



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 549**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 59/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04766243 .2**

86 Fecha de presentación : **16.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1648950**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Composiciones termoendurecibles que comprenden modificadores de resistencia al impacto.**

30 Prioridad: **16.07.2003 EP 03016146**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **Sika Technology AG.**
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es: **Kramer, Andreas;**
Finter, Jürgen y
Gerber, Ulrich

74 Agente: **Molinero Zofio, Félix**

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

Composiciones termoendurecibles que comprenden modificadores de resistencia al impacto.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a composiciones de curado térmico a bajas temperaturas hasta -40°C que presentan al mismo tiempo alta resistencia a los impactos y buenas propiedades mecánicas y pueden ser empleadas en particular como adhesivos de un solo componente, así como modificadores de resistencia al impacto para resinas epóxicas a 10 bajas temperaturas.

Estado de la técnica

En la producción tanto de vehículos y de partes componentes, así como también de máquinas y aparatos, se utilizan cada vez más a menudo, en lugar de, o en combinación con los métodos convencionales de unión como tornillos, remaches, estampados o soldaduras, los adhesivos de alta calidad. Así, surgen ventajas y nuevas posibilidades en la producción, por ejemplo, la producción de materiales de trabajo combinados e híbridos, o también mayor libertad en el diseño de piezas. Para uso en la fabricación de automóviles los adhesivos deben presentar buena adherencia a todas las superficies, particularmente planchas de acero galvanizadas electrolíticamente, galvanizadas al calor y posteriormente fosfatadas, planchas de acero engrasadas así como, opcionalmente, aleaciones de aluminio con tratamiento de superficies. Estas buenas propiedades de adherencia también deben permanecer invariables después del envejecimiento (cambios climáticos, salpicaduras de agua salada, etc.) sin grandes pérdidas de calidad. Cuando los adhesivos son utilizados como adhesivos para estructuras en la construcción de automóviles es de gran importancia la resistencia de estos adhesivos respecto a los baños de limpieza, pintura por inmersión (la denominada resistencia al lavado) para que se pueda garantizar la seguridad del proceso por el fabricante. 25

Los adhesivos para estructura deben endurecerse en las condiciones usuales de tratamiento al calor, de forma ideal 30 minutos a 180°C. Además, deben también resistir hasta cerca de 220°C. Otros requerimientos a tal adhesivo endurecido y a sus puntos de pegado respectivamente, es la garantía en la seguridad de funcionamiento tanto a altas temperaturas hasta cerca de 90°C, como también a bajas temperaturas hasta cerca de -40°C. Como estos adhesivos se emplean como adhesivos estructurales y por lo tanto sueldan piezas de las estructuras, así la dureza y resistencia al impacto de estos adhesivos es de la mayor importancia. 30

Los adhesivos epóxicos convencionales se caracterizan por una alta resistencia mecánica, particularmente una alta resistencia a la tracción. En caso de esfuerzo brusco sobre los puntos de pegado los adhesivos epóxicos clásicos son, sin embargo, en su mayoría demasiado frágiles y por lo tanto en condiciones de choque, donde tienen lugar grandes esfuerzos de tracción como también esfuerzos de desconchado no pueden ni con mucho satisfacer los requerimientos de la industria automovilística. En este sentido, a menudo son insatisfactorias en particular las resistencias a altas temperaturas, sin embargo también a bajas temperaturas (< -10°C). 35 40

En la literatura se proponen esencialmente dos métodos para reducir la fragilidad de los adhesivos epóxicos y así poder aumentar la resistencia a los impactos. Por un lado este objetivo se puede cumplir mediante la adición de compuestos de alto peso molecular por lo menos parcialmente entrecruzados como látex de polímeros del tipo núcleo/corteza u otros polímeros y copolímeros flexibles. Por otro lado, con la introducción de segmentos blandos, p. ej., mediante la modificación de los componentes epóxicos también se puede alcanzar cierto aumento de la resistencia. 45

Según la técnica mencionada anteriormente conforme a la teoría de la patente US 5.290.857, las resinas epóxicas pueden hacerse más resistentes a los impactos, mezclando un polímero de núcleo/corteza en forma de polvo en la matriz epóxida. De esta forma surgen en la dura pero frágil matriz epóxida áreas de alta elasticidad que aumentan la resistencia a los impactos. Tales polímeros de núcleo/corteza se describen en la patente US 4.952.645 basado en polímeros tipo acrilatos o metacrilatos. Según la segunda técnica mencionada, en la patente US 4.952.645 se describen composiciones de resina epóxida que fueron flexibilizadas mediante la reacción con ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, particularmente dímeros o trímeros de ácidos grasos, así como con dioles alifáticos y cicloalifáticos terminados en ácidos carboxílicos. Tales composiciones se deben caracterizar por una alta flexibilidad particularmente a bajas temperaturas. 50 55

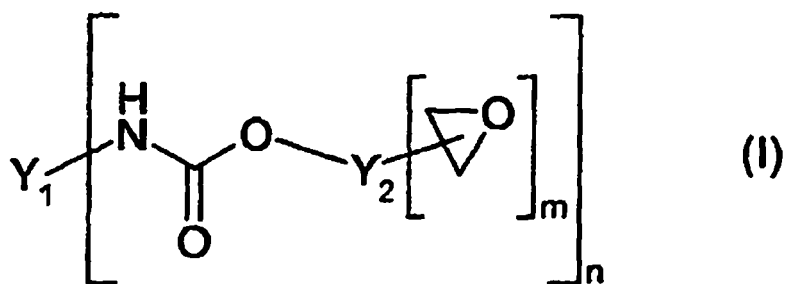
En EP 0 343 676 se describe un adhesivo epóxido reactivo de fusión en caliente con un aducto de epoxi-poliuretano. Aquí se transforman de tal manera los grupos terminales isocianato de los prepolímeros con por lo menos una resina epóxida, con contenido de grupos hidroxilos de más de 2 de funcionalidad OH, que a la temperatura ambiente se obtiene un adhesivo sólido fundido. También es conocido que las resinas epóxicas pueden ser flexibilizadas con elastómeros reactivos como, p. ej., cauchos sintéticos y sus derivados. El efecto principal respecto a la resistencia elástica descansa en la capacidad de mezcla solo parcial de las resinas epóxicas y sus derivados de caucho sintético correspondientes, con lo que en el proceso de producción surgen fases heterogéneas dispersas, que tienen un efecto comparable al de los polímeros tipo núcleo/corteza. La regulación de esta superestructura, sin embargo, es muy dependiente de la composición cuantitativa así como también de la conducción del proceso durante el proceso de curado. Como consecuencia resulta muy difícil mantener la misma calidad de forma reproducible. 60 65

En el documento EP 0307666 A1 se describen como particularmente ventajosos para la modificación de la resistencia a los impactos de las resinas epóxicas, los elastómeros con grupos terminales fenoles, que se producen mediante la reacción de prepolímeros terminados en isocianato con un alto exceso de bisfenoles. Para la formulación con epóxidos resulta desventajoso el alto contenido de fenol que tiene un efecto desfavorable sobre la estabilidad de almacenaje del sistema formulado, al igual que durante el curado a 180°C puede conducir a la emisión de gases. Para el curado en caliente de la resina epóxida se utilizan mayormente agentes de curado latentes como la diciandiamida. Es conocido también el curado en caliente mediante agentes de curado fenólicos como bisfenoles o novolacken. Estos agentes desarrollan adhesivos endurecidos favorablemente con altas temperaturas de transición vítrea, sin embargo, se encuentran sometidos a discusión por razones ecológicas.

Descripción de la invención

El propósito de la presente invención es poner a disposición nuevos modificadores de resistencia a los impactos para composiciones de resina epóxida que en particular no contienen fenol libre y que son apropiadas para su uso a bajas temperaturas, en particular también a temperaturas por debajo de -20°C. Estos modificadores de resistencia a los impactos deben ser preferentemente apropiados como parte integrante de composiciones de un componente y de curado térmico, estables a temperatura ambiente, en particular adhesivos y adhesivos fundidos.

Sorpresivamente se encontró que ésto puede lograrse con el uso de composiciones de polímeros terminados en grupos epóxidos de la formula general (I):



en la que Y1 representa un radical de valencia n de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado en grupos isocianatos, después de la eliminación de los grupos terminales isocianatos, e Y2 representa un radical de grupos hidroxilos, primario o secundario, que contiene epóxidos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, después de la eliminación de los grupos hidróxidos y epóxidos, y n es 2, 3 ó 4, así como m es 1, 2 ó 3. El polímero de la fórmula (I) muestra por lo menos un elemento estructural aromático que está incorporado en la cadena polimérica a través de grupos uretanos. Se ha demostrado que este polímero de la fórmula (I) representa un buen modificador de la resistencia a los impactos. Un aspecto especial de la invención representa una composición que por lo menos comprende un aducto A de epóxido con más de un grupo epóxido como promedio por molécula, así como por lo menos un polímero B de la fórmula (I) y por lo menos un agente Tixotrópico C basado en un derivado de urea en un material portador no difusor, así como por lo menos un agente de curado D para resina epóxida que se activa a temperatura elevada. Esta composición sirve especialmente como adhesivo y presenta un valor extraordinariamente alto de resistencia al impacto y desconchado particularmente a bajas temperaturas.

Según formas de realización preferentes se describen además composiciones que adicionalmente contienen una sustancia de relleno E y/o por lo menos un diluyente de reactivo F.

Otro objeto de la invención son los modificadores de resistencia al impacto terminados en grupos epóxidos de la fórmula (I). Se ha demostrado que estos nuevos modificadores de resistencia a los impactos provocan un aumento importante de la resistencia al impacto en composiciones de resina epóxida, en particular en composiciones de resina epóxida de 1 componente de curado térmico, así como en composiciones de resina epóxida de 2 componentes.

Vía de realización de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que por lo menos contienen un aducto A de epóxido con más de un grupo epóxido por molécula como promedio, por lo menos un polímero B de la fórmula (I), por lo menos un agente tixotrópico C basado en un derivado de urea en un portador no difusor y por lo menos un agente de curado D para resinas epóxidas, que son activadas mediante temperaturas elevadas.

El aducto A de epóxido es un aducto A1 de epóxido o un aducto A2 de epóxido.

El aducto A1 de epóxido se obtiene de la reacción de por lo menos un ácido dicarboxílico y por lo menos un diglicidil-éter. El aducto A2 de epóxido se obtiene de la reacción de por lo menos un isómero de bis(aminofenil) sulfona, o de por lo menos un alcohol aromático y por lo menos un diglicidil-éter.

El ácido dicarboxílico utilizado para la producción del aducto A1 de epóxido es preferentemente un dímero de ácido graso. Como particularmente apropiados han resultado los ácidos grasos dímeros C_4 - C_{20} que representan los ácidos dicarboxílicos C_8 - C_{40} .

En los diglicidil-éteres se trata preferentemente de una resina líquida, en particular éteres de diglicidil-bisfenol-A (DGEBA), de bisfenol-F así como de bisfenol-A/F (la denominación "A/F" se refiere en la presente solicitud a una mezcla de acetona con formaldehído, que se utiliza como educto de su producción). Condicionado por el proceso de producción de estas resinas resulta evidente que en las resinas líquidas también están contenidos componentes de más alto peso molecular. Tales resinas líquidas se pueden adquirir por ejemplo como Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldite GY 282 (Vantico) o D.E.R 331 (Dow). El aducto A1 de epóxido presenta un carácter que confiere flexibilidad.

El aducto A2 de epóxido se puede obtener mediante la reacción de por lo menos un isómero de bis(aminofenil)sulfona o por lo menos de un alcohol aromático de por lo menos un diglicidil-éter. El alcohol aromático se selecciona preferentemente del grupo que consta de 2,2-bis(hidroxifenil)propano (=bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=Bisfenol-F), bis(4-hidroxifenil)sulfona (Bisfenol-S), Hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, benzocatequina, naftoquinona, naftoresorcinol, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxi-difenilo, ftaluro de 3,3-bis(p-hidroxifenil), 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindano, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilen-bis-(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,4-fenilen-bis-(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-P), así como todos los isómeros de los compuestos antes mencionados. Como alcohol aromático particularmente preferente resulta apropiado bis(4-hidroxifenil)sulfona.

Los isómeros preferentes de bis(aminofenil)sulfona son bis(4-aminofenil)sulfona y bis(3-aminofenil)sulfona.

Los diglicidil-éteres preferentes son los ya descritos para el aducto A1 de epóxido.

El aducto A2 de epóxido presenta una rígida estructura anterior.

Particularmente preferida en la presencia simultánea del aducto A1 de epóxido y el aducto A2 de epóxido en las composiciones según la reivindicación 1.

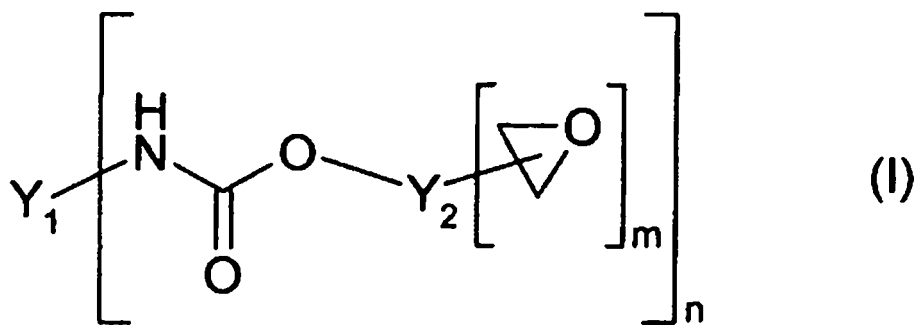
El aducto A de epóxido presenta preferentemente un peso molecular de 700-6000 Dalton, preferentemente 900-4000 Dalton, particularmente 1000-3300 Dalton. Por "Peso molecular" o "Peso Mo" en la presente solicitud se entenderá en adelante la media del peso molecular M_n .

La producción del aducto A de epóxido se lleva a cabo en la forma conocida por el experto en la técnica. Al final de la aducción resulta provechoso añadir una cantidad adicional del, o de los diglicidil-éteres, utilizados para la aducción y emplearla como mezcla previa del aducto A de epóxido. En esta mezcla previa del aducto A de epóxido la proporción total del, o de los, diglicidil-éteres reaccionados, o no, es 12-50% peso, preferentemente 17-45% peso referido a la suma del peso de la mezcla previa del aducto A de epóxido.

Por "proporción total" se entenderá en la presente solicitud y en adelante, en cada caso, la suma de todos los componentes que pertenecen a esta categoría. Si por ejemplo, en la aducción aparecen al mismo tiempo dos diglicidil-éteres diferentes, entonces se entiende como parte total de los diglicidil-éteres la suma de estos dos diglicidil-éteres.

Además, ventajosamente la proporción en peso de la mezcla previa del aducto A es de 20-70% peso, preferentemente 35-65% peso referido al peso de la composición total.

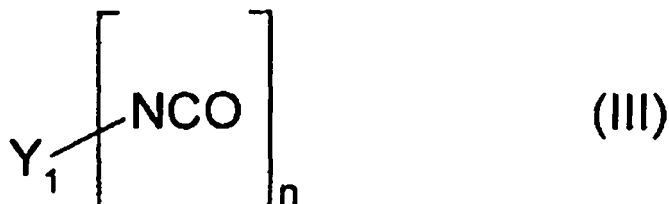
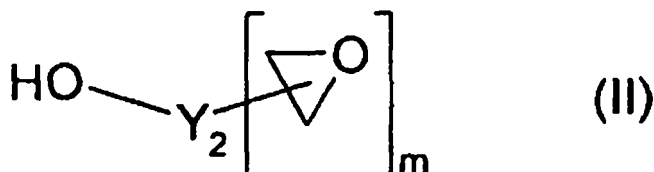
El polímero B se puede representar mediante la fórmula (I)



En la fórmula (I) Y_1 representa un radical de valencia n de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, terminado en grupos isocianato, después de la eliminación de los grupos terminales isocianato, e Y_2 representa el radical de un grupo hidroxilo primario o secundario que contiene epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, después de la eliminación de los grupos hidróxidos y epóxidos. Además los índices n representan $n = 2, 3, \text{ ó } 4$ y

m = 1, 2, ó 3. Al respecto el polímero B presenta por lo menos un elemento estructural aromático que está enlazado en la cadena polimérica a través de grupos uretanos.

El polímero B de la fórmula (I) se obtiene por ejemplo a través de la reacción de un compuesto monohidroxi-epóxido de la fórmula (II) y un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado en grupos isocianatos de la fórmula (III):



Para la producción de un prepolímero de poliuretano de la fórmula (III) se utiliza por lo menos un poli-isocianato, por lo menos un polifenol, así como por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos.

En todo el texto de la presente solicitud, se denominan con el prefijo “poli” en “Poli-isocianato”, “Poliol”, “Polifenol” y “Polimercaptano” las moléculas que formalmente contienen dos o más de cada uno de los grupos funcionales.

Como poli-isocianatos son apropiados di-isocianatos, tri-isocianatos o tetra-isocianatos, particularmente di- o tri-isocianatos. Preferentes son los di-isocianatos.

Como di-isocianatos son apropiados los di-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, particularmente los productos de uso comercial como metilen-difenildiisocianato (MDI), hexametilen-diisocianato (HDI), tolueno-diisocianato (TDI), tolidin-diisocianato (TODI), isoforondiisocianato (IPDI), trimetilhexametilen-diisocianato (TMDI), 2,5- ó 2,6-bis-(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptan, 9,5-naftalin-diisocianato (NDI), dicrolohexilmetil-diisocianato (H₁₂MDI), p-fenilen-diisocianato (PPDI), m-tetrametilxililen-diisocianato (TMXDI), etc. así como sus dímeros. Son preferidos HDI, IPDI, TMDI, MDI, o TDI.

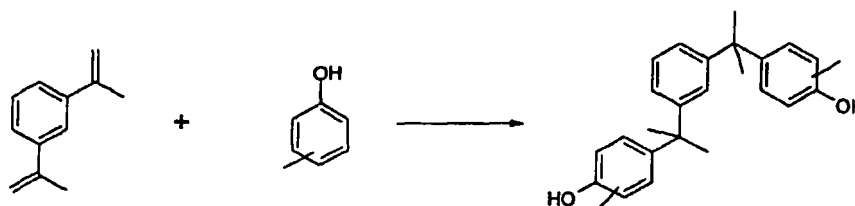
Tri-isocianatos apropiados son particularmente trímeros o *Biuretes* de di-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, particularmente isocianuratos y Biuretes de los di-isocianatos descritos en el párrafo anterior.

Como polifenoles son particularmente apropiados los bis-, tris- y tetra-fenoles. En la presente solicitud no solamente se entienden fenoles individuales, sino, opcionalmente, también fenoles sustituidos. El tipo de sustitución puede ser muy variado. En particular, en la presente solicitud se entiende una sustitución directamente en el núcleo aromático donde está adherido el grupo fenólico OH. Por fenoles se entienden, además, no solamente aromáticos de un solo núcleo, sino también de múltiples núcleos o aromáticos condensados o hétéro-aromáticos que presentan el grupo fenólico OH directamente en el aromático y hétéro-aromático respectivamente.

A través del tipo y la posición de tal sustituto se influye entre otras cosas la reacción necesaria con isocianatos para la formación del prepolímero de poliuretano de la fórmula (III).

En particular son apropiados el bis- y el tris-fenol. Como bis-fenoles y tris-fenoles son apropiados, por ejemplo, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxitolueno, 3,5-dihidroxibenzoato, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (=bisfenol-F), bis (4-hidroxifenil)sulfona (=bisfenol-S), naftoresorcinol, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxidifenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftaluro, 5,5-bis(4-hidroxifenil) hexahidro-4,7-metano-indano, fenoltaleína, fluoresceína, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilen-bis-(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-M), 4,4'-[bis-(hidroxifenil)1,4-fenilen-bis-(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-P), o,o-dialquil-bisfenol-A, difenoles y dicresoles producidos por la conversión de fenoles o cresoles con di-iso-propiliden-benceno, floroglucina, éster de ácido galaico, fenol- o cresol novolacke con funcionalidad -OH- de 2,0 hasta 3,5, así como todos los isómeros de los compuestos antes mencionados.

Difenoles y dicresoles producidos mediante la conversión de fenoles o cresoles con di-iso-propiliden-benceno presentan una fórmula estructural química como la que se muestra a continuación como ejemplo para el cresol:



Particularmente preferidos son los bisfenoles de difícil volatilidad. Mayormente preferidos son bisfenol-M, bisfenol-S.

Además, para la preparación del prepolímero de poliuretano de la fórmula (III) se utiliza por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos. Este polímero reactivo presenta grupos reactivos frente a isocianatos que preferentemente son grupos amino, tiol o hidroxilo. Estos polímeros reactivos frente a isocianatos presentan ventajosamente un peso equivalente de 600-6000, en particular de 600-4000, preferentemente de 700-2200 g/equivalente de grupos reactivos frente NCO. En particular en este tipo de polímeros reactivos frente a isocianatos se trata de polioles, por ejemplo los siguientes polioles de uso comercial o cualquier mezcla de estos:

Polioles polioxialquilenos, también nombrados polioles poliéteres que son el producto de la polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, tetrahidrofurano o mezclas de estos, opcionalmente polimerizados con ayuda de moléculas iniciadoras con dos o tres átomos activos de H, como por ejemplo, agua o compuestos con dos o tres grupos OH. Se pueden emplear tanto los polioles polioxialquilenos, que presentan bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioli (mEq/g)), preparados por ejemplo con ayuda de los tan llamados catalizadores de *Double Metal Cyanide Complex* (abreviado Catalizadores DMC, complejo de cianuros de doble metal), así como también polioles polioxialquilenos con un grado más elevado de insaturación, preparados, por ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos como NaOH, KOH o álcalis alcoholados. Especialmente apropiados son los poli(propilendi(tri)ol) con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular dentro del intervalo de 1.000- 30.000 Dalton, poli(butilendi(tri)ol), poli(propilendi(tri)ol) con un peso molecular de 400-8.000 Dalton, así como los tan llamados poli(oxipropilendi-ol) [ó -triol] “EO-endcapped” (por las siglas de la expresión inglesa *ethylene oxide endcapped*). Los últimos son polioles poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) que son obtenidos por ejemplo a través de polioles de poli(oxipropileno) puros, que después de la terminación de la polipropoxilación con óxido de etileno, son alcoxilados y con ello presentan grupos hidroxilos primarios.

- Polioles polibutadienos terminados en polihidróxidos, como por ejemplo los que son producidos mediante polimerización del 1,3-Butadieno y alcohol alílico;

- Polioles poliéteres injertados con estireno-acrilonitrilo, como por ejemplo los suministrados por *Bayer* por el nombre de *Lupranol*;

- Copolímeros poli(butadieno/acrilonitrilo) terminados en polihidróxidos, como se pueden producir por ejemplo a partir de epóxidos o de amino-alcoholes (se pueden adquirir comercialmente con el nombre Hycar[®] CTBN de *Hanse Chemie AG*, Alemania);

- Poliésteres-polioles producidos por ejemplo a partir de alcoholes di- hasta tri-valentes como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5- pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilpropanol o mezclas de los alcoholes antes mencionados con ácidos dicarboxílicos orgánicos, o sus anhídridos, o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecilcarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos antes mencionados, así como poliésteres-polioles de lactonas como por ejemplo ϵ -caprolactona;

- policarbonatpolioles, como estos son accesibles, mediante reacción, por ejemplo, de los alcoholes arriba mencionados con dialquil-carbonatos, diaril-carbonatos o fosgeno empleados para la formación de los poliésteres-polioles.

Son ventajosos los polímeros polioles, reactivos frente a isocianatos, bifuncionales con pesos de OH equivalentes, desde 600 hasta 6000 g/OH equivalente, o más, en particular de 600 hasta 4000 g/OH equivalente, preferentemente 700-2200 g/OH equivalente. Además son ventajosos los polioles seleccionados entre los grupos que constan de poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), copolímeros bloqueados de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol), poli(butilenglicoles), polibutadienos terminados en hidroxilos, polibutadien-co-acrilonitrilo terminados en hidroxilos, cauchos sintéticos terminados en hidroxilos y mezclas de estos polioles anteriormente mencionados.

Asimismo, se pueden utilizar como polímeros reactivos frente a isocianatos éteres de polietileno terminados en grupos aminos, éteres de polipropileno, éteres de polibutadieno, polibutadienos, polibutadieno/acrilonitrilo, di-funcionales o más, que se comercializan con la denominación Hycar[®] CTBN por Hanse Chemie AG, Alemania, así como otros cauchos sintéticos terminados en grupos aminos, o mezclas de los componentes antes mencionados.

También es posible que los polímeros reactivos frente a isocianatos puedan ser de cadenas extendidas, tal como éstas pueden ser producidas según el modo y manera conocidas al experto en la técnica a partir de la reacción de poliaminas, polioles y polisocianatos, en particular de diaminas, dioles y diisocianatos.

Como polímeros reactivos preferentes frente isocianatos se seleccionan los polioles con pesos moleculares entre 600 y 6000 Dalton del grupo compuesto por poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), polímeros bloqueados de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol), poli(butadienglicoles), polibutadieno terminados en hidroxilos, copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo terminados en hidroxilos, así como sus mezclas.

Como polímeros reactivos frente a isocianatos son particularmente preferentes α,ω -polialquilenglicoles con grupos alquilenos C₂-C₆, o con grupos alquilenos C₂-C₆ mezclados, terminados en grupos aminos, tioles, o preferentemente en grupos hidroxilos. Particularmente preferentes son poli(propilenglicol) o poli(butilenglicol).

Para la preparación de prepolímeros de poliuretanos de la fórmula (III) de por lo menos un poliisocianato, por lo menos un polifenol, así como por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos se tienen diferentes posibilidades a disposición.

En un primer procedimiento, llamado "*Procedimiento de cazuela*" una mezcla de por lo menos un polifenol, y por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos con por lo menos un poli-isocianato, es transformada en un exceso de isocianato.

En un segundo procedimiento, llamado "*Procedimiento I de 2 pasos*" por lo menos un polifenol con por lo menos un poli-isocianato, se hace reaccionar en un exceso de isocianato, y por lo menos con un polímero reactivo frente a isocianatos, siendo transformado de forma insuficiente.

Por último, en el tercer procedimiento "*Procedimiento II de 2 pasos*" por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos con por lo menos un poli-isocianato, se hace reaccionar en un exceso de isocianato, y a continuación por lo menos con un polifenol siendo transformado de forma insuficiente.

Los tres procedimientos conducen a prepolímeros de poliuretano terminados en el isocianato de la fórmula (III), que con igual composición se pueden diferenciar en la secuencia de sus componentes. Los tres procedimientos son apropiados, sin embargo, el procedimiento de dos pasos II es preferente.

Si los polímeros descritos de la fórmula (III) terminados en isocianato están estructurados con componentes difuncionales se demostró que la relación preferente de equivalencias de Polímero reactivo frente a isocianatos / Polifenol es mayor que 1,50, y la relación preferente de equivalencias de Poli-Isocianato / (Polifenol + Polímero reactivo frente a isocianatos) es mayor que 1,20.

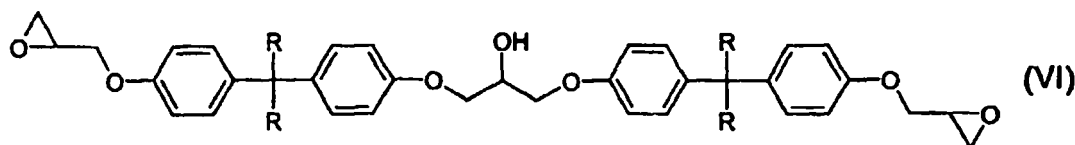
Si la funcionalidad promedio de los componentes utilizados es mayor que 2, entonces tiene lugar un aumento más rápido del peso molecular, que en un caso puramente difuncional. Para el experto en la técnica resulta evidente que los límites posibles de las relaciones de equivalencias dependen grandemente de si el polímero reactivo frente a isocianatos seleccionado, el polifenol, el poli-isocianato o varios de los componentes mencionados poseen una funcionalidad > 2. Según el caso, se pueden ajustar diferentes relaciones de equivalencias, cuyos límites se determinan a través de la viscosidad de los polímeros resultantes y que de caso en caso deberán ser determinados experimentalmente.

El prepolímero de poliuretano de la fórmula III presenta preferentemente carácter elástico y muestra una temperatura de transición vítrea Tg menor que 0°C.

El compuesto epóxido-monohidroxilo de la fórmula (II) presenta 1, 2 ó 3 grupos epóxidos. El grupo hidroxilo de este compuesto epóxido-monohidroxilo (II) puede representar un grupo hidroxilo primario o secundario.

Tales compuestos epóxido-monohidroxilo se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de polioles con epicloridrina. Según la conducción de la reacción, en la reacción de alcoholes multifuncionales con epicloridrina surgen como subproductos los compuestos epóxido-monohidroxilo correspondientes en diferentes concentraciones. Estos pueden aislarse mediante operaciones de separación usuales. Sin embargo, por regla general es suficiente utilizar la mezcla de productos obtenida del polioli haciéndola reaccionar completa o parcialmente con glicidiléter en la reacción de incorporación del glicidiléter a polioles. Ejemplos de tales epóxidos con contenido de hidroxilos son trimetilolpropan-diglicidil-éter (contenido como mezcla con trimetilolpropan-triglicidil-éter), glicerol-diglicidil-éter (contenido como mezcla con glicerol-triglicidil-éter), pentaeritrit-triglicidil-éter (contenido como mezcla con pentaeritrit-tetraglicidil-éter). Preferentemente se utiliza trimetilolpropan-diglicidil-éter producido usualmente, que aparece en una relación relativamente alta respecto a trimetilolpropan-triglicidil-éter.

Sin embargo, también se pueden utilizar otros epóxidos con contenido similares de hidroxilo, en particular glicidol, alcohol 3-glicidiloxibencílico o óxido de hidroximetil-ciclohexeno. Además, es preferido el β -hidroxiéter de la fórmula (VI) que en las resinas epóxidas líquidas comercializadas habitualmente, producidas de bisfenol-A ($R = CH_3$) y epicloridrina está contenido en aproximadamente 15%, así como en forma análoga el éter β -hidroxilo (VI) correspondiente que se forma en la reacción de bisfenol-F ($R = H$) o de la mezcla de bisfenol-A y bisfenol-F con epicloridrina.

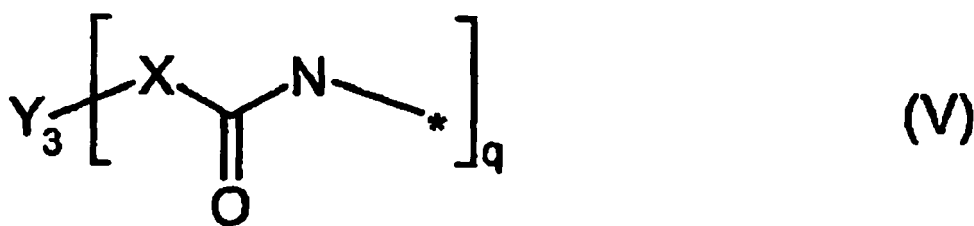
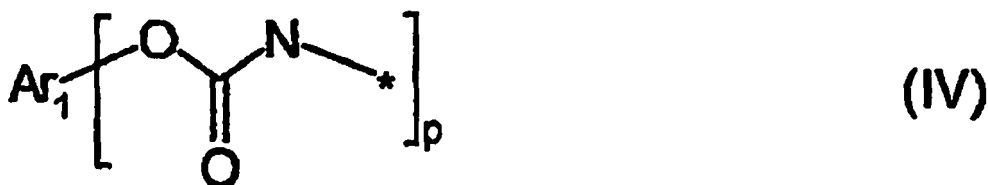


Además, también se pueden emplear los más diferentes epóxidos con un grupo β -hidroxiéter producidos mediante la reacción de (poli)epóxidos con insuficiencia de reactantes nucleofílicos monovalentes como ácidos carboxílicos, fenoles, tioles aminas secundarias.

La funcionalidad OH^- primaria o secundaria libre del compuesto epóxido-monohidroxilo de la fórmula (II) permite una reacción eficiente con grupos terminales isocianatos de prepolímeros, sin que por ello se tengan que emplear excesos desproporcionados de componentes epóxidos.

Para la reacción de prepolímeros de poliuretano de la fórmula (III) se pueden emplear cantidades estequiométricas del compuesto epóxido-monohidroxilo de la fórmula (II) o de sus mezclas. Se puede diferir de la estequiometría con relación a sus grupos OH^- equivalentes de los grupos isocianatos respectivos. La relación $[OH]/[NCO]$ es 0,6 hasta 3,0, preferentemente 0,9 hasta 1,5, en particular 0,98 hasta 1,1.

El polímero B presenta por lo menos un elemento estructural aromático que está enlazado en la cadena polimérica a través de grupos uretanos. Este elemento estructural puede ilustrarse mediante la fórmula (IV). Además al mismo tiempo existe un segundo elemento estructural en la cadena polimérica del polímero B que se puede ilustrar mediante la fórmula (V).



El índice p representa los valores 2, 3 ó 4, en particular $p = 2$ ó 3, mientras que el índice q representa los valores 2, 3 ó 4, en particular $q = 2$ ó 3. Además X representa S, O ó NH, en particular O. El radical Ar_1 representa un radical de valencia p, opcionalmente, radical arílico sustituido. El radical Y_3 representa un radical de valencia q, opcionalmente, de un polímero reactivo frente a isocianatos de cadena extendida, después de la eliminación de los grupos terminales amino-, tiol- o hidroxilo-.

Finalmente, en la fórmula (IV) y (V) * representa la unión, el punto de enlace con el radical de la cadena polimérica. Estos elementos estructurales resultan a través de las reacciones ya descritas para la producción del polímero B.

El polímero B presenta ventajosamente un carácter elástico y es además ventajosamente soluble o dispersable en resinas epóxidas.

En caso necesario y según la viscosidad resultante el polímero B puede ser diluido con otras resinas epóxidas. Para esto son preferentes diglicidil-éter de bisfenol-A, bisfenol-F así como de bisfenol-A/F, así como los diluentes

reactivos F portadores de grupos epóxidos, en particular hexandiol-diglicidil-éter, poli(propilenglicol)-diglicidil-éter y trimetilolpropan-triglicidil-éter.

5 Ventajosamente la proporción total del polímero B es 5-40% en peso, preferentemente 7-35% en peso, referido al peso de la composición total.

Además la composición contiene por lo menos un agente tixotrópico C basado en un derivado de urea en un material portador no difusor. La producción de tales derivados de urea y materiales portadores están descritos en detalle en la solicitud de patente EP1 152 019 A1. El material portador es ventajosamente un prepolímero bloqueado de poliuretano C1, en particular obtenido mediante reacción de un poliéter-poliol trifuncional con IPDI y siguiente bloqueo de grupos terminales isocianato con caprolactama.

15 El derivado de urea es un producto de la reacción de un di-isocianato aromático monomérico con un compuesto amino-alifático. También es completamente posible transformar varios di-isocianatos monoméricos diferentes con uno o varios compuestos amino-alifáticos o un monómero de di-isocianato con varios compuestos amino-alifáticos. Como particularmente ventajoso se ha demostrado el producto de la reacción de 4,4'-difenil-metilen-diisocianato (MDI) con butilamina.

20 Ventajosamente la proporción total de agentes Tixotrópico C es 5-40% en peso, preferentemente 7-25% en peso, referido al peso de la composición completa. La proporción del derivado de urea es ventajosamente 5-50% en peso, preferentemente 15-30% en peso referido al peso del agente tixotrópico C.

La composición según la invención contiene además por lo menos un agente de curado D para resina epóxida, que se activa a elevada temperatura. En este caso se trata preferentemente de un agente de curado seleccionado entre el grupo diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas y derivados. Además son posibles ureas catalíticamente sustituidas como diciandiamida, guanaminas, guanidinas, aminoguanidinas, o fenil-dimetilureas, en particular p-clorfenil-N,N-dimetilurea (Monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (Fenuron) o 3,4-diclorfenil-N,N-dimetilurea (Diuron). Además pueden emplearse compuestos de la clase de los imidazoles y de los complejos de aminas. Particularmente preferente es diciandiamida.

30 Ventajosamente la proporción total del agente de curado D es 1-10% en peso, preferentemente 2-8% en peso de la composición completa.

En una forma de realización preferente la composición contiene adicionalmente por lo menos una sustancia de relleno E. Preferiblemente en este caso se trata de mica, talco, caolín, wollastonita, feldespato, clorito, Bentonita, montmorillonita, carbonato de calcio (precipitado o molido), dolomita, cuarzo, sílice (pirogénica o precipitada), cristobalita, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, bolas huecas de cerámica, bolas huecas de vidrio, bolas huecas orgánicas, bolas de vidrio, pigmentos. Como sustancia de relleno E se designan tanto las formas orgánicas revestidas como también las no revestidas comercialmente adquiribles y conocidas por los expertos en la técnica.

40 Ventajosamente la proporción total del relleno E total es 5-30% en peso, preferentemente 10-25% en peso referido al peso de la composición completa.

En otra forma de realización preferente la composición contiene adicionalmente por lo menos un diluyente reactivo F portador de grupos epóxidos. En estos diluentes reactivos F se trata en particular de:

50 - Glicidiléteres de alcoholes C_4 - C_{30} monofuncionales saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadenas abiertas, por ejemplo, butanolglicidiléteres, hexanolglicidiléter, 2-etilhexanoléter, alilglicidiléteres, tetrahidrofurfuril- y furfurilglicidiléteres, trimetoxisililglicidiléter etc.

Glicidiléteres de alcoholes C_2 - C_{30} difuncionales saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadenas abiertas, por ejemplo, etilenglicol-, butandiol-, hexandiol-, octandiol-glicidiléteres, ciclohexan-dimetanol-diglicidiléter, neopentilglicol-diglicidil-éter, etc.

55 - Glicidiléteres de alcoholes tri o polifuncionales saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadenas abiertas, como ricinol epoxidado, trimetilolpropan epoxidado, pentaeritrol epoxidado, otros poliglicidiléteres con polioles alifáticos, sorbitol, glicerina, trimetilolpropano, etc.

60 - Glicidiléteres de fenoles y compuestos de anilina como fenilglicidiléter, cresolglicidiléter, p-tert-butilfenilglicidiléter, nonilfenolglicidiléter, 3-n-pentadecenil-glicidiléter (de aceite de cáscara de anacardo)), N,N-diglicidil-anilina, etc.

- Aminas terciarias epoxidadas como N, N-diglicidil-ciclohexilamina, etc.

65 - Ácidos mono- o dicarboxílicos epoxidados como glicidilésteres de ácidos neodecanoicos, glicidilésteres de ácidos metacrílicos, glicidilésteres de ácidos benzoicos, glicidilésteres de ácidos ftálicos, tetra- y hexahidrofálticos, de ácidos grasos dímeros, etc.

ES 2 289 549 T3

- Poliéteres-polióles epoxidados di- o trifuncionales de bajos hasta altos pesos moleculares.
- Poliéteres-polióles epoxidados di- o trifuncionales, o poliéteres-polióles epoxidados de altos pesos moleculares como poli(etilenglicol)-diglicidil-éteres, poli(propilenglicol)-diglicidil-éteres, etc.

Particularmente preferentes son diglicidil-éteres de hexandioles, diglicidil-éteres de poli(propilenglicol), y diglicidil-éteres de poli(etilenglicol).

Ventajosamente la proporción total de diluyente reactivo F portador de grupos epóxidos es de 1-7% en peso, preferentemente 2-6% en peso, referido al peso de la composición completa.

Se ha demostrado que la composición según la invención es particularmente apropiada como adhesivo de un solo componente. En particular con ésta se pueden realizar adhesivos de un solo componente de curado térmico que se caracterizan por una alta resistencia a los impactos tanto a altas temperaturas y sobre todo a bajas temperaturas, particularmente entre 0°C hasta -40°C. Tales adhesivos se necesitan para soldar materiales térmicamente estables. Por materiales térmicamente estables se entienden los materiales que a una temperatura de curado de 100-220°C, preferentemente 120-200°C, por lo menos durante el tiempo de curado son estables en su forma. En particular en la presente solicitud se trata de metales y materiales plásticos como ABS, poliamida, polifeniléter, materiales compuestos como SMC, poliésteres no saturados GFK, materiales avanzados compuestos de acrilatos o epóxidos. Preferente es la aplicación, donde por lo menos un material es un metal. Como empleo particularmente preferente es el pegado de metales iguales o diferentes, en particular en la obra bruta de la industria automovilística. Los materiales preferidos son ante todo acero, en particular galvanizado electrolíticamente, galvanizado al calor, acero aceitado, acero revestido con bonacink, y posteriormente acero fosfatado, así como aluminio, en particular en las variantes que se presentan típicamente en la construcción de automóviles.

Con un adhesivo basado en una composición según la invención se puede lograr ante todo la combinación deseada de alta resistencia a choques, y altas así como bajas temperaturas de aplicación.

Con tal adhesivo primeramente se efectúa el contacto con los materiales que se han de soldar a una temperatura entre 10°C y 80°C, y después se endurece a una temperatura típicamente de 100-220°C, preferentemente 120-200°C.

Sencillamente, con una composición según la invención además de adhesivos de curado térmico también se pueden realizar masas hermetizantes o revestimientos. Además, las composiciones según la invención no solamente son apropiadas para la industria automovilística sino también para otros campos de aplicación. Particularmente cercanas son aplicaciones semejantes en la construcción de medios de transporte como barcos, camiones, ómnibus o vehículos ferroviarios o en la construcción de bienes de consumo como por ejemplo lavadoras.

Los materiales soldados mediante una composición según la invención encuentran su aplicación a temperaturas típicamente entre 100°C y -40°C, preferentemente entre 80°C y -40°C, en particular entre 50°C y -40°C.

Las composiciones presentan típicamente energía de ruptura, medida según la norma DIN 11343, de más de 10,0 J a -20°C y más de 7,0 J a -40°C. Son preferentes energías de ruptura de más de 11,0 J a -20°C y de más de 9,0 J a -40°C.

En una forma especial también son realizables los adhesivos de fusión basados en la composición según la invención. En este caso, adicionalmente los grupos hidroxilos que surgen en el aducto A de epóxido son transformados con polisocianato en un prepolímero de poli(isocianato). Por este medio, aumenta la viscosidad y se requiere aplicación de calor.

Otro aspecto de la invención son nuevos modificadores de resistencia a los impactos terminados en grupos epóxidos de la fórmula (I) del polímero B cuya constitución detallada y vías para su producción ya fueron descritas anteriormente.

Se demostró que estos modificadores de resistencia a los impactos terminados en grupos epóxidos de la fórmula (I) pueden ser añadidos a composiciones conteniendo resinas epóxidas. Son posibles sistemas que también pueden ser formulados sin aducciones. Son posibles sistemas tanto de un componente, como de dos o más componentes que pueden ser curados a temperatura ambiente o por curado térmico. Además de las composiciones de un componente de curado térmico ya descritas, también resultan apropiadas composiciones de resinas epóxidas de dos o más componentes, en particular aquellas cuyo segundo componente representa un agente de curado amino y poliamino respectivamente o un agente de curado del tipo mercaptano y polimercaptano respectivamente. Los modificadores de resistencia al impacto terminados en grupos epóxidos de la fórmula (I) se añaden a los componentes de curado, donde se forman una o varias aducciones, o preferentemente, se añaden a aquellos componentes, que ya contienen la resina epóxida. Otras posibilidades menos preferidas son la adición de un modificador de resistencia al impacto terminado en grupos epóxidos directamente durante su aplicación, o su adición como parte integrante de un tercero o de otros componentes durante su aplicación.

La temperatura de curado de tales composiciones de resina epóxida de 2 ó más componentes es preferentemente entre 10°C y 60°C, en particular entre 15°C y 50°C. Los modificadores de resistencia al impacto terminados en grupos

ES 2 289 549 T3

epóxidos de la fórmula (I) son apropiados en particular como aditamento adhesivo de resina epóxida de 2 componentes. El aumento de la resistencia al impacto no se limita en este caso a bajas temperaturas.

De particular interés es el curado parcial de los modificadores de resistencia al impacto terminados en grupos epóxidos según la invención mediante poliaminas o polimercaptanos, en particular mediante diamina y dimercaptano. De esta manera, el sistema de 2 componentes puede ajustarse de tal modo que el adhesivo a través de una integración previa adquiere una consistencia altamente viscosa hasta del tipo de gomas que garantiza la resistencia al lavado en los procesos de lavado a temperaturas hasta 70°C.

Estas composiciones, en particular los adhesivos, se aplican inmediatamente antes de su empleo con un mezclador de 2 ó más componentes sobre los materiales a contactar. Tales adhesivos de 2 ó más componentes pueden emplearse tanto en la construcción de automóviles, como también en la construcción de medios de transporte (barcos, camiones, ómnibus o vehículos ferroviarios), o en la construcción de bienes de consumo como por ejemplo lavadoras, sin embargo, también en el sector de la construcción por ejemplo como adhesivos estructurales de refuerzo (entre otros, materiales de ensamblaje, etc.).

Tal adhesivo de dos componentes puede ser formulado de modo que el modificador de resistencia al impacto sea parte integrante del primer componente y por lo menos una poliamina o por lo menos un polimercaptano sea parte integrante del segundo componente.

Tales adhesivos después de la mezcla y curado presentan buena adherencia sobre las superficies ya descritas anteriormente.

Ejemplos

A continuación se presentan algunos ejemplos que ilustran adicionalmente la invención, sin embargo, no deben de forma alguna limitar el alcance de la invención. Las materias primas utilizadas en los ejemplos que aparecen relacionadas en la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

Materias primas previstas

Materias primas utilizadas	Proveedor
Dímero de ácido graso C ₁₈ (Pripol 1013)	Uniqema
Trifenilfosfina	Fluka AG
Bis(4-hidroxifenil)sulfona (= Bisfenol-S)	Fluka AG
Bisfenol-A-diglicidiléter (= DGEBA)	Vantico
Polipropilenglicol-diglicidiléter (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Diciandiamida (= Dicy)	Degussa
Isoforondiisocianato (= IPDI)	Degussa
Caprolactama	EMS Chemie
N-Butilamina	BASF
4,4'-Difenil-metilen-diisocianato (= MDI)	Bayer
2,4-Trimetilhexametilen-1,6-diisocianato (= TMDI)	Degussa-Hüls
Hexandioldiglicidiléter	Prümmer
Desmofen 3060 BS (Polipropilenglicol trifuncional, número equivalente de OH ⁻ = 1000g/OH-Equivalente)	Bayer
PolyTHF 2000 / PolyTHF2900 (Polibutilenglicol difuncional, número equivalente de OH ⁻ = 1000 ó, 1450 g/OH-eq.)	BASF
Liquiflex P polibutadieno terminado en hidróxidos número equivalente de OH ⁻ = ca. 1200 g/OH ⁻ (Equivalente)	Petroflex
Priplast 2033 (Dímero de ácido graso C ₁₈ terminado en hidróxidos)	Uniqema
Bis-(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0(2.6)]decano (= TCD-DM)	Aldrich
4,4'-Isopropiliden-diciclohexanol (= hidro Bisfenol-A, = A/H)	Aldrich
Bisfenol-A	Fluka AG
4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-Fenilen-bis-(1-Metil-etilideno)] (=Bisfenol-M)	Mitsui Chemicals
Resorcinol	Fluka AG
Fenolftaleína	Fluka AG
o-Cresol	Fluka AG
Lewatita 1131 (aniónica)	BASF
1,3-Diisopropenil-benceno (= m-DIPEP)	Cytec

Producción general de aductos de epóxidos A, o mezcla previa del aducto de epóxido A

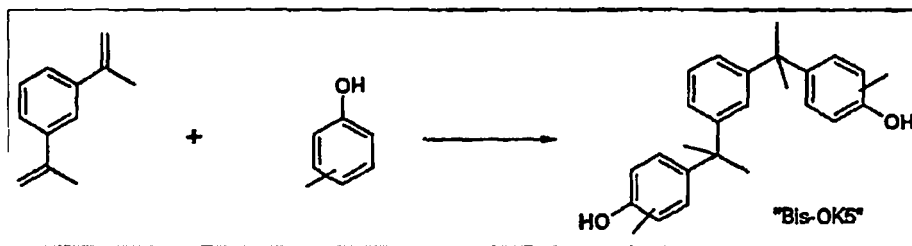
Ejemplo de mezcla previa del aducto de epóxidos A: A-VM1

Se pusieron a reaccionar 123,9 g de un dímero de ácido graso, 1,1 g de trifenilfosfina así como 71,3 g bis(4-hidroxifenil)sulfona con 658 g de una resina epóxida líquida DGEBA con un contenido de epóxido de 5,45 eq/kg durante 5 horas a 110°C, al vacío y removiendo, hasta alcanzar una concentración constante de epóxido de 2,82 eq/kg. Después de finalizada la reacción se añadió adicionalmente a la mezcla de la reacción A 170 g de resina epóxida líquida DGEBA.

Preparación ejemplar de un epóxido con contenido de monohidroxilos

Se produjo trimetilolpropan-glicidiléter según el procedimiento en la patente US 5.668.227, Ejemplo 1, a partir de trimetilolpropan y epícloridrina con cloruro de tetrametil-amonio y sosa cáustica. Se obtiene un producto amarillento con número de epóxido de 7,5 eq/kg y un contenido de grupos hidroxilos de 1,8 eq/kg. Del espectro de HPLC-MS se puede concluir de que en esencia está presente una mezcla de trimetilolpropan-diglicidil-éter y trimetilolpropan-triglicidil-éter.

Preparación ejemplar de un Bisfenol (Bis-OK5)



864 g (8,0 mol) de o-cresol y 100 g levatita 1131 (catalizador) a una presión de 0,05 bar se calentaron a 67°C y se destilaron 50 ml H₂O (ex levatita 1131). A continuación en atmósfera de N₂ se gotearon 316 g (2,0 mol) de m-DIPEP durante 1 h, aumentando la temperatura lentamente hasta 105°C. Se removió durante 3 h a 95°C en atmósfera de N₂. Después se filtró el catalizador por una malla de alambre. A continuación, a una presión de 0,05 bar se aumentó la temperatura durante 1 h paso a paso hasta 230°C, donde en total se pudieron destilar 500 ml de o-cresol. De esta forma se obtuvo una masa altamente viscosa de color amarillo miel con un contenido de monómero del radical de 58% y un contenido de OH⁻ de cerca de 5 eq/kg.

A continuación se muestran diferentes ejemplos de la preparación del polímero B de la fórmula (I).

Ejemplo de un polímero B (según la invención): B-01

200 g de PoliTHF 2000 (número de OH⁻, 57,5 mg/g KOH) se secaron 30 minutos al vacío a 100°C. A continuación se añadieron 47,5 g de IPDI y 0,04 g de dilaurato de dibutil-zinc. La reacción fue conducida al vacío a 90°C hasta una constancia del contenido de NCO de 3,6% después de 2,5 h (contenido teórico de NCO 3,7%). Después se añadieron 17,7 g de Bisfenol-M (relación NCO / OH⁻: 0,45) y se continuó removiendo al vacío a 90°C hasta una constancia de contenido NCO de 2,1% después de 3 h (contenido teórico de NCO 2,0%). Seguidamente se añadieron 78,1 g de la fórmula descrita anteriormente de trimetilolpropan-glicidiléter como epóxido con contenido de monohidroxilos de la fórmula (II). Se continuó removiendo a 90°C al vacío hasta que el contenido de NCO después de otras 3 h descendió por debajo de 0,1%. Después de concluida la reacción se añadieron 82,9 g de DGEBA (1/3 de la masa del prepolímero no siendo bloqueado, terminados en NCO). De esta forma se obtuvo un producto claro con un contenido de epóxidos ("contenido terminal EP") de 2,51 eq/kg.

Otros polímeros B (según la invención): B-02 hasta B-09

La tabla 2 presenta otros ejemplos de polímeros, de cómo estos son empleados en las composiciones según la invención. Estos polímeros se preparan de igual manera a como se prepara el ejemplo B-01. Ejemplo de un polímero P (no según la invención): P-01.

200 g de PoliTHF 2000 (número de OH⁻, 57,5 mg/g KOH) se secaron 30 minutos al vacío a 100°C. A continuación se añadieron 47,5 g de IPDI y 0,04 g de dilaurato de dibutil-zinc. La reacción fue conducida al vacío a 90°C hasta la constancia del contenido de NCO de 3,6% después de 2,5 h (contenido teórico de NCO 3,7%). Seguidamente se añadieron 123,7 g de la fórmula descrita anteriormente de trimetilolpropan-glicidiléter como epóxido con contenido de monohidroxilos de la fórmula (II). Se continuó removiendo a 90°C al vacío hasta que el contenido de NCO después de otras 3 h descendió por debajo de 0,1%. Después de concluida la reacción se añadieron 82,5 g de DGEBA (1/3 de la masa del prepolímero no siendo bloqueado, terminados en NCO). De esta forma se obtuvo un producto claro con un contenido -epóxido ("contenido terminal EP") de 3,15 eq/kg.

P-01 no contiene ninguna unidad estructural de polifenol en la cadena polimérica.

Otros ejemplos de polímeros P (no según la invención): P-02 hasta P-05

Los polímeros P-02 hasta P-05 según la Tabla 2 se preparan de igual manera que el polímero P-01, y análoga a B-01 respectivamente. En el polímero P-02 se utilizó la misma cantidad de Bisfenol-M que en el ejemplo B-01, no obstante, el Bisfenol-M fue disuelto completamente al final de la síntesis en el polímero caliente. Por lo tanto, el polímero P-02 contiene bisfenol-M libre no combinado. Los polímeros P-03, P-04 y P-05 contienen dioles alifáticos, en lugar de Bisfenol-M del ejemplo B-01.

Tabla 2 - POLÍMEROS

Poliol	Número de OH ⁺ [mg/g KOH]	B-01 [g]	B-02 [g]	B-03 [g]	B-04 [g]	B-05 [g]	B-06 [g]	B-07 [g]	B-08 [g]	B-09 [g]	P-01 [g]	P-02 [g]	P-03 [g]	P-04 [g]	P-05 [g]
pTHF2000	57,5	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0			160,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
pTHF2900	40,6							200,0	200,0						
Liquiflex-P	45,0									40,0					
Pollisocianato IPDI	Nº. Equiv. t [g/eq] 111,2	47,5	47,5	47,5	47,5		47,5	33,9	33,9	46,8	47,5	47,5	47,5		47,5
TMDI	105,0					45,9								45,9	
Polidiol N°	Nº. Equiv. t [g/eq] 173,0	17,7													
Bisfenol-M	55,1		5,4						12,2	16,9		(17,7*)			
Resorcinol	114,2			11,6				7,7							
Bisfenol-A	125,1				12,9										
Bisfenol-S	159,2					15,9									
Fenoltaleína	ca. 200						20,2								
Bis-OK5	Número de OH- [mg/g KOH] 207,0												24,2		
Diol	572,0													9,9	
Priplast 2033	467,2														12,2
TCD-DM	Número de OH- [mg/g KOH] 101,0	78,1	65,7	79,5	74,9	74,9	74,4	50,3	53,0	76,9	117,5	117,5	75,7	69,6	70,2
Bisfenol-A/H															
Epóxido															
Trimetilol- propan-di/ triglicidiléter															
Poliol	Número de OH- [mg/g KOH] 13,5	82,9	82,9	82,9	82,9	82,0	82,9	78,0	78,0	82,5	82,9	82,9	82,9	82,0	82,9
DGEBA	426,2	426,2	401,5	421,5	418,2	418,7	425	369,9	377,1	423,1	447,9	447,9	430,3	407,4	412,8
Suma	Conc. Epóxidos [eq/kg]	2,51	2,43	2,55	2,53	2,57	2,51	2,25	2,31	2,52	3,15	3,06	2,42	2,48	2,51

*) Bisfenol-M fue disuelto solo después de la terminación epóxida del prepolímero.

Agente tixotrópico C

Como ejemplo de agente tixotrópico C basado en un derivado de urea en un material portador no difusor fue preparado un agente tixotrópico C según la solicitud de patente EP 1 152 019 A1 en un prepolímero de poliuretano bloqueado con las materias primas arriba mencionadas.

Material portador: Prepolímero de poliuretano bloqueado C1

600,0 g de un poliéter-poliol (3000 Dalton: número de OH⁻ 57 mg/g KOH) con 140,0 g de IPDI fueron transformados al vacío, y removiendo a 90°C en prepolímero terminado en isocianato, hasta que el contenido de isocianato se mantuvo constante. A continuación fueron bloqueados los grupos libres de isocianato con caprolactama (un exceso de 2%).

Derivado de urea en prepolímero de poliuretano (HSD1)

Se fundieron en nitrógeno y ligero calentamiento 68,7 g de copos de MDI en 181,3 g del prepolímero bloqueado arriba descrito. Después durante dos horas en nitrógeno y removiendo rápidamente fueron disueltos por goteo 40,1 g de N-butilamina en 219,9 del prepolímero bloqueado arriba descrito. Después de terminada la adición de la solución de la amina se continuó removiendo la pasta blanca por otros 30 minutos. De ese modo después del enfriamiento se obtuvo una pasta blanca suave que presentó un contenido de isocianatos < 0,1% (una proporción de derivado de urea aproximadamente 20%).

Ejemplos de composiciones

A modo de ejemplos fueron preparadas diversas composiciones de adhesivos según las tablas 3 y 4. Para la comparación con las composiciones de los ejemplos según la invención, las Z-01 hasta Z-09, se utilizaron como ejemplos de no realizados según la invención: *Ref-01*, el adhesivo de alta estructura Betamate®-1943 (comercialmente adquirible en Dow-Automotive, Freienbach, Suiza), *Ref-02* y *Ref-03*, así como X-01 hasta X-04.

Después de su aplicación sobre acero galvanizado electrolíticamente (eloZn) a 50°C, los adhesivos fueron endurecidos durante 30 minutos en horno a 180°C. Todos los ensayos se realizaron un día después del enfriamiento del adhesivo a la temperatura ambiente.

TABLA 3

Composiciones según la invención

	Z-01	Z-2	Z-03	Z-04	Z-05	Z-06	Z-07	Z-08	Z-09
A-VM1 [g]	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
B-01 [g]	36,0								
B-02 [g]		36,0							
B-03 [g]			36,0						
B-04 [g]				36,0					
B-05 [g]					36,0				
B-06 [g]						36,0			
B-07 [g]							36,0		
B-08 [g]								36,0	
B-09 [g]									36,0
C [g]	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Dicianamida (D) [g]	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,4	4,4	4,6
Relleno (E) [g]	13,7	14,7	14,2	15,6	12,9	15,2	14,2	12,1	15,3
Hexandiol-diglicidiléter	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ED-506(F) [g]	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
ZSF [MPa]	19,0	19,6	20,6	21,5	18,5	20,7	19,0	19,7	22,5
BE¹ aprox. 50°C [J]	13,7	14,7	14,2	15,6	12,9	15,2	14,2	12,1	15,3
BE¹ aprox. 23°C [J]	14,5	15,0	14,2	15,6	13,3	14,9	14,4	14,5	15,8
BE¹ aprox. 0°C [J]	13,7	14,1	12,9	15,1	14,5	14,4	15,2	13,2	13,2
BE¹ aprox. -20°C [J]	11,9	11,6	11,1	12,9	11,5	11,7	13,3	12,7	13,2
BE¹ aprox. -40°C [J]	10,7	9,9	10,2	10,0	9,1	9,6	10,4	10,9	11,9

BE: Energía de ruptura

TABLA 4

Ejemplos no según la invención, y ejemplos de referencia

	Ref-01	Ref-02	Ref-03	X-01	X-02	X-03	X-04
A-VM1 [g]		55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
P-01 [g]		18,0	36,0				
P-02 [g]				36,0			
P-03 [g]					36,0		
P-04 [g]						36,0	
P-05 [g]							36,0
C [g]		21,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Dicianamida (D) [g]		4,0	4,6	4,6	4,6	4,5	4,5
Relleno (E) [g]		22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Hexandiol-diglicidiléter		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ED-506(F) [g]		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
ZSF [MPa]	19,9	19,8	20,3	13,2	21,0	19,6	19,9
BE¹ aprox. 50°C [J]	18,0	14,3	13,8	12,9	9,0	9,7	15,0
BE¹ aprox. 23°C [J]	17,8	14,4	13,6	13,4	12,5	10,1	13,8
BE¹ aprox. 0°C [J]	16,2	14,0	12,5	11,6	7,2	10,4	12,0
BE¹ aprox. -20°C [J]	4,2	11,9	10,3	10,1	5,3	8,7	11,6
BE¹ aprox. -40°C [J]	0,5	6,0	5,5	2,9	0,6	2,3	0,4

BE: Energía de ruptura

*Métodos de ensayo**Resistencia a la tracción (al esfuerzo de cizalla) (ZSF) (DIN EN 1465)*

Las muestras de ensayo fueron preparadas de acero galvanizado electrolíticamente (eloZn) con dimensiones de 100 x 25 x 0,8 mm, la superficie de pegado fue de 25 x 10 mm con un espesor de capa de 0,3 mm. Fueron endurecidas 30 minutos a 180°C. La velocidad de tracción fue 10 mm/Min.

Trabajo de desconchado por impacto (ISO 11343)

Los muestras de ensayo fueron preparados con acero galvanizado electrolíticamente (eloZn) con dimensiones de 90 x 25 x 0,8 mm, la superficie de pegado fue de 25 x 30 mm con un espesor de capa de 0,3 mm. Fueron endurecidas 30 minutos a 180°C. La velocidad de tracción fue 2 m/s. La energía de ruptura en Joule se encuentra de la superficie bajo la curva de medición (de 25% hasta 90%, según la norma DIN 11343).

Resultados

Los resultados de las formulaciones de adhesivos presentados en las Tablas 3 y 4 muestran que con las composiciones según la invención Z-01 hasta Z-09 se puede alcanzar una combinación de alta resistencia con una alta resistencia al impacto, tanto a temperatura ambiente como también hasta -40°C.

El ejemplo de referencia *Ref-01* (Betamate®-1493, Dow Automotive) muestra buena resistencia al impacto a temperaturas por encima de 0°C, sin embargo, a bajas temperaturas, esto es, por debajo de 0°C, en comparación con los adhesivos según la invención, muestra valores significativamente inferiores.

El ejemplo de referencia *Ref-02* contiene el polímero *P-01*, terminado en grupos epóxidos sin elementos estructurales fenólicos. Este ejemplo muestra, en comparación con *Ref-01* valores de resistencia al impacto, considerablemente mejorada a temperaturas hasta -20°C, sin embargo, ésta disminuye notablemente a temperaturas inferiores en comparación con las composiciones según la invención.

El ejemplo de referencia *Ref-03* es comparable con *Ref-02*, sin embargo, contiene por un lado una alta proporción de polímeros terminados en grupos epóxidos *P-01* y por otro lado un contenido inferior de agente tixotrópico C. Los valores obtenidos son comparables con los que se obtuvieron con la formulación del adhesivo *Ref-02*.

Las composiciones X-01 hasta X-04, no correspondientes a, ni siendo según, la invención, contienen cada una los polímeros *P02* hasta *P05*. X-01 muestra, especialmente a bajas temperaturas, una clara reducción de la resistencia al impacto. X-02 hasta X-04 presentan en lugar de elementos estructurales fenólicos, aquellos elementos estructurales resultantes de dioles alifáticos. X-02 hasta X-04 también presentan una fuerte disminución de la resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas.

ES 2 289 549 T3

Las composiciones según la invención Z-01 hasta Z-09 resumidas en la Tabla 3 muestran todas buenas energías de ruptura. Mientras que los restantes valores mecánicos como la resistencia al cizallamiento por tracción se mantienen, en comparación con los ejemplos de referencia de la Tabla 4, particularmente los valores a temperaturas entre 0°C y -40°C mejoran considerablemente. Aquí el efecto positivo es esencialmente independiente de los diisocianatos y bisfenoles empleados.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

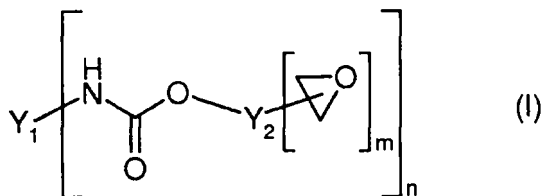
65

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

por lo menos un aducto de epóxido A con más de un grupo epóxido por molécula como promedio;

por lo menos un polímero B de propilideno) fórmula (I)



en la que

Y_1 representa un radical de valencia n de prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, terminado en grupos isocianato;

Y_2 representa un radical de epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático que contiene grupos hidroxilos primarios o secundarios después de la eliminación de los grupos epóxidos e hidróxidos;

n es 2, 3 ó 4;

m = 1, 2 ó 3;

y presenta por lo menos un elemento estructural aromático que está enlazado a la cadena polimérica a través de grupos uretanos;

por lo menos un agente tixotrópico C basado en un derivado de urea en un material portador no difusor; así como

por lo menos un agente de curado D para resinas epóxidas, que se activa mediante temperaturas elevadas.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el aducto A de epóxido se obtiene de la reacción de

por lo menos de un ácido dicarboxílico y por lo menos un diglicidil-éter, o

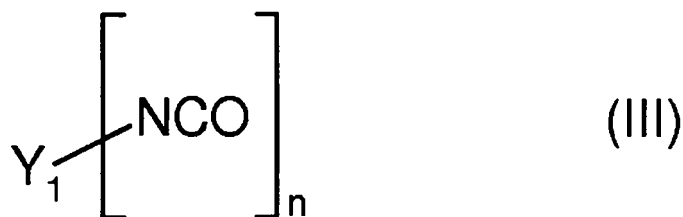
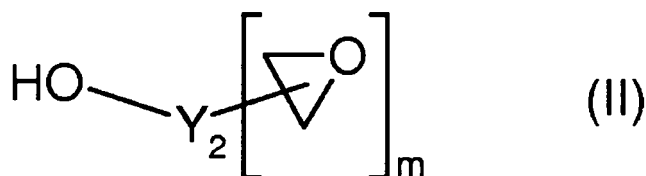
de por lo menos un isómero de bis(aminofenil)sulfona o de por lo menos un alcohol aromático, y por lo menos un diglicidil-éter.

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el ácido dicarboxílico es un dímero de ácido graso, en particular por lo menos un dímero de ácido graso $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ y el diglicidil-éter es bisfenol-A-diglicidil-éter, bisfenol-F-diglicidil-éter o bisfenol-A/F-diglicidil-éter.

4. Composición según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** porque el alcohol aromático es seleccionado entre el grupo que consta de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona (=Bisfenol-S), hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, naftohidroquinona, naftoresorcinol, dihidroxinaftalina, dihidroxiantraquinona, dihidroxi-difenilo, 3,3-bis(p-hidroxifenil)ftaluro, 5,5-bis(4-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metan-indano, 4,4'-[bis-(hidroxifenil)-1,3-fenilen-bis(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-M), 4,4'-[bis(hidroxifenil)-1,4-fenilen-bis(1-metil-etilideno)] (=Bisfenol-P) así como todos los isómeros de los compuestos antes mencionados, y el diglicidil-éter es bisfenol-A-diglicidil-éter, bisfenol-F-diglicidil-éter o bisfenol-A/F-diglicidil-éter.

5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el polímero B es soluble o dispersable en resinas epóxidas.

6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el polímero B se obtiene de la reacción de un monohidroxiepóxido de la fórmula (II) y de un prepolímero poliuretano lineal o ramificado terminado en grupos isocianatos de la fórmula (III).



7. La composición según la reivindicación 6, **caracterizada** porque, en el proceso de preparación de los prepolímeros de poliuretano de la Fórmula (III), se utilizan por lo menos un poli(isocianato), por lo menos, un polifenol opcionalmente sustituido, y por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos.

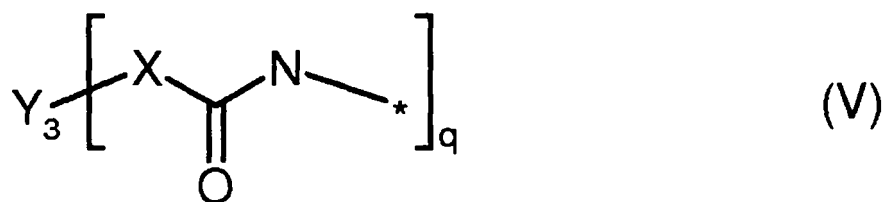
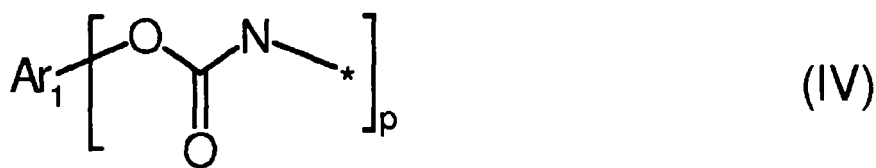
8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el polímero reactivo frente a isocianatos que sirven de base a la Fórmula (III) es un poliol seleccionado entre el grupo que consta de polioxialquilen-poliolios, poli-butadien-poliolios terminados en grupos polihidroxilos, poliéteres-poliolios injertados con estireno-acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en grupos polihidroxilos, poliéteres-poliolios y policarbonatos-poliolios.

9. Composición según la reivindicación 7 ó 8, **caracterizada** porque el polímero reactivo frente a isocianatos que sirve de base a la Fórmula (III) es un $\alpha\delta\omega$ -poli(alquilen-glicol) con grupos alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_6$, o con grupos alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_6$ mezclados, en particular un poli(propilen-glicol) o un poli(butilen-glicol).

10. Composición según una de las reivindicaciones 7-9, **caracterizada** porque el polímero reactivo frente a isocianatos que sirve de base a la Fórmula (III) posee un peso equivalente de 600-6000 g/equivalente de grupo reactivo frente NCO, en particular de 700-2200 g/equivalente de grupo reactivo frente NCO.

11. Composición según una de las reivindicaciones 7-9, **caracterizada** porque el poli(isocianato) de la Fórmula (III) es un diisocianato, preferentemente HDI, IPDI, TMDI, MDI o TDI.

12. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la cadena polimérica del polímero B presenta al mismo tiempo los elementos estructurales de la Fórmula (IV) y (V),



en las cuales

p es 2, 3 ó 4, en particular p es 2 ó 3;

q es 2, 3 ó 4, en particular q es 2 ó 3;

ES 2 289 549 T3

X es S, O ó NH; en particular X es O;

Ar₁ representa un radical arilo de valencia p, opcionalmente, sustituido;

5 Y₃ representa un radical de valencia q de un polímero reactivo frente a isocianatos, después de la eliminación de los grupos terminales amino, tiol, o hidroxilo.

* es el punto de enlace con el radical de la cadena polimérica.

10 13. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la proporción en peso de todos los polímeros B de la Fórmula (I) es entre 5 y 40% en peso, preferentemente entre 7 y 30% en peso, referida al peso de la composición total.

15 14. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el material portador del agente tixotrópico C es un polímero bloqueado.

20 15. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el derivado de urea en el agente tixotrópico C es el producto de la reacción de un monómero de un diisocianato aromático, en particular de 4,4'-difenil-metilen-diisocianato con un compuesto amino-alifático, en particular, butilamina.

16. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la proporción total de agente tixotrópico es 5-40% en peso, preferentemente 10-25% en peso, referido al peso de la composición total.

25 17. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la proporción del derivado de urea es 5-50% en peso, preferentemente 15-30% en peso, referido al peso del agente tixotrópico C.

30 18. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el agente de curado D es un agente de curado latente seleccionado entre el grupo que consta de diciandiamida, guanaminas, guanidinas y aminoguanidinas.

19. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la proporción total del agente de curado D es 1-10% en peso, preferentemente 2-8% en peso, referido al peso total de la composición.

35 20. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque adicionalmente está presente por lo menos una sustancia de relleno E.

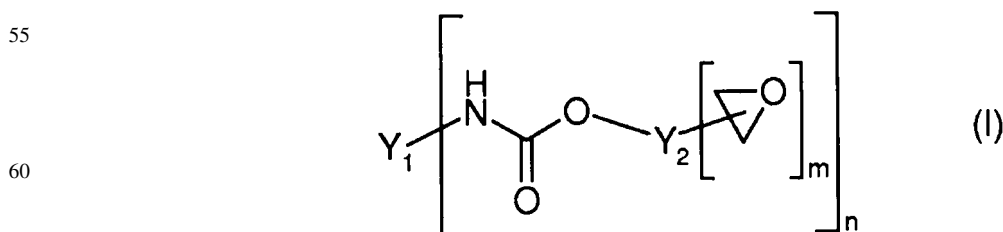
21. Composición según la reivindicación 20, **caracterizada** porque la proporción total del relleno E es 5- 30% en peso, preferentemente 10-25% en peso, referido al peso total de la composición.

40 22. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque adicionalmente está presente por lo menos un diluyente reactivo F portador de grupos epóxidos.

45 23. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la composición después del curado presenta una energía de ruptura a bajas temperaturas, medida según DIN 11343, de más de 10 J a -20°C y de más de 7 J a -40°C, y, preferentemente de más de 11 J a -20°C y de más de 9 J a -40°C.

24. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1-23, como adhesivo de un componente.

50 25. Uso de un modificador de resistencia al impacto de la Fórmula (I) terminado en grupos epóxidos en un adhesivo de dos componentes, **caracterizada** porque dicho modificador de resistencia al impacto es parte integrante del primer componente y por lo menos una poliamina, o por lo menos un polimercaptano, es parte integrante del segundo componente.



65 en la que

Y₁ representa un radical de valencia n de un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado terminado en grupos isocianatos después de la eliminación de los grupos terminales isocianato;

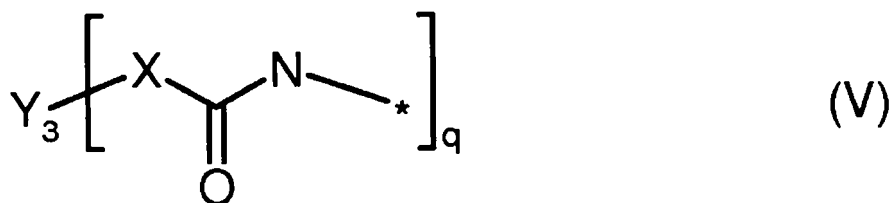
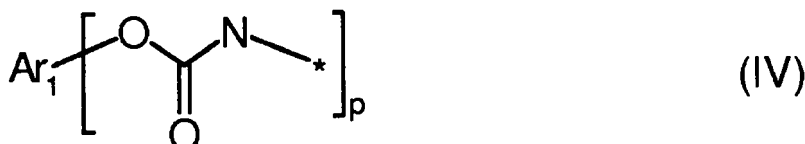
Y_2 representa un radical de epóxido alifático, cicloalifático, aromático o aralifático conteniendo un grupo hidroxilo primario o secundario después de la eliminación de los grupos epóxidos e hidróxidos;

n es 2, 3 ó 4

m es 1, 2 ó 3

y presenta por lo menos un elemento estructural aromático, que está incorporado a la cadena polimérica a través de un grupo uretano.

26. Uso según la reivindicación 25 **caracterizado** porque la cadena polimérica del modificador de resistencia al impacto presenta al mismo tiempo los elementos estructurales de la Fórmula (IV) y (V)



en la que

p es 2, 3 ó 4, en particular p es 2 ó 3;

q es 2, 3 ó 4, en particular q es 2 ó 3;

X es S, O ó NH; en particular X es O;

Ar_1 representa un radical arilo de valencia p, opcionalmente sustituido;

Y_3 representa un radical de valencia q, opcionalmente de cadena extendida, de un polímero reactivo frente a isocianatos, después de la eliminación de los grupos terminales amino, tiol o hidróxido.

* es el punto de enlace al resto de la cadena polimérica.

27. Uso según la reivindicación 25 ó 26 **caracterizado** porque el modificador de resistencia al impacto se obtiene de la reacción de un monohidroxiépóxido de la Fórmula (II) con un prepolímero de poliuretano lineal o ramificado, terminado en grupos isocianatos de la Fórmula (III), y porque en la preparación de este prepolímero de poliuretano se utilizan por lo menos un poliisocianato y por lo menos un polifenol y por lo menos un polímero reactivo frente a isocianatos.

28. Uso según una de las reivindicaciones 24 hasta 27 **caracterizado** porque el adhesivo se utiliza para soldar materiales estables al calor, en particular metales.

29. Uso según una de las reivindicaciones 24 hasta 28, **caracterizado** porque el adhesivo se utiliza como adhesivo estructural de carrocerías en la construcción de automóviles.

30. Un procedimiento para soldar materiales estables al calor, en particular metales, **caracterizado** porque estos materiales se ponen en contacto con una composición según una de las reivindicaciones 1-23 y comprende un paso posterior de curado a una temperatura entre 100-220°C, preferentemente 120-200°C.