

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 082**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C09J 163/04 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C09J 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2018** **PCT/EP2018/085495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019** **WO19121682**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2018** **E 18816120 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 3728370**

54 Título: **Procedimiento para unir estructuralmente sustratos con diferentes coeficientes de expansión térmica lineal**

30 Prioridad:

19.12.2017 EP 17208668

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RHEINEGGER, URS;
JENDOUBI, ELYES;
GALLO, DOMINIQUE y
KRÜGER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 963 082 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

Procedimiento para unir estructuralmente sustratos con diferentes coeficientes de expansión térmica lineal

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de las composiciones de resina epoxi termoendurecible, en particular para unir sustratos con diferentes coeficientes de expansión térmica, en particular en la carrocería de medios de transporte o electrodomésticos.

Estado de la técnica

10 Las composiciones de resina epoxi termoendurecible se conocen desde hace mucho tiempo. Un importante campo de aplicación de las composiciones de resina epoxi termoendurecible se encuentra en la construcción de vehículos, en particular para la unión en la carrocería de medios de transporte o electrodomésticos. En ambos casos, tras la aplicación de la composición de resina epoxi, el artículo unido se calienta en un horno, por lo cual también se cura la composición de resina epoxi termoendurecible.

15 El documento EP 1916272 (A1) se refiere a composiciones de resina epoxi termoendurecible que contienen al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula, al menos un agente de curado B para resinas epoxi, que se activa por temperatura elevada, y al menos un prepolímero de poliuretano bloqueado terminalmente y al menos un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo epoxi. Estas composiciones de resina epoxi son especialmente adecuadas como adhesivos termoendurecibles monocomponentes y se caracterizan por altos valores mecánicos, altas temperaturas de transición vítrea y altas resistencias al impacto.

20 Cuando dos sustratos con diferentes coeficientes de expansión térmica lineal se unen mediante pegado estructural, la etapa de curado en el horno a temperaturas de 120 - 220°C hace que los dos sustratos se expandan a diferentes longitudes. Durante el enfriamiento posterior, esto crea una gran tensión en la composición de resina epoxi curada, lo que provoca el fallo de la unión adhesiva, la deformación de los sustratos o la denominada "congelación" de la tensión en la unión adhesiva. Gracias a una tal "congelación" la unión adhesiva reacciona de manera mucho más sensible a las cargas estáticas, dinámicas y de impacto durante su vida útil, lo que puede provocar un debilitamiento de la unión adhesiva.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de procedimientos para unir estructuralmente sustratos que tienen diferentes coeficientes de expansión lineal térmica utilizando composiciones de resina epoxi termoendurecible que, por un lado, garantizan propiedades mecánicas suficientes para la unión estructural y, por otro lado, den lugar a uniones que resistan las altas tensiones que surgen durante el curado térmico sin fallo de la unión estructural.

30 Presentación de la invención

35 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar procedimientos para unir estructuralmente sustratos que tienen diferentes coeficientes de expansión térmica lineal por medio de composiciones de resina epoxi termoendurecible que, por un lado, aseguran propiedades mecánicas suficientes para la unión estructural y, por otro lado, dan como resultado uniones que soportan las altas tensiones que surgen durante el curado térmico sin fallo de la unión estructural.

Sorprendentemente, este objetivo pudo lograrse mediante el procedimiento de la invención según la reivindicación 1.

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

Formas de poner en práctica la invención

40 La presente invención se refiere a un procedimiento para unir sustratos termoendurecibles, que comprende los pasos de:

- (i) aplicar una composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente a la superficie de un sustrato termoendurecible S1, en particular un metal;
- 45 ii) poner en contacto la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada con la superficie de otro sustrato termoestable S2, en particular un metal, en cuyo caso el grosor de la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada después de la etapa ii) es ≥ 0.8 mm, en particular ≥ 1 mm;
- iii) calentar la composición a una temperatura de 100-220°C, en particular de 120-200°C, preferiblemente entre 130 y 150°C, de modo particularmente preferible entre 130 y 140°C.

La composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente comprende:

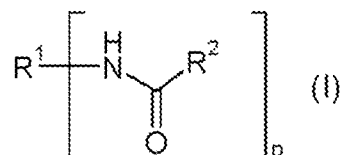
- 50 a) al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula;

b) al menos un agente de curado latente para resinas epoxi B

c) al menos un mejorador de tenacidad D;

en donde la relación en peso de dicha al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto a dicho al menos un mejorador de la tenacidad D es de 0.3 – 2.2,

5 y el mejorador de la tenacidad D es un prepolímero de poliuretano bloqueado terminalmente de fórmula (I)

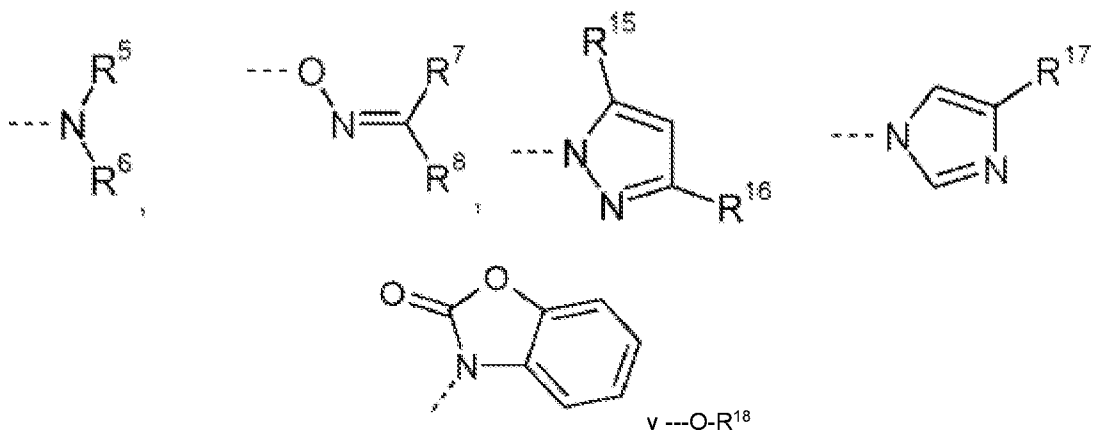


en la que R¹ es un residuo p-valente de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado con grupos isocianato tras la eliminación de los grupos isocianato terminales;

p es un valor comprendido entre 2 y 8; y

10 R² representa un grupo bloqueante que se escinde a una temperatura superior a 100°C, en donde

R² es, independientemente uno de otro, un sustituyente seleccionado del grupo formado por



15 donde

R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan cada uno independientemente un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo o R⁵ junto con R⁶, o R⁷ junto con R⁸, forman una parte de un anillo de 4 a 7 miembros opcionalmente sustituido;

R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ representan cada uno, independientemente entre sí, H o un grupo alquilo o un grupo arilo o un grupo aralquilo; y

20 R¹⁸ es un grupo aralquilo o un grupo aromático mono- o polinuclear, sustituido o no sustituido, que contiene opcionalmente grupos hidroxilo aromáticos.

La composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente tiene una expansión lineal máxima, Máx. Elongación, de ≥ 1.65 mm, determinada en un ensayo de cizalladura por tracción durante el enfriamiento de una probeta curada calentada de cizalladura por tracción.

25 La expansión máxima, Máx. Elongación, se mide en un ensayo de cizalladura por tracción a una velocidad de tracción V_{tracción} de 0.40 mm/min.

La temperatura de la probeta de cizalladura por tracción del ensayo de cizalladura por tracción al inicio de la medición es de 180°C, en particular 190°C, y al inicio de la medición la probeta de cizalladura por tracción se enfría a una temperatura de 25°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min y luego se deja a esta temperatura.

En el presente documento, el uso del término "independientemente entre sí" en relación con sustituyentes, residuos o grupos debe interpretarse en el sentido de que en la misma molécula los sustituyentes, residuos o grupos designados de la misma manera pueden aparecer simultáneamente con diferentes significados.

- 5 En el presente documento, el término "mejorador de la tenacidad" se entiende como un aditivo para una matriz de resina epoxi que, incluso con pequeñas adiciones de $\geq 5\%$ en peso, en particular $\geq 10\%$ en peso, con respecto al peso total de las composiciones de resina epoxi, provoca un aumento significativo de la tenacidad y, por lo tanto, es capaz de absorber mayores cargas de flexión, tracción, impacto o choque antes de que la matriz se desgarre o rompa.

- 10 En el presente documento, el prefijo "poli" en designaciones de sustancias tales como "poliol", "poliisocianato", "poliéster" o "poliamina" indica que la sustancia respectiva contiene formalmente más de uno de los grupos funcionales que aparecen en su designación por molécula.

Tal como se utiliza en el presente documento, "peso molecular" significa la masa molar (en gramos por mol) de una molécula. "Peso molecular medio" se refiere al peso molecular medio en número M_n de una mezcla oligomérica o polimérica de moléculas, determinado normalmente por medio de GPC frente a poliestireno como estándar.

El término "grupo hidroxilo primario" se refiere a un grupo OH que está unido a un átomo de C con dos hidrógenos.

- 15 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "grupo amino primario" se refiere a un grupo NH_2 que está unido a un residuo orgánico, mientras que el término "grupo amino secundario" se refiere a un grupo NH que está unido a dos residuos orgánicos, que en conjunto también pueden formar parte de un anillo. En consecuencia, una amina que tiene un grupo amino primario se denomina "amina primaria", una que tiene un grupo amino secundario se denomina correspondientemente "amina secundaria" y una que tiene un grupo amino terciario se denomina "amina terciaria".

En el presente documento, "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 23°C .

Descripción del procedimiento de medición de la expansión lineal máxima (elongación máxima) y la fuerza máxima

- 25 Cuando dos sustratos, por ejemplo, metales o plásticos reforzados con fibras, con diferentes coeficientes de expansión lineal térmica ($\Delta\alpha$) se unen entre sí mediante unión estructural, en particular en la construcción de carrocerías, la etapa de curado en el horno a temperaturas de $120 - 220^\circ\text{C}$, por ejemplo, al pasar por un horno de convección, hace que los dos sustratos se expandan a diferentes longitudes. Durante el enfriamiento posterior, por ejemplo, al pasar por zonas de enfriamiento, se crea un alto nivel de tensión en la composición de resina epoxi curada, lo que provoca el fallo de la unión adhesiva, la deformación de los sustratos o la denominada "congelación" de la tensión en la unión adhesiva.

- 30 Con el fin de poder investigar mejor el comportamiento de las composiciones de resina epoxi curadas, se desarrolló un procedimiento de laboratorio para evaluar su tolerancia a las tensiones "inducidas por $\Delta\alpha$ ".

- 35 En lugar de inducir una tensión a través de una expansión lineal térmica, lo que requeriría probetas con dimensiones similares a las de los componentes reales de la carrocería, en el procedimiento de laboratorio se aplicó la "tensión por $\Delta\alpha$ " a una probeta de cizalladura por tracción por medio de una máquina de ensayos de tracción. La curva de temperatura en el horno de convección se simuló mediante dos termopares que permiten controlar la temperatura de la probeta de cizalladura por tracción en la zona de la superficie de adhesión a velocidades de calentamiento y enfriamiento definidas. Dado que la fase de enfriamiento es la más crítica, sólo se aplicó tensión por medio de la máquina de ensayos de tracción durante el enfriamiento. Dependiendo del ajuste de la velocidad de tracción en la máquina de ensayos de tracción, se pueden simular casos de tensión variables que se producirían con diferentes combinaciones de sustratos.

- 40 Probetas utilizadas y su preparación

Para la simulación de las tensiones "inducidas por $\Delta\alpha$ ", se utilizaron probetas de ensayo de cizalladura por tracción que se prepararon a partir de chapa de acero galvanizado (1.5 mm de grosor, límite elástico 420 MPa) de la siguiente manera:

Preparación:

- 45 1) Limpiar la chapa de acero (25mm x 100mm x 1.5mm) con heptano y, a continuación, aceitarla de forma definida con 3g/m^2 de Anticorit PL3802-39S (aceite de embutición profunda, FUCHS Schmierstoffe GmbH).
- 2) Limitar la superficie de adhesión (10mm x 25mm) con separadores de teflón (0,5mm, 1,0 mm o 1,5mm de grosor) y aplicar la composición de resina epoxi.
- 3) Unir las chapas y fijar lateralmente cada superficie de adhesión con una abrazadera.
- 50 4) Controlar la temperatura de las probetas de cizalladura a tracción a 180°C durante 35min (tiempo de permanencia) para curar la composición de resina epoxi.

5) Retirar el espaciador de teflón una vez enfriadas las muestras.

Determinación de los parámetros

- 5 Como ya se ha mencionado, se pueden simular diferentes casos de tensión inducida por $\Delta\alpha$ con este procedimiento de ensayo ajustando la velocidad a la que se tira de la probeta de cizalladura por tracción. A continuación, se calcula la velocidad de tracción necesaria utilizando el ejemplo de una combinación de materiales formada por aluminio y acero ($\Delta\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), teniendo en cuenta las ecuaciones (1) y (2).

Expansión térmica de los cuerpos sólidos en aproximación lineal

Ecuación (1) $\Delta L = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$

Ecuación (2) $\Delta T = T_2 - T_1$

- 10 La longitud inicial L_0 de ambas piezas de unión debe ser de 1000mm. Según las curvas de temperatura comunes en hornos de convección, se definió el perfil de temperatura mostrado en la Figura 1 para calentar y enfriar las probetas. De eso resultan las temperaturas inicial y final T_1/T_2 y la diferencia de temperatura ΔT . Se seleccionaron velocidades de calentamiento y enfriamiento de 40°C/min, también habituales en la industria del automóvil.

$L_0 = 1000 \text{mm}$

15 $\alpha_{\text{acero}} = 10.8 \cdot 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$

$\alpha_{\text{alu}} = 23.8 \cdot 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$

$\Delta T = 165 [\text{K}]$

$T_2 = 190 [^\circ\text{C}]$

$T_1 = 25 [^\circ\text{C}]$

- 20 Ecuación (4)

$\Delta L_{\text{acero}} = 1000 \text{mm} \cdot 10.8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \cdot 165 \text{K} = 1.782 \text{mm}$

Ecuación (5)

$\Delta L_{\text{alu}} = 1000 \text{mm} \cdot 23.8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \cdot 165 \text{K} = 3.927 \text{mm}$

- 25 Los coeficientes de expansión térmica del acero α_{acero} y del aluminio α_{alu} se tomaron de la bibliografía. Insertando los valores definidos en las ecuaciones 1 y 2 se obtiene la expansión térmica ΔL para el acero y el aluminio según las ecuaciones 4 y 5. Esto da como resultado una diferencia de expansión lineal de 2.145 mm durante la fase de calentamiento, por la que el aluminio se dilata más que el acero. De manera correspondiente, la composición de resina epoxi curada, que forma una unión con cierre adhesivo, debe compensar una diferencia de contracción también de 2.145 mm durante la fase de enfriamiento. Teniendo en cuenta la velocidad de enfriamiento V_A de 40°C /min, se
- 30 obtiene una velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ de 0.52 mm /min según las ecuaciones 6 y 7.

Ecuación (6)

$$V_{\text{tracción}} = (\Delta L_{\text{Alu}} - \Delta L_{\text{acero}}) \cdot \frac{V_A}{(T_2 - T_1)}$$

Ecuación (7)

$$V_{\text{tracción}} = (3.927 \text{mm} - 1.782 \text{mm}) \cdot \frac{40 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}}{(190^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})} = 0.52 \text{ mm/min}$$

- 35 Realización de una medición:

1) Una probeta de cizalladura por tracción preparada según las instrucciones de preparación descritas anteriormente se sujeta en una máquina de ensayos de tracción. Sin embargo, por el momento sólo se fija la mordaza inferior. La longitud de sujeción es de 100 mm.

2) Ambos termopares se presionan contra la muestra de forma que estén en contacto con la superficie adhesiva.

- 40 3) En la unidad de control, la temperatura inicial y final se ajustan a 25°C y 180°C, especialmente a 190°C. Para las velocidades de calentamiento y enfriamiento, se introduce 40°C/min.

4) Se inicia la fase de calentamiento.

5) Cuando se alcanza la temperatura final de 180°C, especialmente 190°C, esta se mantiene mediante un conteo regresivo durante 2 min para garantizar un calentamiento uniforme de la superficie de adhesión.

6) 30 segundos antes de que finalice el conteo regresivo, la prueba de cizalladura por tracción se fija ahora también mediante la mordaza superior.

- 5 7) Una vez finalizado el conteo regresivo, se inicia automáticamente la fase de enfriamiento. Al mismo tiempo, se inicia manualmente un ensayo de cizalladura por tracción con una velocidad de tracción de 0.52 mm/min por medio del software de control de la máquina de ensayos de tracción.

Resultados de las mediciones y evaluación

- 10 Como resultado de la medición se mide la fuerza necesaria para deformar la probeta de cizalladura por tracción hasta la fractura mientras se enfría de 180°C, en particular 190°C, a 25°C. Se realiza una triple determinación por composición de resina epoxi. La expansión lineal Máx. Elongación se determina mediante la distancia transversal recorrida. Para la evaluación de la medición se toman del informe de medición los valores medios de la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, (ϵ_M2) a la fuerza máxima (σ_M2).

- 15 Cuanto mayor sea la expansión lineal máxima Máx. Elongación, más "tolerante a $\Delta\alpha$ " puede considerarse la composición de resina epoxi. Además, es ventajoso para una composición de resina epoxi "tolerante a $\Delta\alpha$ " si tiene que ser aplicada una fuerza máxima baja. De modo particularmente preferible, tal composición de resina epoxi tienen una expansión lineal máxima alta, Máx. Elongación, así como una baja fuerza máxima a aplicar.

- 20 De interés adicional es el momento del fallo. Si esto ocurre antes del final de la fase de enfriamiento, es decir, si se produce una fractura, por ejemplo, a una velocidad de tracción $V_{tracción}$ de 0-40 mm/min antes de alcanzar una expansión lineal de 1.65 mm, o a una velocidad de tracción $V_{tracción}$ de 0.52 mm/min antes de alcanzar una expansión lineal de 2.145 mm, la "tolerancia $\Delta\alpha$ " de la composición de resina epoxi se considera desventajosa, ya que dicha composición de resina epoxi conduciría al fallo de un componente en una aplicación real. Por el contrario, si la fractura se produce a deformaciones ≥ 1.65 mm, o ≥ 2.145 mm, se considera que esta es la "tolerancia $\Delta\alpha$ " preferida. Cuanto mayor sea la expansión lineal, mejor será la "tolerancia $\Delta\alpha$ ".

- 25 Otra magnitud interesante es el nivel de fuerza al final de la fase de enfriamiento, es decir, cuando se alcanza una expansión lineal de 1.65 mm o 2.145 mm. Cuanto mayor sea el nivel de fuerza aquí, se deben esperar más tensiones congeladas en la composición de resina epoxi y deformaciones irreversibles de los sustratos. En consecuencia, aquí un nivel de fuerza tan bajo como sea posible es un resultado ventajoso.

- 30 La expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se determina en un ensayo de cizalladura por tracción durante el enfriamiento de una probeta de cizalladura por tracción, curada, calentada.

Preferiblemente, la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se mide en un ensayo de cizalladura por tracción a una velocidad de tracción $V_{tracción}$ de 0.52 mm/min, preferiblemente 0.68 mm/min.

Preferiblemente, la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se determina como la expansión lineal a la fuerza máxima medida en el ensayo de cizalladura por tracción (fuerza máxima).

- 35 Preferiblemente, la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, en el ensayo de cizalladura por tracción se determina en función de la distancia transversal recorrida.

- 40 Preferiblemente, la temperatura de la probeta de cizalladura por tracción de la prueba de cizalladura por tracción al comienzo de la medición es de 180°C, en particular 190°C, y al comienzo de la medición la probeta de cizalladura por tracción se enfría a una temperatura de 25°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min y después se deja a esta temperatura. Preferiblemente, la muestra de cizalladura por tracción se calienta a una temperatura de 180°C, en particular 190°C, a una velocidad de calentamiento de 40°C/min antes del inicio de la medición.

El ensayo de cizalladura por tracción es un ensayo de cizalladura por tracción para determinar la resistencia a la cizalladura por tracción según DIN EN 1465.

- 45 Preferiblemente, el ensayo de cizalladura por tracción es un ensayo de cizalladura por tracción con probetas de ensayo de cizalladura por tracción que tienen las siguientes características:

- chapas de acero de dimensiones 25mm x 100mm x 1.5mm,
- superficie adhesiva de la composición de resina epoxi termoendurecible, monocompente, curada con las dimensiones 10mm x 25mm con un grosor de 1.5 mm, preferiblemente 1.0 mm.

- 50 Las chapas de acero utilizadas son preferentemente de acero galvanizado a fuego. Además, preferiblemente tienen un límite elástico de al menos 420 MPa para minimizar la influencia de la deformación del sustrato.

La expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se determina preferentemente en función de la distancia transversal recorrida.

Preferiblemente, las chapas de acero se limpian con heptano antes de la aplicación de la composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente y, a continuación, se aceitan de forma definida a 3 g/m² con un aceite de embutición profunda, en particular Anticorit PL3802-39S.

Preferiblemente, la composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente se cura a 180°C durante 35min.

- 5 El grosor de la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada después de la etapa ii) es ≥ 0.8 mm.

Preferiblemente, el grosor es ≥ 1 mm, ≥ 1.2 mm, preferiblemente ≥ 1.5 mm, de modo particularmente preferible 1.5 – 2.5 mm.

El grosor corresponde preferentemente a la distancia media entre los dos sustratos termoestables S1 y S2 en la zona de contacto con la composición de resina epoxi termoendurecible.

- 10 Si el grosor es inferior a 0.8 mm, se obtienen valores insuficientes para la expansión lineal máxima. Por ejemplo, puede verse en la Tabla 10 que se obtienen valores muy bajos para la expansión lineal máxima a una velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ de 0.52 mm/min cuando el grosor es de 0.5 mm. Esto puede observarse, por ejemplo, en la comparación de las probetas con un grosor de 0.5 mm con las probetas con un grosor de 1 mm, respectivamente 1.5 mm.

- 15 De la Tabla 9 se desprende además que a una velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ de 0.52 mm/min, se obtienen valores bajos para la expansión lineal máxima si la relación de peso de la al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un agente de curado D es superior a 2.2.

Si la velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ es de 0.68 mm/min, es necesaria una relación en peso de la al menos una resina epoxi A que tenga en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un reforzador de tenacidad D de 0.3 – 0.6 para obtener valores para la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, de ≥ 2.8 mm.

- 20 Preferiblemente, la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, es ≥ 1.8 mm, preferiblemente ≥ 2.0 mm, ≥ 2.145 mm, preferiblemente ≥ 2.2 mm, preferiblemente ≥ 2.5 mm, preferiblemente ≥ 2.8 mm, preferiblemente ≥ 3.0 mm, preferiblemente ≥ 3.5 mm, preferiblemente ≥ 4.0 mm.

Preferiblemente, la fuerza máxima medida es ≤ 6000 N, preferiblemente ≤ 5000 N, preferiblemente ≤ 4500 N, preferiblemente ≤ 4000 N, preferiblemente ≤ 3500 N, preferiblemente ≤ 3000 N, preferiblemente ≤ 2500 N, preferiblemente ≤ 2000 N.

- 25 Preferiblemente, la fuerza medida al alcanzar la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, es de ≥ 1.8 mm, preferiblemente ≥ 2.0 mm, preferiblemente 2.145 mm, ≤ 4000 N, preferiblemente ≤ 3000 N, preferiblemente ≤ 2500 N, preferiblemente ≤ 2000 N, preferiblemente ≤ 1500 N, preferiblemente ≤ 1000 N, preferiblemente ≤ 800 N, preferiblemente ≤ 700 N.

- 30 Por materiales termoendurecibles S1 o S2 se entienden materiales que son dimensionalmente estables a una temperatura de curado de 100 - 220°C, preferiblemente 120 - 200°C, al menos durante el tiempo de curado. En particular, se trata de metales y plásticos tales como ABS, poliamida, resina epoxi, resina de poliéster, éter de polifenileno, plásticos reforzados con fibras tales como plásticos reforzados con fibra de vidrio y fibra de carbono. Los plásticos especialmente preferidos son los plásticos reforzados con fibra. Preferiblemente, al menos un material es un metal.

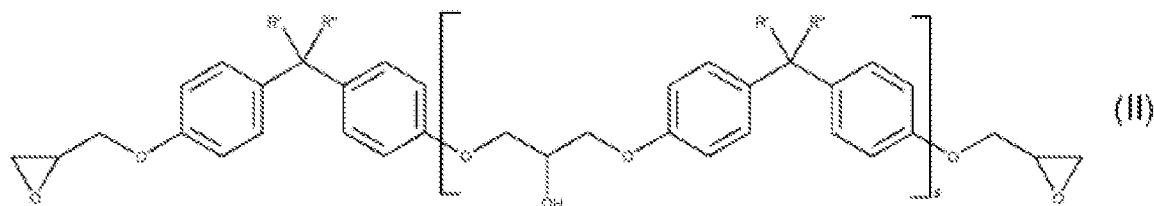
- 35 La adhesión de sustratos termoendurecibles, en particular metales, con diferentes coeficientes de expansión térmica lineal ($\Delta\alpha$) y/o la adhesión de metales con plásticos reforzados con fibras se considera un procedimiento especialmente preferido, en particular en la construcción de carrocerías en la industria del automóvil. Los metales preferidos son principalmente el acero, en particular el galvanizado electrolíticamente, el galvanizado a fuego, el acero aceitado, el acero recubierto de Bonazink y, posteriormente, el acero fosfatado, así como el aluminio, en particular en las variantes que se encuentran típicamente en la construcción de automóviles.

De manera particularmente preferente, la diferencia del coeficiente de expansión térmica lineal ($\Delta\alpha$) entre el material termoendurecible S1 y el material termoendurecible S2 es de $10 - 25 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$, en particular de $10 - 15 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$.

- 40 Preferiblemente, en la etapa iii) calentar la composición a una temperatura de 100 - 220°C, en particular de 120 - 200°C, preferiblemente entre 140 y 200°C, de modo particularmente preferible entre 150 y 190°C, la composición se deja a la temperatura mencionada durante 5 min - 6 h, 10 min - 2 h, 10 min - 60 min, 10 min - 30 min, de modo particularmente preferible 10 min - 20 min.

- 45 La resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula es preferiblemente una resina epoxi líquida o una resina epoxi sólida. El término "resina epoxi sólida" es bien conocido por los expertos en epoxi y se utiliza en contraste con "resinas epoxis líquidas". La temperatura de transición vítrea de las resinas sólidas es superior a la temperatura ambiente, es decir, se pueden triturar hasta obtener polvos que pueden verse a temperatura ambiente.

- 50 Las resinas epoxi preferidas tienen la fórmula (II)



En este caso, los sustituyentes R' y R'', independientemente entre sí, representan H o CH₃.

En el caso de las resinas epoxi sólidas, el índice s representa un valor > 1.5, en particular de 2 a 12.

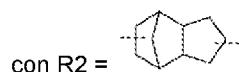
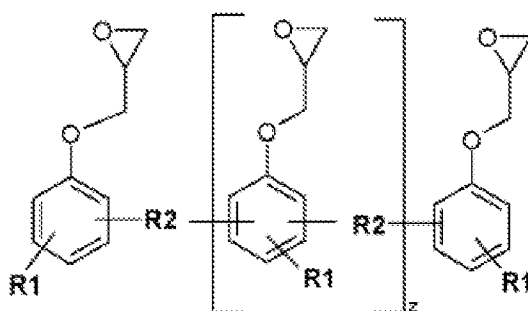
Tales resinas epoxi sólidas están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Dow o Huntsman o Hexion.

- 5 Los compuestos de fórmula (II) que tienen un índice s de 1 a 1.5 son denominados resinas epoxi semisólidas por los expertos en la materia. A efectos de la presente invención, estos también se consideran resinas sólidas. Sin embargo, como resinas epoxi sólidas se prefieren las resinas epoxi en sentido estricto, es decir, cuando el índice s tiene un valor > 1.5.

- 10 En el caso de las resinas epoxi líquidas, el índice s representa un valor inferior a 1. Preferentemente, s representa un valor inferior a 0.2.

Por lo tanto, se trata preferentemente de éteres diglicídicos de bisfenol-A (DGEBA), de bisfenol-F así como de bisfenol-A/F. Tales resinas líquidas están disponibles por ejemplo como Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman) o D.E.R.™ 331 o D.E.R.™ 330 (Dow) o Epikote 828 (Hexion).

- 15 También son adecuados como resina epoxi A las denominadas novolacas epoxi. Estas tienen en particular la siguiente fórmula



o CH₂, R1 = H o metilo y z = 0 a 7.

En particular, se trata de novolacas epoxi de fenol o cresol (R2 = CH₂).

- 20 Tales resinas epoxi están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial EPN o ECN, así como Tactix® de Huntsman o bajo la línea de productos D.E.N.™ de Dow Chemical.

Preferentemente, la resina epoxi A representa una resina epoxi líquida de fórmula (II).

- 25 En una forma de realización particularmente preferida, la composición de resina epoxi termoendurecible comprende tanto al menos una resina epoxi líquida de la fórmula (II) con s < 1, en particular menos de 0.2, como también al menos una resina epoxi sólida de la fórmula (II) con s > 1.5, en particular de 2 a 12.

La cantidad de resina epoxi A es preferentemente del 10 al 60% en peso, en particular del 30 al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi.

Además, es ventajoso si 60-100 % en peso, en particular 60-80 % en peso, de la resina epoxi A es una resina epoxi líquida antes mencionada.

- 30 Además, es ventajoso si 0-40 % en peso, en particular 20-40 % en peso, de la resina epoxi A es una resina epoxi sólida mencionada anteriormente.

La composición de resina epoxi termoendurecible contiene al menos un agente de curado latente B para resinas epoxi. Este se activa por temperatura elevada, preferentemente a temperaturas de 70°C o más.

Preferiblemente, se trata de un agente de curado seleccionado del grupo que consiste en diciandiamida; guanidinas; anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes; dihidrazidas y aminoguanidinas.

- 5 Particularmente preferido es el agente de curado B diciandiamida.

La cantidad del agente de curado latente B para resinas epoxi, es ventajosamente 0.1 - 30% en peso, en particular 0.2 - 10% en peso, preferentemente 1 - 10% en peso, más preferentemente 5 - 10% en peso, con respecto al peso de la resina epoxi A.

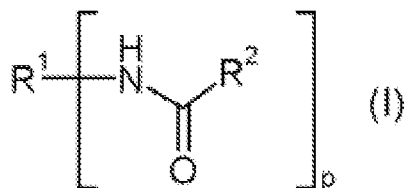
- 10 Preferiblemente, la composición de resina epoxi termoendurecible contiene además al menos un acelerador C para resinas epoxi. Tales agentes aceleradores del curado son preferentemente ureas sustituidas como, por ejemplo, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clortolurón) o fenil-dimetilureas, en particular p-clorofenil-N,N-dimetilurea (monurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (diurón). Además, pueden utilizarse compuestos de la clase de los imidazoles, como 2-isopropilimidazol o 2-hidroxi-N-(2-(2-hidroxifenil)-4,5-dihidroimidazol-1-il)etil)benzamida, imidazolinas y complejos de amina.

- 15 Preferiblemente, el acelerador C para resinas epoxi se selecciona de la lista que consiste en ureas sustituidas, imidazoles, imidazoles y complejos de amina.

Particularmente preferido, el acelerador C para resinas epoxi se selecciona de la lista que consiste en ureas sustituidas y complejos de amina, especialmente cuando el agente de curado latente B es una guanidina, en particular diciandiamida.

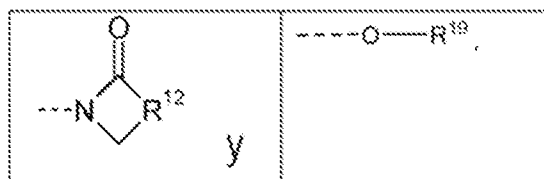
- 20 La composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente comprende al menos un mejorador de tenacidad D. El mejorador de tenacidad D puede ser sólido o líquido.

El mejorador de tenacidad D es un polímero de poliuretano bloqueado terminalmente de fórmula (I).



- 25 Aquí, R¹ es un residuo p-valente de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, acabado con grupos isocianato tras la eliminación de los grupos isocianato terminales, y p es un valor de 2 a 8.

Además, R² es un grupo bloqueante que se disocia a una temperatura superior a 100°C, en donde R² no es un sustituyente seleccionado del grupo formado por

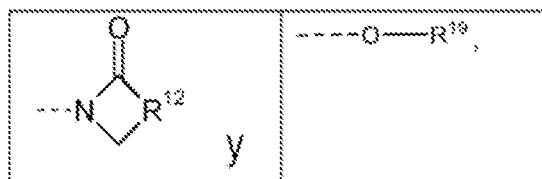


en el que

- 30 R¹² representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 5 átomos de C que opcionalmente tiene dobles enlaces o está sustituido, o un grupo fenileno o un grupo fenileno hidrogenado, en particular ε-caprolactama tras la eliminación del protón NH; y

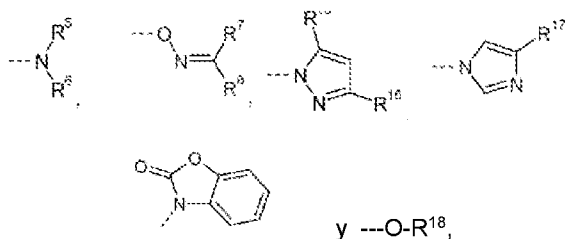
- 35 R¹⁹ representa bisfenoles, tras la eliminación de un grupo hidroxilo, en particular bis-fenol-A, bis-fenol-F y 2,2'-dialil-bisfenol-A, particularmente preferidos bis-fenol-A y bis-fenol-F. En este contexto, el término "bisfenoles" se entiende preferentemente como compuestos que contienen, como característica estructural común, dos anillos de fenol unidos a través de un átomo de carbono.

Sorprendentemente, se observó que debido a los sustituyentes antes mencionados

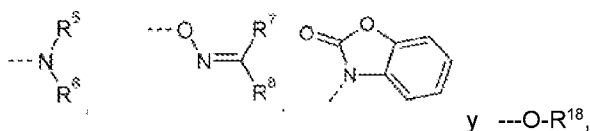


se obtienen valores insuficientes para la expansión lineal máxima, Máx. Elongación. Esto puede verse, por ejemplo, comparando los ejemplos 8 y 9 de la Tabla 4 con los ejemplos de la Tabla 3.

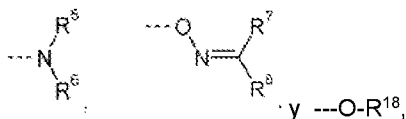
- 5 R^2 representa un grupo bloqueante que se disocia a una temperatura superior a 100°C , y R^2 representa independientemente un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en



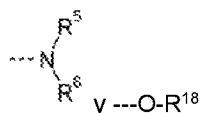
en particular



- 10 preferiblemente



de modo particularmente preferido



y del modo más preferido

- 15 $---O-R^{18}$

en donde

R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno independientemente entre sí un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo o R^5 junto con R^6 , o R^7 junto con R^8 , forman parte de un anillo de 4 a 7 miembros opcionalmente sustituido;

- 20 R^{15} , R^{16} y R^{17} representan cada uno independientemente entre sí H o un grupo alquilo o un grupo arilo o un grupo aralquilo; y

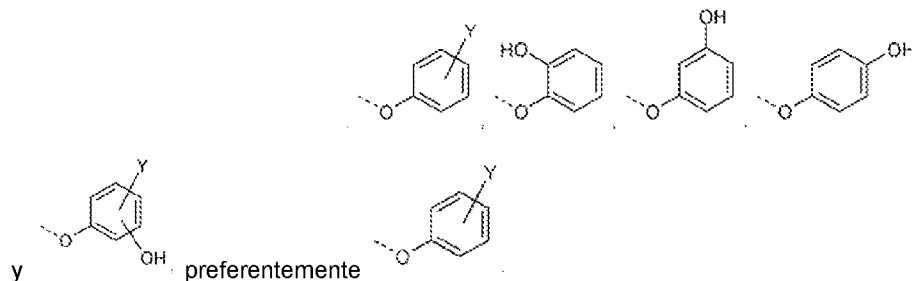
R^{18} es un grupo aralquilo que tiene un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo aromático mononuclear sustituido o no sustituido que opcionalmente tiene grupos hidroxilo aromáticos.

- 25 Sorprendentemente, se ha encontrado que se obtienen valores más altos para el módulo E, la resistencia a la tracción, la elongación a la ruptura, la resistencia a la cizalladura por tracción, la resistencia al pelado angular y la resistencia al pelado por impacto. Esto puede observarse, por ejemplo, en la Tabla 3 en la comparación de los Ejemplos 1-7.

En particular, los fenoles tras la eliminación de un grupo hidroxilo deben considerarse como R^{18} . Ejemplos preferidos de tales fenoles se seleccionan en particular de la lista que consiste en fenol, cresol, 4-metoxifenol (HQMME), resorcinol, pirocatecol, cardanol (3-pentadecenilfenol (de aceite de cáscara de anacardo)) y nonilfenol.

Por otra parte, como R¹⁸, deben considerarse en particular el alcohol hidroxibencílico y el alcohol bencílico tras la eliminación de un grupo hidroxilo.

5 en



10 los residuos alilo, metilo, nonilo, dodecilo, fenilo, éter alquílico, en particular éter metílico, éster de ácido carboxílico o un residuo de alquilo de C₁₅ insaturado que tenga de 1 a 3 dobles enlaces. Del modo más preferido, Y se selecciona del grupo que consiste en éter alquílico, en particular éter metílico, y residuo de alquilo de C₁₅ insaturado con 1 a 3 dobles enlaces.

15 preferidos de tales fenoles se seleccionan de la lista que consiste en 4-metoxifenol (HQMME) y cardanol (3-pentadecenilfenol (de aceite de cáscaras de anacardo)).

Si R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R^{9'}, R¹⁰, R¹¹, R¹⁵, R¹⁶ o R¹⁷ representan un grupo alquilo, se trata en particular de un grupo alquilo, lineal o ramificado, de C₁-C₂₀.

20 aromático unido vía metileno, en particular un grupo bencílico.

Si R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R^{9'} o R¹⁰ representa un grupo alquilarilo, se trata en particular de un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ que está unido por fenileno, como toliolo o xililo, por ejemplo.

25 reactivos R^2H . Si se utiliza más de uno de estos compuestos reactivos con isocianato, la reacción puede llevarse a cabo secuencialmente o con una mezcla de estos compuestos.

El prepolímero de poliuretano terminado en isocianato en el que se basa R¹ puede prepararse en particular a partir de al menos un diisocianato o triisocianato y de un polímero Q_{PM} terminado en amino, tiol o hidroxilo.

30 productos disponibles en el mercado como el diisocianato de metileno difenilo (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-naftaleno (NDI), diisocianato de dicitclohexilmetilo (H₁₂MDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI), etc., así como sus derivados. Se prefieren HDI, IPDI, MDI o TDI.

35 Los triisocianatos adecuados son los trímeros o biuretes de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, en particular los isocianuratos y biuretes de los diisocianatos descritos en el párrafo anterior. Por supuesto, también pueden utilizarse mezclas adecuadas de diisocianatos o triisocianatos.

Los polímeros Q_{PM} con grupos amino, tiol o hidroxilo terminales son particularmente adecuados como polímeros Q_{PM} con dos o tres grupos amino, tiol o hidroxilo terminales.

40 Los polímeros Q_{PM} tienen ventajosamente un peso equivalente de 300 – 6000, en particular de 600 – 4000, preferentemente de 700 - 2200 g/equivalente de grupos reactivos con NCO.

45 copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en hidroxilo y mezclas de los mismos; se prefieren particularmente los politetrametilen-éter-glicoles y los polibutadienos terminados en hidroxilo.

Pueden utilizarse uno o más politetrametilen-éter-glicoles. El politetrametilen-éter-glicol también se denomina politetrahidrofurano o PTMEG. El PTMEG puede producirse, por ejemplo, por polimerización del tetrahidrofurano, por ejemplo, mediante catálisis ácida. Los politetrametilen-éter-glicoles son en particular dioles.

- 5 Los politetrametilen-éter-glicoles están disponibles comercialmente; por ejemplo, los productos PolyTHF® de BASF como PolyTHF®2000, PolyTHF®2500 CO o PolyTHF®3000 CO, los productos Terathane® de Invista B.V o los productos Polymeg® de LyondellBasell.

La funcionalidad OH del politetrametilen-éter-glicol utilizado está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2, por ejemplo, en el intervalo de 1.9 a 2.1. Esto viene dado por la polimerización catiónica del monómero de partida tetrahidrofurano.

- 10 Ventajosamente, los politetrametilen-éter-glicoles tienen números OH comprendidos entre 170 de mg/KOH g y 35 mg de KOH/g, preferentemente en el intervalo de 100 mg de KOH/g a 40 mg de KOH/g, y más preferentemente de 70 a 50 mg de KOH/g. A menos que se indique lo contrario, en la presente solicitud el número OH se determina por titulación según DIN 53240. Aquí el número de hidroxilo se determina por acetilación con anhídrido acético y titulación posterior del exceso de anhídrido acético con solución alcohólica de hidróxido de potasio.

- 15 Conociendo la difuncionalidad, los pesos equivalentes OH o el peso molecular medio del politetrametilen-éter-glicol utilizado pueden determinarse a partir de los números de hidroxilo determinados por titulación.

Ventajosamente, los politetrametilen-éter-glicoles utilizados en la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular medio en el intervalo de 600 a 5000 g/mol, de modo más preferible de 1000 a 3000 g/mol y de modo particularmente preferible en el intervalo de 1500 a 2500 g/mol, especialmente alrededor de 2000 g/mol.

- 20 Pueden utilizarse uno o más polibutadienos hidroxiterminados. También pueden utilizarse mezclas de dos o más polibutadienos hidroxiterminados.

- 25 Los polibutadienos hidroxiterminados adecuados son, en particular, los preparados mediante polimerización por radicales libres de 1,3-butadieno utilizando, por ejemplo, un azonitrilo o peróxido de hidrógeno como iniciador. Los polibutadienos hidroxiterminados están disponibles comercialmente, por ejemplo, los productos Poly bd® de Cray Valley como Poly bd® R45V, Polyvest®HT de Evonik, así como Hypro®2800X95HTB de Emerald Performance Materials LLC.

El polibutadieno hidroxiterminado tiene preferentemente un peso molecular medio inferior a 5000, preferentemente del orden de 2000 a 4000 g/mol. La funcionalidad OH del polibutadieno hidroxiterminado se encuentra preferentemente en el intervalo de 1.7 a 2.8, preferentemente de 2.4 a 2.8.

- 30 Se prefieren además los polibutadienos hidroxiterminados que tienen un contenido de acrilonitrilo inferior al 15%, preferiblemente inferior al 5%, de modo particularmente preferible inferior al 1%, de modo particularmente preferible inferior al 0.1%. Los más preferidos son los polibutadienos hidroxiterminados sin acrilonitrilo.

- 35 Con respecto al peso total de los polioles utilizados para preparar el polímero terminado en isocianato, la cantidad total de politetrametilen-éter-glicol y polibutadieno hidroxiterminado es preferiblemente de al menos el 95% en peso y preferiblemente de al menos el 98% en peso. En una forma de realización preferida, sólo el politetrametilen-éter-glicol y/o el polibutadieno hidroxiterminado se utilizan como polioles.

La proporción en peso entre politetrametilen-éter-glicol y polibutadieno hidroxiterminado está preferiblemente en el intervalo de 100/0 a 70/30, de modo más preferible de 100/0 a 60/40, más preferiblemente de 100/0 a 90/10, y de modo muy particularmente preferible 100/0.

- 40 Esto es ventajoso porque de esta manera se obtienen valores más altos para el módulo E, la resistencia a la tracción, la elongación a la ruptura, la resistencia a la cizalladura por tracción, la resistencia al pelado angular y la resistencia al pelado por impacto. Esto puede verse, por ejemplo, en la comparación de los ejemplos 2 y 3 en la Tabla 3.

- 45 En una forma de realización preferida, el prepolímero de poliuretano se prepara a partir de al menos un diisocianato o trisocianato y de un polímero Q_{PM} con grupos amino, tiol o hidroxilo terminales. El prepolímero de poliuretano se prepara de una manera conocida por los expertos en poliuretanos, en particular utilizando el diisocianato o el trisocianato en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos amino, tiol o hidroxilo del polímero Q_{PM}.

El prepolímero de poliuretano con grupos isocianato presenta preferentemente un carácter elástico. Presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g inferior a 0°C.

- 50 Una relación en peso de la al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un mejorador de tenacidad D es de 0.3 - 2.2.

Una relación de peso inferior a 0.3 es desventajosa porque hace que las composiciones se curen muy lentamente o no se curen en absoluto. Además, se obtienen valores especialmente bajos en el módulo E, la resistencia a la tracción y la resistencia al pelado angular.

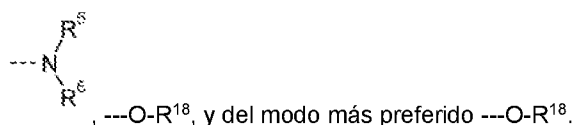
Una relación en peso superior a 2.2 es desventajosa en la medida en que da lugar a composiciones con valores bajos de resistencia al pelado por impacto y expansión lineal máxima.

Esto puede observarse, por ejemplo, en la Tabla 6.

- 5 Preferiblemente, la relación en peso de la al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un mejorador de tenacidad D es de 0.4 - 2.0, de modo particularmente preferible 0.5 - 1.8, de modo particularmente preferible 0.6 - 1.4. Esto es ventajoso porque permite que las composiciones tengan valores altos de resistencia al pelado angular y de resistencia al pelado por impacto.

- 10 Además, puede ser ventajoso si la relación de peso es de 0.3 - 2.2, de modo particularmente preferible 0.4 - 2.2, 0.6 - 2.2, 1.0 - 2.2, 1.4 - 2.2, de modo particularmente preferible 1.8 - 2.2. Esto es ventajoso en el sentido de que las composiciones tienen altos valores de módulo E y resistencia a la tracción.

Si la relación de peso es de 0.4 - 2.0, en particular de 0.4 - 1.8, preferiblemente de 0.4 - 1.4, de modo particularmente preferible de 0.4 - 1.0, esto es ventajoso en el sentido de que las composiciones tienen valores elevados de resistencia al pelado por impacto a -30°C, cuando R² se selecciona del grupo que consiste en



- 15 Además, puede ser ventajoso si la relación de peso es de 0.3 - 2.0, en particular 0.3 - 1.8, 0.3 - 1.4, 0.3 - 1.0, 0.3 - 0.6, preferiblemente 0.3 - 0.4. De este modo se obtienen composiciones con valores elevados para la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, y se obtiene la fuerza máxima.

- 20 En otra forma de realización preferida, la composición comprende además al menos un relleno F. Preferentemente, este relleno es mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, sienita, clorita, bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molido), dolomita, cuarzo, sílice (pirogénica o precipitada), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, esferas huecas de cerámica, esferas huecas de vidrio, esferas huecas orgánicas, esferas de vidrio, pigmentos de color.

Ventajosamente, la cantidad total de relleno total F es del 5-40% en peso, preferiblemente del 10-30% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi.

- 25 En otra forma de realización, la composición puede comprender un agente espumante físico o químico, tal como el disponible bajo el nombre comercial Expancel™ de Akzo Nobel o Celogen™ de Chemtura o bajo el nombre comercial Luvopor® de Lehmann & Voss, por ejemplo. La cantidad de agente espumante es típicamente de 0.1 - 3% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi. Preferiblemente, la composición tiene menos de 1 % en peso, preferiblemente menos de 0.5 % en peso, de modo particularmente preferible menos de 0.3 % en peso, de modo particularmente preferible menos de 0.1 % en peso, de agente espumante físico o químico, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi.
- 30

En otra forma de realización preferida, la composición comprende adicionalmente al menos un diluyente reactivo G que contiene grupos epoxi. Tales diluyentes reactivos son conocidos por el experto en la materia. Ejemplos preferidos de diluyentes reactivos portadores de grupos epoxi son:

- 35
- Éteres glicidílicos de alcoholes monofuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta de C₄ - C₃₀, por ejemplo, éteres glicidílicos de butanol, éteres glicidílicos de hexanol, éteres glicidílicos de 2-etilhexanol, éteres glicidílicos de alilo, éteres glicidílicos de tetrahidrofurfurilo y furfurilo, éteres glicidílicos de trimetoxisililo, etc.
 - 40
 - Éteres glicidílicos de alcoholes difuncionales saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta de C₂ - C₃₀, por ejemplo, éteres glicidílicos de etilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, éteres diglicidílicos de ciclohexanodimetanol, éteres diglicidílicos de neopentilglicol, etc.
 - Éteres glicidílicos de alcoholes trifuncionales o polifuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, como el aceite de ricino epoxidado, el trimetilolpropano epoxidado, el pentaeritrol epoxidado o los éteres poliglicidílicos de polioles alifáticos como el sorbitol, el glicerol, el 45 trimetilolpropano, etc.
 - Éteres glicidílicos de compuestos de fenol y anilina, como el éter glicidílico de fenilo, el éter glicidílico de cresilo, el éter glicidílico de p-terc-butilfenilo, el éter glicidílico de nonilfenol, el éter glicidílico de 3-n-pentadecenilo (de aceite de cáscara de anacardo), la N,N-diglicidilalanilina, etc.
 - Aminas epoxidadas como la N,N-diglicidilciclohexilamina, etc.
 - 50
 - Ácidos mono- o dicarboxílicos epoxidados, como ésteres glicidílicos del ácido neodecanoico, ésteres glicidílicos del ácido metacrílico, ésteres glicidílicos del ácido benzoico, ésteres diglicidílicos de los ácidos ftálico, tetra- y hexahidroftálico, ésteres diglicidílicos de ácidos grasos diméricos, etc.

- Polioles de poliéter epoxidados di- o trifuncionales, de bajo a alto peso molecular, tales como éter diglicidílico de polietilenglicol, éter diglicidílico de polipropilenglicol, etc.

Son particularmente preferidos el éter diglicidílico de hexanodiol, el éter glicidílico de cresilo, el éter glicidílico de p-terc-butilfenilo, el éter diglicidílico de polipropilenglicol y el éter diglicidílico de polietilenglicol.

- 5 Ventajosamente, la cantidad total del diluyente reactivo G portador de grupo epoxi es 0.1 - 15% en peso, preferentemente 0.1 - 5% en peso, de modo particularmente preferido 0.1 - 2% en peso, de modo particularmente preferido 0.2 - 1% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi.

- 10 La composición puede comprender otros constituyentes, en particular catalizadores, estabilizadores, en particular estabilizadores al calor y/o a la luz, agentes tixotrópicos, plastificantes, disolventes, rellenos minerales u orgánicos, agentes espumantes, colorantes y pigmentos, inhibidores de corrosión, tensioactivos, antiespumantes y promotores de adherencia.

Los ésteres fenólicos del ácido alquil sulfónico o la N-butilamida del ácido benceno sulfónico, disponibles comercialmente como Mesamoll® o Dellatol BBS de Bayer, son particularmente adecuados como plastificantes.

- 15 En particular, los fenoles opcionalmente sustituidos, como BHT o Wingstay® T (Elikem), las aminas estéricamente impedidas o los compuestos de N-oxilo, como TEMPO (Evonik), son adecuados como estabilizantes.

Una composición de resina epoxi monocomponente particularmente preferida comprende:

- 10-60% en peso, en particular 20-40% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi, de resina epoxi A que tenga en promedio más de un grupo epoxi por molécula; preferentemente 60-100% en peso, en particular 60-80% en peso, de la resina epoxi A es una resina epoxi líquida y 0-40% en peso, en particular 20-40% en peso, de la resina epoxi A es una resina epoxi sólida;
- al menos un agente de curado latente para resinas epoxi B, preferentemente seleccionado entre diciandiamida, guanidinas, anhídridos de ácidos carboxílicos polivalentes, dihidrazidas y aminoguanidinas, y derivados de los mismos y se prefiere diciandiamida;
- preferentemente al menos un acelerador C seleccionado de la lista que consiste en ureas sustituidas, imidazoles, imidazolinas y complejos amínicos, en particular seleccionado de la lista que consiste en ureas sustituidas y complejos amínicos, en particular preferentemente ureas sustituidas;
- al menos un mejorador de tenacidad D mencionado anteriormente, en cuyo caso son preferidos los que se han descrito anteriormente como mejoradores de tenacidad D preferidos, y la proporción del mejorador de tenacidad D es preferiblemente del 20 -60% en peso, del 25 -55% en peso, del 30 -50% en peso, en particular preferiblemente del 30 -40% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi;
- preferiblemente 5-40% en peso, de modo particularmente preferible 10-30% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi, de un relleno F seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en wollastonita, carbonato cálcico, óxido cálcico, pigmentos colorantes, en particular negro de humo, y sílices pirogénicas, en particular carbonato cálcico, óxido cálcico y sílices pirogénicas;
- preferentemente 0.1 - 15% en peso, preferentemente 0.1 - 5% en peso, de modo particularmente preferido 0.1 - 2% en peso, de modo particularmente preferido 0.2 - 1% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi, de un diluyente reactivo G que contenga un grupo epoxi;

donde

- la relación de peso de la al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un mejorador de tenacidad D es de 0.3 - 2.2, 0.4 - 2.0, de modo particularmente preferible de 1.0 - 1.8.

- 45 Además, puede ser ventajoso si la composición de resina epoxi monocomponente preferida comprende más del 80% en peso, preferiblemente más del 90% en peso, de modo particularmente preferible más del 95% en peso, de modo particularmente preferible más del 98% en peso, del modo más preferible más del 99% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina epoxi, de los constituyentes mencionados.

Un ejemplo de una composición particularmente preferida es, por ejemplo, el Ejemplo 13 de la Tabla 5.

Es ventajoso si la composición de resina epoxi según la invención tiene una viscosidad a 25°C de 100 - 10000 Pa*s, en particular 500 - 5000 Pa*s, preferiblemente 1000 - 3000 Pa*s. Esto es ventajoso porque garantiza una buena aplicabilidad. Preferiblemente, la viscosidad se mide como se describe en la parte de los ejemplos.

- 50 Son particularmente preferidas las composiciones de resina epoxi termoendurecible que, en estado curado
- tienen una resistencia a la cizalladura por tracción, en particular medida según DIN EN 1465, de modo particularmente preferible como se describe en la parte de los ejemplos, de más de 10 MPa, más de 15 MPa, más de 20 MPa, y/o

- tienen una resistencia a la tracción, medida en particular según la norma DIN EN ISO 527, de modo particularmente preferido según se describe en la parte de los ejemplos, de más de 10 MPa, más de 15 MPa, más de 20 MPa, y/o
- tienen una elongación a la ruptura, medido en particular según la norma DIN EN ISO 527, de modo particularmente preferido según se describe en la parte de los ejemplos, de más del 10 %, más del 20 %, más del 30 %, en particular del 30 - 200 %, de modo particularmente preferido del 30 - 150 %, y/o
- tienen un módulo de elasticidad, en particular medido según la norma DIN EN ISO 527, de modo particularmente preferido como se describe en la parte de los ejemplos, de 300 - 1000 MPa, en particular de 500 - 800 MPa.
- tienen una resistencia al pelado por impacto, en particular medida según la norma ISO 11343. De modo particularmente preferido según se describe en la parte de los ejemplos, de más de 30 N/mm, más de 40 N/mm, más de 60 N/mm a 23°C, y/o
- tienen una resistencia al pelado angular, en particular medida según la norma DIN 53281, de modo particularmente preferido como se describe en la parte de los ejemplos, de más de 5 N/mm, más de 8 N/mm, más de 10 N/mm.

Se ha demostrado que las composiciones de resina epoxi termoendurecible descritas son particularmente adecuadas para su uso como adhesivos termoendurecibles monocomponentes, especialmente como adhesivos termoendurecibles monocomponentes en la construcción de vehículos y la construcción de paneles tipo sándwich. Este tipo de adhesivo monocomponente tiene una amplia gama de aplicaciones. En particular, son realizables los adhesivos monocomponentes termoendurecibles, que se caracterizan por una elevada resistencia al impacto, tanto a altas temperaturas como a bajas temperaturas. Tales adhesivos son necesarios para pegar materiales termoestables.

En particular, un adhesivo de este tipo se pone en contacto en primer lugar con los materiales que se van a pegar a una temperatura comprendida entre 10° C y 80°C, en particular entre 10°C y 60°C, y posteriormente se cura a una temperatura comprendida típicamente entre 130 y 220°C, preferiblemente entre 130 y 200°C, de modo particularmente preferible entre 140 y 190°C.

Un procedimiento de este tipo da como resultado un artículo pegado. Tal artículo es preferiblemente un vehículo o una parte de un vehículo.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo pegado obtenido mediante el procedimiento anteriormente mencionado. Por supuesto, además de los adhesivos termoendurecibles, también pueden realizarse compuestos de sellado con una composición como la mencionada. Además, el procedimiento según la invención no sólo es adecuado para la ingeniería de automóviles, sino también para otros campos de aplicación. Cabe mencionar en particular las aplicaciones relacionadas en la construcción de medios de transporte como barcos, camiones, autobuses o vehículos ferroviarios o en la construcción de bienes de consumo como lavadoras.

Los materiales pegados mediante una composición mencionada anteriormente se utilizan típicamente a temperaturas comprendidas entre 120°C y -40°C, preferentemente entre 100°C y -40°C, en particular entre 80°C y -40°C.

Ejemplos

A continuación, se presentan algunos ejemplos que ilustran mejor la invención.

35 Determinación del contenido de isocianato

El contenido de isocianato se determinó en % en peso utilizando una titulación inversa con di-n-butilamina utilizada en exceso y ácido clorhídrico de 0.1 M. Todas las determinaciones se realizaron de forma semimanual en un titulador Mettler-Toledo del tipo DL50 Graphix con determinación potenciométrica automática del punto final. Para ello, calentando se disolvieron respectivamente 600-800 mg de la muestra a determinar en una mezcla de 10 ml de isopropanol y 40 ml de xileno y, a continuación, se hicieron reaccionar con una solución de dibutilamina en xileno. El exceso de dibutilamina se tituló con ácido clorhídrico de 0.1 M y a partir de ahí se calculó el contenido de isocianato.

Expansión lineal máxima (Máx. Elongación) y fuerza máxima (fuerza máx.)

La expansión lineal máxima (Máx. Elongación) y la fuerza máxima (Fuerza máx.) se determinaron como se ha descrito anteriormente en "Descripción del procedimiento de medición para la expansión lineal máxima (Máx. Elongación) y la fuerza máxima". Se realizó una triple determinación por composición de resina epoxi. La expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se determinó en función de la distancia transversal recorrida. Para la evaluación de la medición, se tomaron del informe de medición los valores medios de la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, (ϵ_M). Se utilizó la elongación a la fuerza máxima (σ_M).

Para las composiciones 1 - 24 se utilizó un grosor de la superficie adhesiva de 1.5 mm. Se utilizó una velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ de 0.52 mm/min y una temperatura al inicio de la medición de 190°C ($\Delta T = 165$ [K]).

El grosor de la superficie adhesiva así como la velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ utilizada de las composiciones 25 - 27 se muestran en las tablas 9 y 10. Además, al comienzo de la medición de la prueba de cizalladura por tracción de las composiciones 25 - 27, la temperatura al comienzo de la medición era de 180 °C en lugar de 190 °C, por lo que se utilizó una $\Delta T = 155$ [K] en lugar de $\Delta T = 165$ [K], todos los demás parámetros de medición corresponden a los parámetros de medición como se ha descrito anteriormente en "Descripción del procedimiento de medición para la

expansión lineal máxima (elongación máxima) y la fuerza máxima". La composición 25 corresponde en sus componentes a la composición 10, la composición 26 corresponde en sus componentes a la composición 13 y la composición 27 corresponde en sus componentes a la composición 14.

Resistencia a la tracción, elongación a la ruptura y módulo de elasticidad (DIN EN ISO 527)

- 5 Se presionó una muestra de adhesivo entre dos papeles de teflón hasta un grosor de capa de 2 mm. Después de 35 min de curado a 175°C, se retiraron los papeles de teflón y se perforaron las probetas según las condiciones de la norma DIN. Las probetas se midieron en condiciones climáticas estándar con una velocidad de tracción de 2 mm/min. La resistencia a la tracción, la elongación a la ruptura y el módulo de elasticidad 0,05-0,25% se determinaron según la norma DIN EN ISO 527.

10 Resistencia a la cizalladura por tracción (LSS) (DIN EN 1465)

Chapas de prueba de acero H420+Z (grosor 1.2 mm) limpias y untadas por detrás con Anticorit PL 3802-39S se pegaron con el adhesivo en un área de adhesión de 25 x 10 mm con bolas de vidrio como espaciadores en un grosor de capa de 1.5 mm y se curaron en las condiciones de curado especificadas.

Condiciones de curado: a) 35 min a 175°C de temperatura de horno.

- 15 La resistencia a la cizalladura por tracción se determinó en una máquina de tracción a una velocidad de tracción de 10 mm/min en una determinación triple según DIN EN 1465.

Resistencia al pelado angular (T-peel) (DIN 53281)

- 20 Se prepararon chapas de prueba de 130 x 25 mm de acero DC-04+ZE (grosor 0.8 mm). Las chapas de ensayo se desenrollaron a una altura de 30 mm con una punzonadora adecuada (90°). Las superficies de 100 x 25 mm limpias y aceitadas con Anticorit PL 3802-39S se pegaron con el adhesivo utilizando bolas de vidrio como espaciadores en un grosor de capa de 0.3 mm y se curaron durante 35 min de tiempo de permanencia desde el momento en que se alcanzó una temperatura de horno de 175°C. La resistencia al pelado angular se determinó en una máquina de tracción a una velocidad de tracción de 100 mm/min en una determinación doble como fuerza de pelado en N/mm en el rango de recorrido transversal de 1/6 a 5/6 de longitud de recorrido.

25 Resistencia al pelado por impacto (según ISO 11343)

Las probetas se prepararon con el adhesivo y acero DC04+ZE con las dimensiones 90 x 20 x 0,8mm. El área de adhesión era de 20 x 30 mm con un grosor de capa de 0,3 mm y bolas de vidrio como espaciadores. La medición de la resistencia al pelado por impacto se realizó a las temperaturas especificadas (TA = 23°C, -30°C) como determinación triple en un péndulo de impacto Zwick 450 a 2 m/s. La resistencia al pelado por impacto es la fuerza media en N/mm bajo la curva de medición de 25% a 90% según ISO11343.

- 30

Los adhesivos se curaron durante 35 min a una temperatura de horno de 175°C.

Viscosidad

- 35 Las medidas de viscosidad de los adhesivos se realizaron 1d después de la preparación en un reómetro tipo MCR 101 de Anton Paar utilizando una geometría placa-placa a una temperatura de 25°C y 50°C con los siguientes parámetros: 5 Hz, 1 mm de separación, distancia placa-placa 25 mm, 1% de deformación.

Para la preparación de los mejoradores de tenacidad 1 a 9 se utilizaron los siguientes productos comerciales:

Tabla 1:

Compuesto	Descripción	Fabricante
BHT (Ionol® CP)	Estabilizador Butilhidroxitolueno	Evonik
PolyTHF® 2000	Politetrametilen-éter-glicol difuncional con una masa molar de 2000 g/mol	BASF
Poly bd® R45V	Polibutadieno terminado con hidroxilo con una masa molar de 2800 g/mol, funcionalidad OH aprox. 2.4-2.6	Cray Valley
Vestanat IPDI	Diisocianato de isoforona	Evonik
Dilaurato de dibutilestano	Catalizador	Thorson

(continuación)

Compuesto	Descripción	Fabricante
4-Metoxifenol	Agente bloqueante	Solvay
Fenol	Agente bloqueante	Sigma-Aldrich
Caprolactama	Agente bloqueante	Sigma-Aldrich
Metiletilcetoxima	Agente bloqueante	Sigma-Aldrich
2-Benzoxazolinona	Agente bloqueante	Synthesia
3,5-Dimetilpirazol	Agente bloqueante	Chemtura
2,2-Dialilbisfenol A	Agente bloqueante	Sigma-Aldrich

Ejemplo 1: Mejorador de la tenacidad D1 (fenol [1.2 eq.] como agente bloqueante, espina dorsal PolyTHF2000/Poly BD R45HTLO)

5 225 g de PolyTHF 2000, 225 g de Poly bd R45V y 2,25 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 90,83 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,059 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,05%.

10 Al polímero terminado en NCO obtenido se añadieron 0,117 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 44,35 g de fenol y los grupos isocianato reaccionaron durante 5 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: (directamente después de la preparación) 0,53%, (1 día después de la preparación) 0,24%.

Ejemplo 2: Mejorador de la tenacidad D2 (4-metoxifenol [1.2 eq.] como agente bloqueante, PolyTHF2000/PolyBD R45V como espina dorsal)

15 Se deshidrataron 200 g de PolyTHF 2000, 200 g de Poly bd R45V y 2,00 g de BHT como estabilizante durante 1h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 80,64 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,053 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 2,81%.

20 Al polímero NCO-terminado obtenido, se añadieron 0,106 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 47,93 g de 4-metoxifenol (HQMME) y los grupos isocianato reaccionaron durante 5 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: (directamente después de la preparación) 2,82%, (1 día después de la preparación) 0,09%.

Ejemplo 3: Mejorador de la tenacidad D3 (4-metoxifenol [1.2q.] como agente bloqueante, PolyTHF 2000, PolyTHF 2000 como espina dorsal).

25 350 g de PolyTHF 2000 y 3,50 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1 hora al vacío a 90°C con agitación mínima. A continuación, se añadieron 77,82 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,048 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,35%.

Al polímero Terminado con NCO obtenido se añadieron 0,096 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 50,76 g de 4-metoxifenol (HQMME) y los grupos isocianato reaccionaron durante 5 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: (directamente después de la preparación) 0,48%, (1 día después de la preparación) 0,23%.

30 Viscosidad (1 día después de la preparación): 422 Pa*s a 25°C, 82 Pa*s a 50°C.

Ejemplo 4: Mejorador de la tenacidad D4 (2-benzoxazolinona [1.2eq.] como agente bloqueante, PolyTHF 2000 como espina dorsal)

35 400 g de PolyTHF 2000 y 4,50 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 88,62 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,055 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,61%.

Al polímero terminado con NCO obtenido se añadieron 0,110 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 59,64 g de benzoxazolinona y los grupos isocianato reaccionaron durante 3 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: 0,24%,

Ejemplo 5: Mejorador de la dureza D5 (3,5-dimetilpirazol [1.2q.] como agente bloqueante, PolyTHF 2000), PolyTHF 2000, Poly bd R45V como espina dorsal)

225 g de PolyTHF 2000, 225 g de Poly bd R45V y 2,25 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 77,82 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,058 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,08 %.

Al polímero terminado con NCO obtenido se añadieron 0,116 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 38,11 g de 3,5-dimetilpirazol y los grupos isocianato reaccionaron durante 2 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: 0,0%.

Ejemplo 6: Mejorador de la tenacidad D6 (dibutilamina [1.0q.] como agente bloqueante, PolyTHF 2000, Poly bd R45V como espina dorsal)

175 g de PolyTHF 2000, 175 g de Poly bd R45V y 1.75 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1 h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 70,56 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,046 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 2,90%.

Al polímero terminado con NCO obtenido, se añadieron 0,92 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 37,52 g de dibutilamina y los grupos isocianato reaccionaron durante 3 h al vacío a 70°C. Contenido de NCO libre medido: 0,0%.

Ejemplo 7: Mejorador de la tenacidad D7 (MEKO [1,2 eq.] como agente bloqueante)

200 g de PolyTHF 2000, 200 g de Poly BD R45V y 2,00 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1 h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 80,74 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,052 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 2,91%.

Al polímero terminado con NCO obtenido, se añadieron 0,104 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 34,82 g de 2-butanoxima (MEKO) y los grupos isocianato reaccionaron al vacío a 110°C durante 1 h. El contenido de NCO libre medido fue del 0,00%.

Ejemplo 8: Mejorador de la tenacidad D8 (no acorde con la invención) (2,2-dialilbisfenol A [1.2 eq.] como agente bloqueante)

290 g de PolyTHF 2000 y 2,90 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1 hora con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 64,25 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,046 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo durante 2h al vacío a 90°C con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,36%.

Al polímero terminado con NCO obtenido se añadieron 0,092 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 104,76 g de (2,2-dialilbisfenol y los grupos isocianato reaccionaron durante 5 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido después de 5 h: 0,74%.

Contenido de NCO libre medido al día siguiente a temperatura ambiente: 0,36%.

Ejemplo 9: Mejorador de la tenacidad D9 (no acorde con la invención) (Caprolactama [1.2 eq.] como agente bloqueante)

200 g de PolyTHF 2000, 200 g de Poly bd R45V y 2,00 g de BHT como estabilizante se deshidrataron durante 1h con agitación mínima al vacío a 90°C. A continuación, se añadieron 80,74 g de diisocianato de isoforona (IPDI) y 0,053 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). La reacción se llevó a cabo al vacío a 90°C durante 2 h con agitación moderadamente vigorosa para dar un polímero terminado con isocianato: Contenido de NCO libre medido: 3,026%.

Al polímero terminado con NCO obtenido se añadieron 0,106 g de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y 47,01 g de caprolactama y los grupos isocianato reaccionaron durante 3 h al vacío a 110°C. Contenido de NCO libre medido: 0,00%.

Ejemplos de adhesivos 1 a 9

Los mejoradores de tenacidad D1 a D9 preparados en los Ejemplos 1 a 9 se usaron cada uno para preparar composiciones de resina epoxi según la Tabla 2,

Las composiciones y cantidades para las composiciones de resina epoxi que contienen uno de los mejoradores de tenacidad 1 a 9 se resumen en la Tabla 2. D-X se refiere a los mejoradores de tenacidad D1, D2, etc. preparados anteriormente.

Tabla 2

	Partes en peso	Composición química	Función
	23.0	Resina epoxi a base de bisfenol A, líquida	Matriz de resina epoxi
	12.0	Resina epoxi a base de bisfenol A, sólida	Matriz de resina epoxi
	0.5	Éter p-Tert-butilfenilglicidílico	Diluyente reactivo
	50.0	Poliuretano bloqueado, SM-X	Mejorador de la tenacidad
	2.43	Diciandiamida	Agente de curado
	0.13	Urona	Acelerador del agente de curado
	5.0	CaCO ₃	Relleno
	6.0	Óxido de calcio	Eliminador de humedad
	8.0	Sílice pirogénica	Agente tixotrópico
Total:	107.06		
Índice Dicy:	5.50 mol EP/Dicy		

5 Las respectivas composiciones de resina epoxi se mezclaron en un lote de 350 g en una mezcladora planetaria. Para ello, el bote de mezcla se llenó con los componentes líquidos seguidos de los componentes sólidos, y se mezclaron a 70°C al vacío. Durante el procedimiento de mezclado (aproximadamente 45 minutos), se rompió el vacío varias veces y se inspeccionó la herramienta de mezclado. Después de obtener una mezcla homogénea, la composición de resina epoxi se llenó en cartuchos y se almacenó a temperatura ambiente.

Las Tablas 3 y 4 muestran los resultados de la evaluación de las composiciones de resina epoxi obtenidas con los mejoradores de tenacidad D1-9.

Tabla 3: (Ejemplos positivos)

Composición	1	2	3	4	5	6	7
Mejorador de la tenacidad	SM1	SM2	SM3	SM4	SM5	SM6	SM7
Agente bloqueante	Fenol	HQMME	HQMME	2 Benzoxa-zolinona	3,5-Dimetil-pirazol	Dibutylamina	MEKO
Espina dorsal	PolyTHF2000 poly bd R45V	PolyTHF2000 Poly bd R45V	PolyTHF2000	PolyTHF2000	PolyTHF2000 Poly bd R45V	PolyTHF2000 Poly bd R45V	PolyTHF2000 Poly bd R45V
Máx. Elongación [mm]	2.5	3.2	3.8	4.0	3.1	3.5	3.2
Máx. Fuerza [N]	3151	1933	2304	3972	1178	2025	2503
Módulo de elasticidad [MPa]	336	236	256	433	156	183	264
Resistencia a tracción [MPa]	16.5	12.9	15.0	16.4	5.6	7.9	10.6
Elongación a ruptura [%]	14.1	108	154	115	40	83	47
LSS [MPa]	17.1	16.1	17.1	14.6	12.1	15.2	15.8
T-peel [N/mm]	14.6	10.5	13.6	11.3	8.1	13.0	11.0
I-peel [N/mm]	54.2	42.4	62.8	36.5	36.4	53.7	46.0
Viscosidad [Pa*s] 25°C 50°C	1738 559	1583 497	1470 559	1319 452	1716 603	1534 530	1636 553

Tabla 4: (Ejemplos negativos)

Composición	8	9
Mejorador de la tenacidad	SM8	SM9
Agente bloqueante	Dialilbis-fenol A	Caprolactama
Espina dorsal	PolyTHF2000	PolyTHF2000 PolyBD R45V
Máx. Elongación [mm]	0.5	0.4
Max. fuerza [N]	166	179
Módulo de elasticidad [MPa]	402	299
Resistencia a tracción [MPa]	17.4	16.6
Elongación a la ruptura [%]	95	53
LSS [MPa]	17.8	15.3
T-peel [N/mm]	7.6	5.9
I-peel [N/mm]	49.4	31.0
Viscosidad [Pa*s] 25°C	6387	1652
Viscosidad [Pa*s] 50°C	1326	511

Composiciones 10-24

Los mejoradores de tenacidad D2, D3 y D4 se utilizaron en diferentes concentraciones para preparar adhesivos según la Tabla 5. La resina epoxi utilizada "resina epoxi de bisfenol A" es una mezcla de 2 partes de resina epoxi líquida a base de bisfenol A y una parte de resina epoxi sólida a base de bisfenol A.

Las tablas 6-8 muestran los resultados de la evaluación de los adhesivos 10-25 obtenidos con los mejoradores de tenacidad D2, D3 y D4,

En las figuras 2 a 4 se muestra la expansión lineal máxima en función de la cantidad de agente de curado.

Tabla 5: Series de concentraciones con D2, D3, D4, *Relación de peso resina epoxi A / mejorador de tenacidad D

Composición	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	Partes en peso														
Bisfenol A	70	60	55	46	30	10	60	55	46	30	10	60	46	30	10
Resina epoxi															
Mejorador de tenacidad D2	10	20	25	34	50	70	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Mejorador de tenacidad D3	--	--	--	--	--	--	20	25	34	50	70	--	--	--	--
Mejorador de tenacidad D4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20	34	50	70
Carbonato de calcio	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Óxido de calcio	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sílice pirogénica	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Diciandiamida	5.77	4.95	4.54	3.79	2.47	0.82	4.95	4.54	3.79	2.47	0.82	4.95	3.79	2.47	0.82
Urona	0.30	0.26	0.24	0.20	0.13	0.04	0.26	0.24	0.20	0.13	0.04	0.26	0.20	0.13	0.04
A / SM*	7	3	2.2	1.4	0.6	0.2	3	2.2	1.4	0.6	0.2	3	1.4	0.6	0.2

Tabla 6: Resultados de las composiciones 10-15 con D2

Composición	10	11	12	13	14	15
D2 partes en peso	10%.	20%.	25%.	34%.	50%.	70%.
Máx. Elongación [mm]	1.40	1.70	2.16	2.40	3.30	5.20
Fuerza máx. [N]	3415	4164	4390	4072	3010	265
Módulo de elasticidad [MPa]	1860	1560	1320	966	291	2
Resistencia a la tracción [MPa]	38.5	34.5	29.8	25.5	15	1.8
Elongación a la ruptura [%]	4	8	8	19	121	262
T-peel [N/mm]	2.6	8.9	10.9	11.4	11.3	4.8
I-peel [N/mm] 23°C	10.4	27.5	40.8	41.6	43.2	22.4
I-peel [N/mm] -30°C	4.8	26.4	33.5	44.3	51.7	41.3

Tabla 7: Resultados de las composiciones 16-20 con D3

Composición	16	17	18	19	20
D3 partes en peso	20%.	25%.	34%.	50%.	70%.
Máx. Elongación [mm]	1.6	2.1	2.3	3.8	Composición no curada
Fuerza máx. [N]	2439	4459	3537	2303	
Módulo de elasticidad [MPa]	1430	1340	913	256	
Resistencia a la tracción [MPa]	29.4	28.3	20.7	15	
Elongación a la ruptura [%]	6	8	14	154	
T-peel [N/mm]	4.9	12.2	12.9	13.6	
I-peel [N/mm] 23°C	34.1	44.8	52.7	62.8	
I-peel [N/mm] -30°C	10.7	31.6	42.1	61.1	

Tabla 8: Resultados de las composiciones 21-24 con D4

Composición	21	22	22	23	24
D4 partes en peso	20%.	25%.	34%.	50%.	70%.
Máx. Elongación [mm]	1.6	1.9	2.2	3.2	Composición no curada
Fuerza máx. [N]	3261	4047	3974	3971	
Módulo de elasticidad [MPa]	1200	1190	914	433	
Resistencia a la tracción [MPa]	25.9	28.4	25.8	16.4	
Elongación a la ruptura [%]	7	11	21	115	
T-peel [N/mm]	2.6	3.4	7.9	11.3	
I-peel [N/mm] 23°C	15.2	30.2	37.9	36.5	
I-peel [N/mm] -30°C	6.3	30.5	41.6	33.8	

Tabla 9

Composición	Grosor capa adhesiva [mm]	Velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ [mm/min]	25	26	27
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	1.5	0.2	0.9 2770	1.8 4196	3.1 2969
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	1.5	0.52	1.1 2875	2.4 3961	3.1 2798
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	1.5	0.68	1.3 3064	2.4 3020	3.1 1712

Tabla 10

Composición	Grosor de capa adhesiva [mm]	Velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ [mm/min]	26
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	0.5	0.52	0.3 443
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	1.0	0.52	2.31 2117
Máx. elongación [mm] Fuerza máx. [N]	1.5	0.52	2.4 3961

Los adhesivos 10, 11, 15, 16, 20, 21 y 24 son ejemplos comparativos, los adhesivos 12, 13, 14, 17, 18, 19, 22 y 23 son composiciones según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de adhesión de sustratos termoestables que comprende las etapas de:

i) aplicar una composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente a la superficie de un sustrato termoestable S1, en particular un metal;

5 ii) poner en contacto la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada con la superficie de otro sustrato termoestable S2, en particular un metal, en el que el grosor de la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada después de la etapa ii) es $\geq 0,8$ mm, en particular ≥ 1 mm;

iii) calentar la composición a una temperatura de 100 - 220°C, en particular de 120 - 200°C, preferentemente entre 130 y 150°C, de modo particularmente preferido entre 130 y 140°C;

10 en donde la composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente comprende:

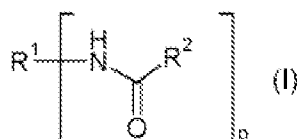
a) al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula

b) al menos un agente de curado latente para resinas epoxi B

c) al menos un mejorador de la tenacidad D;

15 en donde la relación en peso de dicha al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto a dicho al menos un mejorador de la tenacidad D es de 0,3 - 2,2,

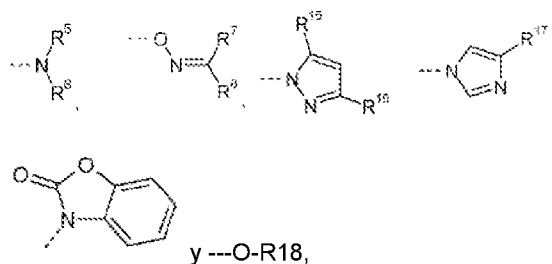
y en donde el mejorador de tenacidad D es un prepolímero de poliuretano bloqueado terminalmente de fórmula (I)



en la que R¹ es un residuo p-valente de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, acabado con isocianato tras la eliminación de los grupos isocianato terminales;

20 p es un valor comprendido entre 2 y 8; y

R² es un grupo bloqueante que se disocia a una temperatura superior a 100°C, en donde R² es, independientemente uno de otro, un sustituyente seleccionado del grupo formado por



25 en donde

R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo o cicloalquilo o aralquilo o arilalquilo

o R⁵ junto con R⁶, o R⁷ junto con R⁸, forman parte de un anillo de 4 a 7 miembros que está opcionalmente sustituido;

R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son cada uno independientemente H o un grupo alquilo o un grupo arilo o un grupo aralquilo; y

30 R¹⁸ es un grupo aralquilo o un grupo aromático mono- o polinuclear, sustituido o no sustituido, que tiene opcionalmente grupos hidroxilo aromáticos,

en donde la composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente tiene una expansión lineal máxima, Max. Elongación, de $\geq 1,65$ mm determinada en un ensayo de cizalladura por tracción durante el enfriamiento de una probeta curada calentada de cizalladura por tracción, y

35 en donde la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se mide en un ensayo de cizalladura por tracción a una velocidad de tracción $V_{\text{tracción}}$ de 0.40 mm/min, y

- en donde la temperatura de la muestra de cizalladura por tracción de la prueba de cizalladura por tracción al comienzo de la medición es de 180°C, en particular de 190°C, y al comienzo de la medición la muestra de cizalladura por tracción se enfría a una temperatura de 25°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min y después se deja a esta temperatura, y la prueba de cizalladura por tracción es una prueba de cizalladura por tracción para determinar la resistencia a la cizalladura por tracción según DIN EN 1465.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de la al menos una resina epoxi A que tiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula con respecto al al menos un mejorador de la tenacidad D es de 0.4 – 2.0, de modo particularmente preferente de 0.5 - 1.8.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que R¹ es un residuo p-valente de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, terminado en isocianato tras la eliminación de los grupos isocianato terminales, y el prepolímero de poliuretano se prepara a partir de al menos un diisocianato o trisocianato y de un polímero Q_{PM} que tiene grupos amino, tiol o hidroxilo terminales.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el polímero Q_{PM} que tiene grupos amino, tiol o hidroxilo terminales son polioles que tienen pesos moleculares medios entre 600 y 6000 Dalton seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicoles, politetrametilen-éter-glicoles, polibutadienos terminados en hidroxilo, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados en hidroxilo y mezclas de los mismos, en particular preferentemente politetrametilen-éter-glicoles y polibutadienos terminados en hidroxilo.
- 20 5. Procedimiento de la reivindicación 4, en el que los polímeros Q_{PM} que tienen grupos amino, tiol o hidroxilo terminales son polioles que tienen pesos moleculares medios entre 600 y 6000 Dalton seleccionados del grupo que consiste en politetrametilen-éter-glicoles y polibutadienos terminados en hidroxilo, en donde la relación en peso entre politetrametilen-éter-glicol y polibutadieno hidroxilado está en el rango entre 100/0 y 70/30, más preferiblemente entre 100/0 y 60/40, más preferiblemente entre 100/0 y 90/10, y de modo muy particularmente preferible es 100/0,
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el grosor de la composición de resina epoxi termoendurecible aplicada después de la etapa ii) es ≥ 1.0 mm, en particular ≥ 1.2 mm, preferentemente ≥ 1.5 mm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, se mide en un ensayo de cizalladura por tracción a una velocidad de tracción V_{tracción} de 0.40 mm/min, en particular 0.52 mm/min, preferentemente 0.68 mm/min.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa iii) de calentamiento de la composición a una temperatura de 100 - 220°C, en particular de 120 - 200°C, preferentemente entre 140 y 200°C más preferentemente entre 150 y 190°C, la composición se deja a la temperatura mencionada durante 10 min - 6 h, 10 min - 2 h, 10 min - 60 min, 10 min - 30 min, más preferentemente 10 min - 20 min.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ensayo de cizalladura por tracción es un ensayo de cizalladura por tracción con probetas de ensayo de cizalladura por tracción que tienen las siguientes características:
- chapas de acero de dimensiones 25mm x 100mm x 1.5mm,
 - superficie adhesiva de la composición de resina epoxi termoendurecible monocomponente curada que tiene las dimensiones 10mm x 25mm con un grosor de 1.5mm, preferentemente 1.0mm.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, es ≥ 1.8 mm, preferiblemente ≥ 2.0 mm, preferiblemente ≥ 2.145 mm, preferiblemente ≥ 2.2 mm, preferiblemente ≥ 2.5 mm, preferiblemente ≥ 2.8 mm, preferiblemente ≥ 3.0 mm, preferiblemente ≥ 3.5 mm, preferiblemente ≥ 4.0 mm.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuerza máxima medida es ≤ 6000 N, preferiblemente ≤ 5000 N, preferiblemente ≤ 4500 N, preferiblemente ≤ 4000 N, preferiblemente ≤ 3500 N, preferiblemente ≤ 3000 N, preferiblemente ≤ 2500 N, preferiblemente ≤ 2000 N.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuerza medida al alcanzar la expansión lineal máxima, Máx. Elongación, de ≥ 1.8 mm, preferiblemente ≥ 2.0 mm, preferiblemente 2.145 mm, es ≤ 4000 N, preferiblemente ≤ 3000 N, preferiblemente ≤ 2500 N, preferiblemente ≤ 2000 N, preferiblemente ≤ 1500 N, preferiblemente ≤ 1000 N, preferiblemente ≤ 800 N, preferiblemente ≤ 700 N.
- 50 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores que es un procedimiento para la construcción de vehículos y de paneles tipo sándwich.

Fig. 1

