervalo de 10-30°C, la viscosidad debía ser media a elevada y situarse en un intervalo de 500-5 000 Pas. Esto para obtener un cierre hermético correcto y para garantizar que el pegamento inyectado no salga a través de la hermetización, o el pegamento no se elimine por lavado en el revestimiento de la carrocería. En el proceso de cochura para el revestimiento de la carrocería, el material en forma
20 de masilla debía conservar sus propiedades.

Como materiales espumables se pueden emplear aquellos que se describen en la figura 1. En la figura se representa un material espumable como hermetización 11. Este espuma en el proceso de cochura tras revestimiento de la carrocería, y hermetiza el espacio interno entre pieza soporte y carrocería definido a través de los canales 6. De este modo se pueden emplear también pegamentos con una baja viscosidad para el pegado de la pieza soporte en la
25 carrocería. En la carrocería se puede disponer un orificio de salida 12. Éste ayuda a determinar de manera sencilla cuando se introdujo suficiente pegamento en la cavidad, observándose cuando sale pegamento del orificio 12. Por lo tanto, este orificio 12 se dispone en la zona más alejada, que se rellena con pegamento en último lugar.

En la pieza soporte 2 también se pueden disponer cavidades 13 o pasajes, etc. Estas zonas se hermetizan igualmente por medio del cierre hermético 11, de modo que no puede salir pegamento en estas zonas. Del mismo modo, ciertas
30 zonas de la pieza soporte se pueden dotar de una hermetización, de modo que en estas zonas no está presente pegamento. De este modo se pueden generar zonas en las que no existe una unión entre pieza soporte y carrocería, de modo que no se efectúa un refuerzo en las mismas.

En la figura 5 se representa esquemáticamente el proceso de relleno de pegamento. El pegamento se introduce en la cavidad 16 entre pieza soporte y carrocería a partir de un depósito de pegamento 14 por medio de una bomba 15 y el
35 orificio de carga 9.

En este caso, el procedimiento para la incorporación del elemento de refuerzo se desarrolla típicamente según el estado de la técnica como sigue. Se suministra la pieza soporte al lugar de producción de la carrocería. La pieza soporte se inserta o se introduce en la cavidad a reforzar, sea manualmente o por medio de un robot. La pieza soporte se fija en la cavidad, ésto se puede efectuar arbitrariamente, a modo de ejemplo por medio de elementos de sujeción
40 dispuestos en la pieza soporte, elementos de sujeción en la carrocería, pegamento, etc. La cavidad se cierra en todos caso y la carrocería se suelda o se pega, o ambos. La carrocería se introduce en un baño de inmersión y se reviste. Después se efectúa un proceso de cochura para estos revestimientos, en todo caso, las hermetizaciones espumables dispuestas en la pieza soporte espuman en este paso del proceso. Después se introduce el pegamento en la cavidad entre carrocería y pieza soporte como se ha descrito anteriormente. Esto se efectúa, a modo de ejemplo, a través de
45 un orificio 9 en la carrocería, directamente a través de un orificio 7, en todo caso a través de un tubo flexible insertado en la carrocería, que está unido al orificio 7. El relleno correcto con pegamento se controla a través de un orificio de salida 12, y/o a través de la presión de relleno, y/o a través de la cantidad de relleno. Después de haber introducido una determinada cantidad de relleno de pegamento se puede introducir otro material en el sistema de relleno, a modo de ejemplo aire, o un material más barato que el pegamento, para prensar el pegamento que queda en los canales en
50 el espacio intermedio 16 entre pieza soporte y carrocería. De este modo se liberan los canales de pegamento, para ahorrar pegamento por una parte, y posibilitar un relleno posterior por otra parte. Según diseño de la pieza soporte, respectivamente a los canales, el flujo de pegamento se puede ajustar de modo que se emplee localmente más pegamento y se efectúe de este modo un mejor refuerzo, donde esto sea necesario.

Según la invención, el pegamento se introduce antes del revestimiento de la carrocería. De este modo se puede
55 mejorar la adherencia entre pieza soporte y carrocería, ya que entonces no se pega sobre el revestimiento, sino directamente sobre la carrocería. No obstante, la pieza soporte debe presentar adicionalmente canales de descarga,

para que el material de revestimiento pueda fluir a través de la pieza soporte en el proceso de revestimiento. Estos canales de descarga pueden ser independientes de los canales para la introducción del pegamento.

Naturalmente, la invención no está limitada al ejemplo de realización mostrado y descrito. Todas las estructuras huecas, es decir, todos los elementos de construcción con cavidades, son reforzables con los sistemas descritos anteriormente.

5

Lista de signos de referencia

	1	Elemento de refuerzo
	2	Pieza soporte
	3	Distancia
10	4	Pegamento
	5	Canal
	6	Canal
	7	Orificio de relleno
	8	Orificio de salida
15	9	Orificio de relleno
	10	Hermetización
	11	Hermetización
	12	Orificio de salida
	13	Cavidad/pasaje
20	14	Depósito de pegamento
	15	Bomba
	16	Cavidad/espacio intermedio
	20	Elemento de refuerzo
	21	Estructura de automóvil/carrocería
25	22	Pieza soporte
	23	Material espumable
	24	Grosor no espumado
	25	Distancia respecto a la carrocería
	26	Grosor espumado

30

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para el refuerzo de una cavidad (21) de un elemento de construcción, estando unido un elemento soporte (2) con el elemento de construcción en el elemento de construcción para el refuerzo, caracterizado por que el elemento soporte (1) se dispone en el elemento de construcción, por que el elemento soporte (1) presenta canales (5, 6), y por que el pegamento se introduce en la cavidad (16) entre el elemento soporte y el elemento de construcción por medio de estos canales (5, 6), después de disponer el elemento soporte (1) en el elemento de construcción, y por que el pegamento se introduce antes de un revestimiento del elemento de construcción.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el grado de relleno de la cavidad entre el elemento soporte y el elemento de construcción con pegamento se controla por medio de un orificio especial y/o de la presión de relleno de pegamento y/o de la cantidad de relleno de pegamento.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el pegamento dispuesto al menos parcialmente en los canales se expulsa por medio de aire u otro material.

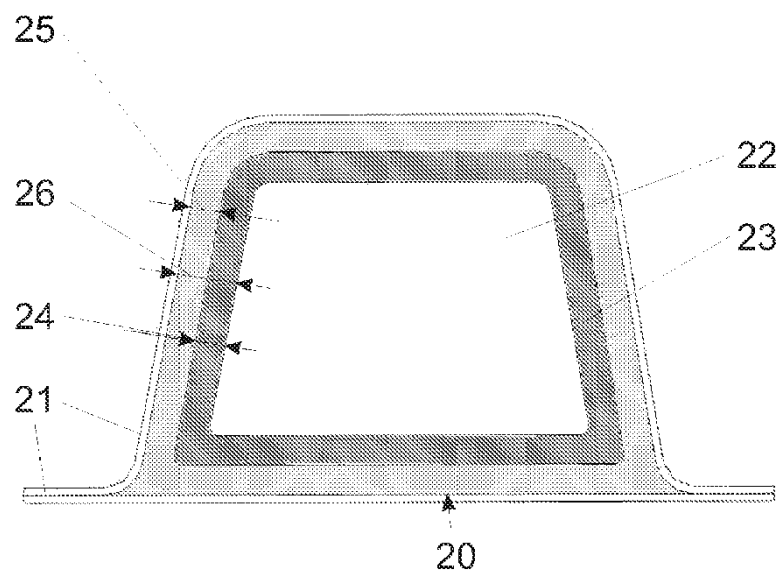


FIG. 1

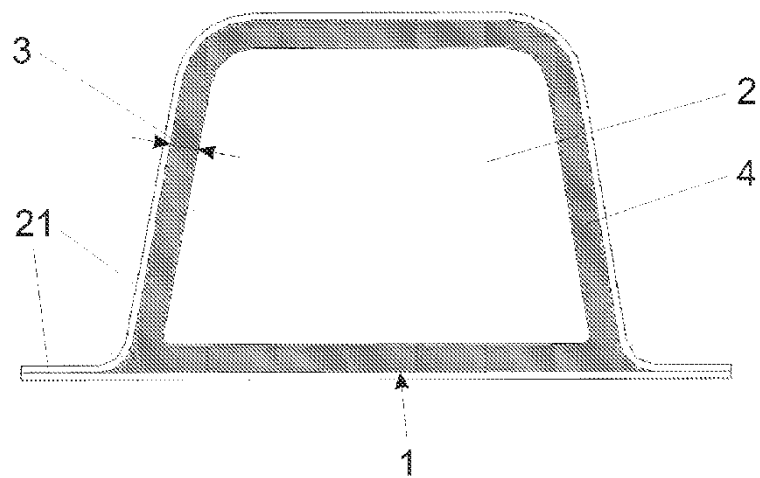


FIG. 2A

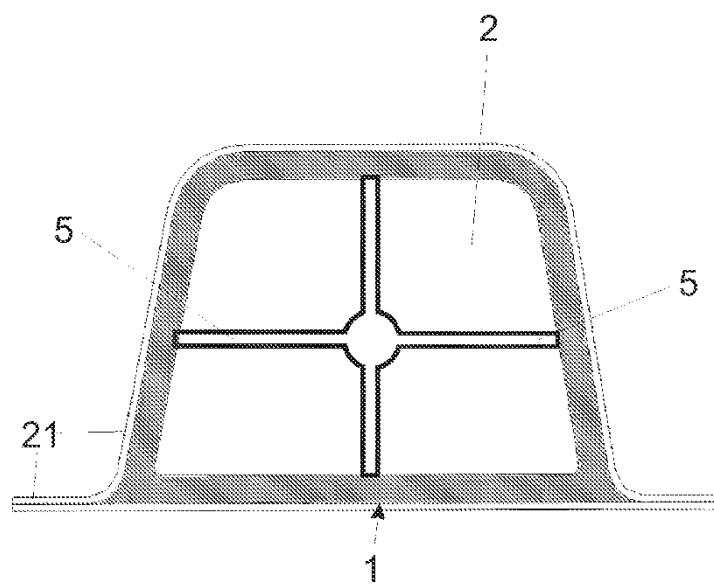


FIG. 2B

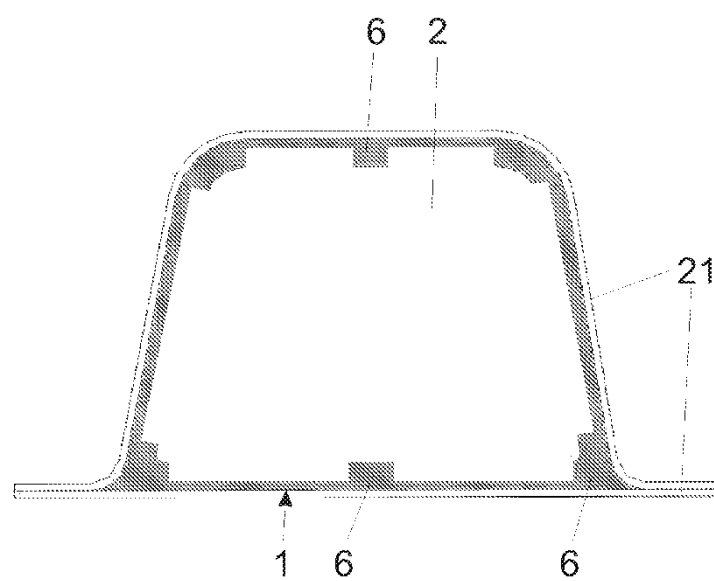


FIG. 2C

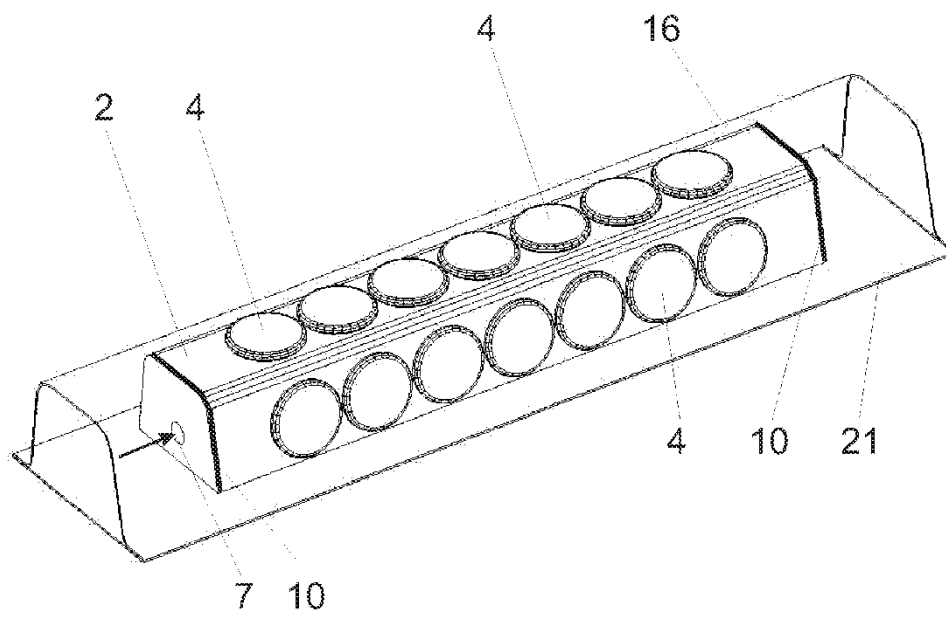


FIG. 3A

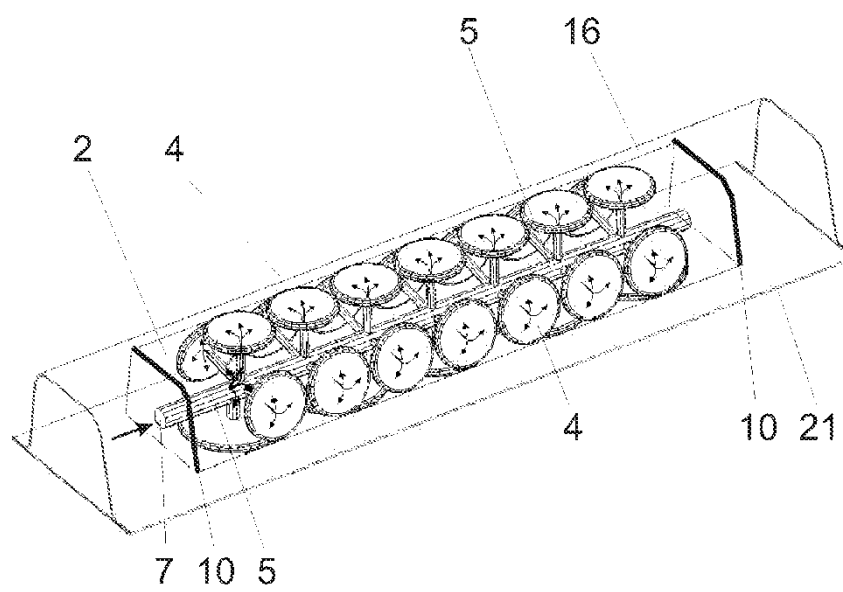


FIG. 3B

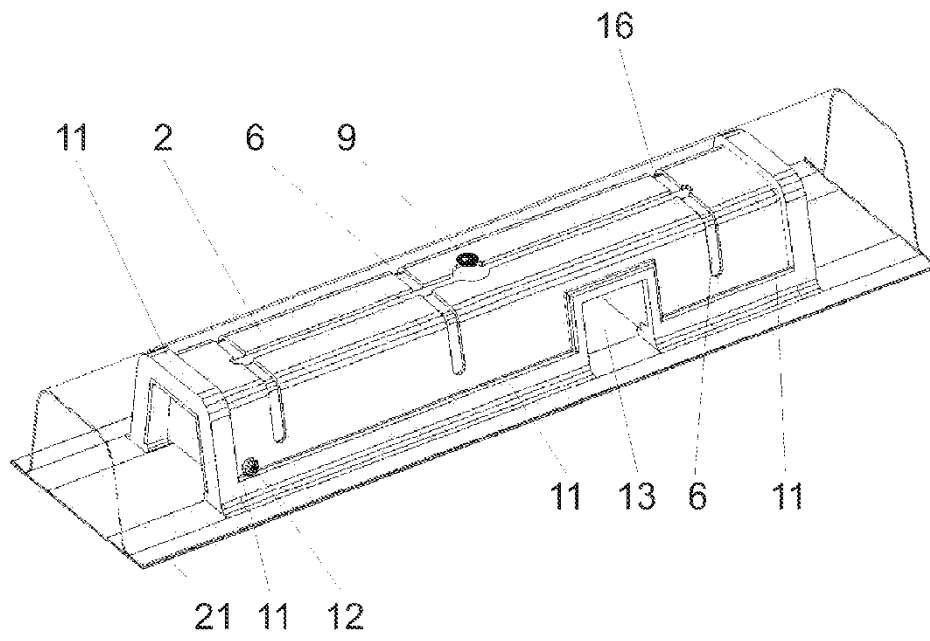


FIG. 4

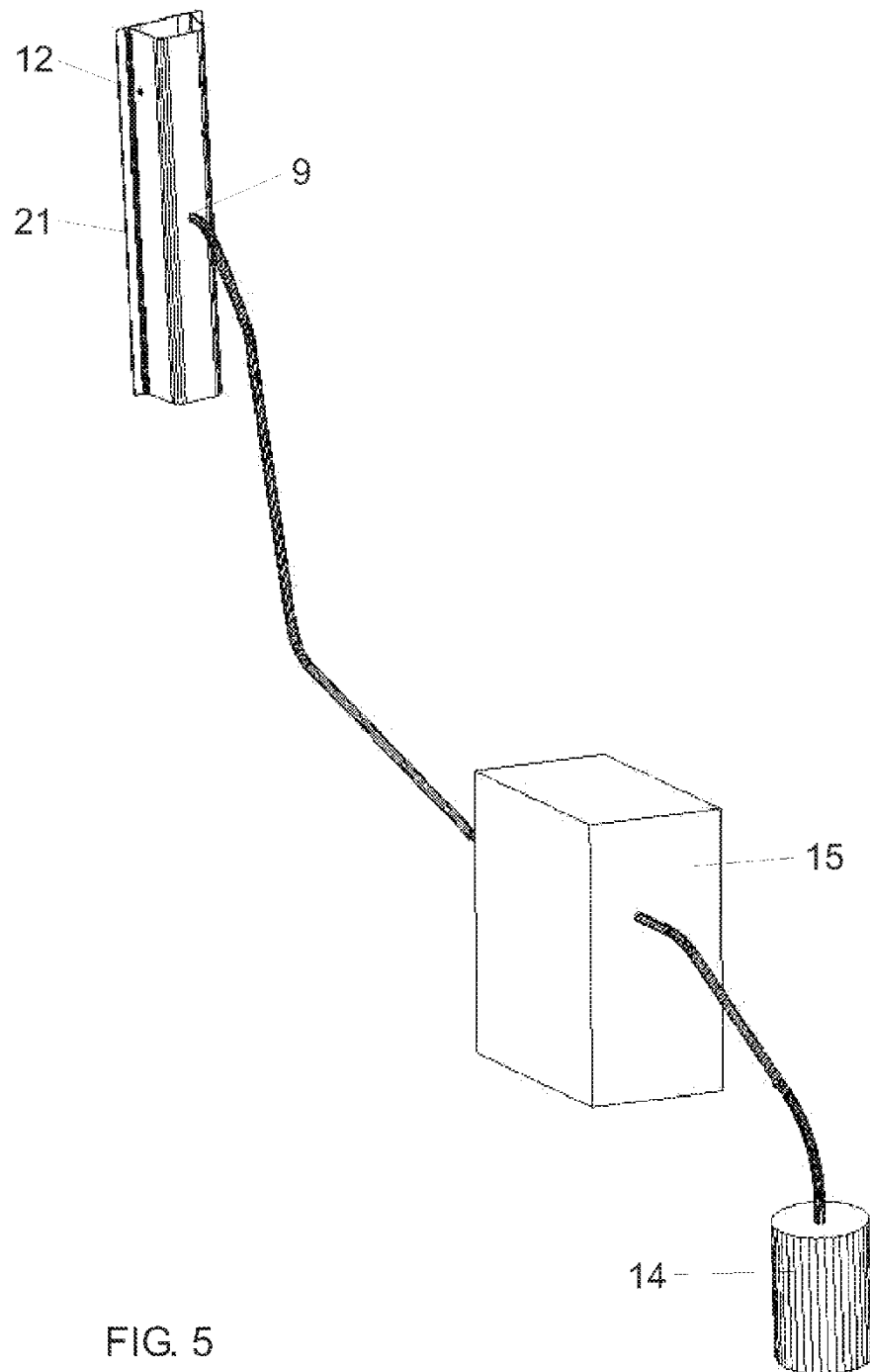


FIG. 5