

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 686**

51 Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)

C08G 59/66 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/CN2012/082794**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12839460 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2766444**

54 Título: **Adhesivo de epoxi de dos partes controlable en el tiempo de gelificación**

30 Prioridad:

11.10.2011 WO PCT/CN2011/080626

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**WU, HAIPING;
ZHANG, JINGFEN;
SCHOENFELD, RAINER y
FAY, NIGEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 636 686 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

Adhesivo de epoxi de dos partes controlable en el tiempo de gelificación

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

Esta invención se relaciona con un adhesivo epoxi que comprende al menos dos partes, un método para extender el tiempo de gelificación de dicho adhesivo y un método para preparar el mismo.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los compuestos que tienen dos o más grupos tiol en una molécula reaccionan rápidamente con resinas epoxi, resinas de uretano o similares mezclándolas con tales resinas y se convierten en productos curados, y por lo tanto, han sido ampliamente usados para sellar materiales, materiales de recubrimiento, adhesivos, etc. Por ejemplo, se describen varios agentes de curado en base a poliotiol como agentes de curado a baja temperatura en la página 204 de "Sosetsu Epokishi Jushi" (Vol. 1, Edición Básica, publicada el 19 de noviembre de 2003). Sin embargo, los adhesivos de epoxi en base a poliotiol convencionales con agentes de curado de amina terciaria tienen un claro inconveniente de que cuando dicho agente de curado se mezcla con un compuesto epoxi y un asistente de curado a temperatura ordinaria para formar una composición de resina epoxi, el tiempo de gelificación de la composición es tan corto como de 3 minutos a 5 minutos y el curado se inicia en el transcurso de la preparación de la composición, aunque el agente de curado muestra una excelente capacidad de curado a bajas temperaturas. De este modo, era bastante difícil controlar el tiempo de gelificación de los adhesivos en base a sistemas epoxi-tiol. El tiempo de gelificación es ya sea tan largo en caso de no usar el acelerador de curado, o tan corto cuando se usa el acelerador de curado. Como un resultado, se restringieron las condiciones de trabajo de los adhesivos epoxi-tiol.

25 No se han reportado referencias relacionadas sobre cómo controlar el tiempo de gelificación del sistema de curado de tiol-amina, algunas patentes han mencionado este problema de la siguiente manera:

30 En la patente de EEUU No. 2010/0273940 A1, se divulgó un agente de curado para resinas epoxi, que contiene un compuesto de tiol que tiene una ramificación (sustituyente) sobre un átomo de carbono en la posición α con respecto a un grupo tiol (-SH) y una composición de resina epoxi compuesta usando el agente de curado. Esta invención se relaciona con un agente de curado de resina epoxi que tiene una vida útil de 5 min a 15 min y que tiene estabilidad en el almacenamiento.

35 En la Patente Japonesa No. 269203/1996 se divulga un polímero de poliéter que contiene grupos tiol obtenido permitiendo un polímero de poliéter terminado en halógeno que se obtiene por adición de epihalohidrina a un poliol que tiene un fragmento de poliéter en la cadena principal y que tiene 3 o más grupos hidroxilo en los extremos para reaccionar con un hidrosulfuro alcalino y/o un polisulfuro alcalino en amidas. Se indica que una composición de resina epoxi que contiene este polímero de poliéter tiene capacidad de curación favorable, pero cuando esta composición de resina epoxi se usa como un agente de curado para resinas epoxi, el tiempo de gelificación es tan corto que se inicia el curado mientras que la resina epoxi y un compuesto tiol que es un agente de curado están siendo mezclados entre sí, y por lo tanto, las condiciones de trabajo están restringidas.

45 Una composición de curado con resina epoxi que usa un compuesto que contiene un anillo hetero, que se describe en el documento WO99/ 54373, tiene capacidad de curación a baja temperatura y curación rápida a temperatura ordinaria, pero la capacidad de trabajo es pobre porque su tiempo de gelificación es corto.

50 En la Patente Japonesa No. 21693/1992, se divulga un polímero de polisulfuro líquido para curado con resina epoxi, que es un copolímero obtenido al permitir que una mezcla de un haluro de alquilo tri- o tetrafuncional y un haluro de alquilo bifuncional reaccione con un polisulfuro alcalino, la cantidad de dichos monómeros polifuncionales en la polimerización que es de 20 a 60% en moles en base a todos los monómeros, y que contiene de 2 a 30% en masa de grupos tiol finales. Se indica que al usar este polímero de sulfuro líquido en combinación con una amina, la rata de curado se hace más alta en comparación con la de los polímeros de polisulfuro convencionales. Sin embargo, el tiempo de gelificación es corto, y el producto curado resultante tiene un problema de capacidad de trabajo porque desarrolla olor, aunque es excelente en resistencia al impacto, resistencia química, etc.

55 De este modo, a pesar de todas estas técnicas anteriores, todavía existe una necesidad de un sistema de adhesivo epoxi de dos partes, cuyo tiempo de gelificación es controlable y adecuado para satisfacer diferentes requerimientos de tiempo de gelificación de los clientes

60 La presente invención proporciona un nuevo sistema adhesivo en base a epoxi, que permite un tiempo de gelificación controlable que varía de 5 minutos a más de 24 horas.

65 **RESUMEN DE LA INVENCION**

Esta invención está dirigida a un adhesivo epoxi que comprende al menos dos partes, que incluye

una primera parte A que comprende al menos una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula y una segunda parte B que comprende al menos un agente de curado tiol,

5 en el que al menos un peróxido que contiene una estructura -OO- está comprendido en la parte A, parte B y/o en una tercera parte separada C.

Además, esta invención está dirigida a un adhesivo epoxi de dos partes, que incluye

10 una primera parte que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula, y un peróxido que contiene una estructura -O-O-; y una segunda parte que comprende un agente de curado de tiol y un acelerador de curado.

Además, esta invención está dirigida a un adhesivo epoxi de dos partes, que incluye

15 una primera parte que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula, y un acelerador de curado; y una segunda parte que comprende un agente de curado de tiol y un peróxido que contiene una estructura-O-O-.

20 En una realización del adhesivo de la invención, el peróxido tiene una fórmula de R1-OO-R2, en la que R1 y R2 se seleccionan cada uno independientemente del átomo de hidrógeno, grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo aromático que incluye uno o más grupos fenilo, y opcionalmente hay un grupo carbonilo entre R1, R2 y -OO-.

25 En una realización adicional del sistema adhesivo de la invención, el agente de curado tiol que contiene uno o más grupos -R3-SH en una molécula, en la que R3 es un grupo alquileo que incluye de 2 a 16 átomos de carbono o un grupo aromático.

Una realización preferida del adhesivo de la invención comprende:

30 una primera parte A que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula
y
una segunda parte B que comprende 110 a 120 partes en peso de un agente de curado tiol,

35 en la que 0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura -O-O- están comprendidas en la parte A, parte B y/o en una tercera parte separada C.

Una realización aún más preferida está dirigida a un adhesivo epoxi que comprende

40 una primera parte que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula; 0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O-; y una segunda parte que comprende de 110 a 120 partes en peso de un agente de curado de tiol, de 0.05 a 5 partes en peso de un acelerador de curado.

45 Una realización alternativa está dirigida a un adhesivo epoxi que comprende una primera parte que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula y 0.05 a 5 partes en peso de un acelerador de curado; y una segunda parte que comprende 110 a 120 partes en peso de un agente de curado de tiol y 0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O-.

50 Una realización adicional está dirigida a un método para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi que se prepara mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado tiol, en el que la primera parte A y/o la segunda parte B comprende un peróxido que contiene una estructura -O-O-.

55 Una realización adicional está dirigida a un método para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi que se prepara mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado tiol, en el que se añade una tercera parte C que comprende un peróxido que contiene una estructura -O-O-.

60 Una realización adicional de la presente invención está dirigida al uso de un peróxido que contiene una estructura -OO para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi obtenido mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado de tiol.

65

Las ventajas y características únicas del sistema adhesivo inventivo incluyen:

el tiempo de gelificación de las composiciones en base a epoxi puede controlarse fácilmente;

5 el peróxido se usa por primera vez para retrasar la reacción del sistema de curado de tiol-amina; y

este sistema adhesivo es adecuado para satisfacer diferentes requisitos de tiempo de gelificación de los clientes.

10 Varias otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes con referencia a la siguiente descripción, ejemplos y reivindicaciones adjuntas.

DETALLES DE LA INVENCION

15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que comúnmente entiende alguien de experiencia ordinaria en la técnica al que pertenece esta invención. En caso de conflicto, la presente especificación, que incluye definiciones, controlará.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, proporciones, etc., son en peso.

20 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como ya sea un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores superiores preferibles y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como divulgando específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o
25 valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se divulgan por separado. Por ejemplo, cuando se indica un intervalo de "1 a 5", el intervalo indicado debe incluir los intervalos "1 a 4", "1 a 3", "1 a 2", "1 a 2 y 4 a 5" o "1 a 3 y 5". Cuando se expone aquí un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el intervalo incluya los extremos de los mismos, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo.

30 Cuando se usa el término "aproximadamente" para describir un valor o un punto final de un intervalo, la divulgación debe entenderse que incluye el valor específico o el punto final al que se hace referencia.

Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un "o" inclusivo y no a un "o" exclusivo. Por ejemplo, una condición A "o" B es satisfecha por cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente), y tanto A como B son verdaderos (o presentes).
35

También, los artículos indefinidos "un/una" y "un/una" que preceden a un elemento o componente de la invención están destinados a ser no restrictivos con respecto al número de instancias (es decir, ocurrencias) del elemento o componente. Por lo tanto, "un/una" o "un/una" debe ser leído para incluir uno o al menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que el número esté evidentemente destinado a ser singular.
40

Los materiales, métodos y ejemplos aquí son sólo ilustrativos y, excepto como se establece específicamente, no se pretende que sean limitantes. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos aquí, en la práctica o ensayo de la presente invención, se describen aquí métodos y materiales adecuados.
45

La invención se describe en detalle a continuación.

50 Como se usa en el presente documento, toda la concentración se expresará como porcentajes en peso a menos que se especifique lo contrario.

Tras la experimentación extensiva, los inventores encontraron que se alcanzaron efectos deseables usando un adhesivo epoxi de dos partes que comprendía:

55 una primera parte A que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula;

0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O;

60 y una segunda parte B que comprende de 110 a 120 partes en peso de un agente de curado tiol, de 0.05 a 5 partes en peso de un acelerador de curado.

Una realización preferida del adhesivo de la invención comprende:

65 una primera parte A que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula;

0.2 a 2 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O; 6 a 7 partes en peso de silano y 4 a 5 partes en peso de agente tixotrópico;

5 y una segunda parte B que comprende de 113 a 118 partes en peso de un agente de curado de tiol, 0.2 a 5 partes en peso de un acelerador, y de 12 a 16 partes en peso de carga.

Tras la experimentación extensiva, los inventores encontraron que los efectos deseables se lograron además usando un adhesivo epoxi de dos partes que comprende:

10 una primera parte A que comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula;

0.05 a 5 partes en peso de un acelerador de curado;

15 y una segunda parte B que comprende de 110 a 120 partes en peso de un agente de curado de tiol; 0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura -O-O-.

Una realización preferida del adhesivo de la invención comprende:

20 para 5 partes en peso de un acelerador, 6 a 7 partes en peso de silano y de 4 a 5 partes en peso de agente tixotrópico;

y una segunda parte B que comprende 113 a 118 partes en peso de un agente de curado de tiol, 0.2 a 2 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O; y 12 a 16 partes en peso de carga.

25 En esta invención, la resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en molécula, ejemplos de las resinas epoxi incluyen fenoles polihídricos, tales como bisfenol A, bisfenol A halogenado, bisfenol F, bisfenol F halogenado, resorcinol, hidroquinona, pirocatecol, 4,4-dihidroxi-bifenilo y 1,5-hidroxinaftaleno, alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, propilenglicol y glicerol, y resinas epoxi obtenidas por adición de epiclorhidrina a ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido oxibenzoico y ácido ftálico, pero las resinas epoxi no están limitadas a las resinas. Ejemplos de productos de resina epoxi comercialmente disponibles incluyen Epon® 828, 826, 862, 1001, 1002, 1071 (de Hexion Co. Ltd), DER® 331, 332, 354, 671, 431, 731 (de Dow Chemical Co.Ltd) , Epicoat® 828, 1001, 801, 806, 807, 152, 604, 630, 871, YX8000, YX8034, YX4000 y Cardura® E10P (de Japan Epoxi Resins Co., Ltd.), Epichlon® 830, 835LV, HP4032D, 703, 720 y HP820 (de Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), EP4100, EP4000, EP4080, EP4085, EP4088, EPU6, EPR4023, EPR1309 y EP49-20 (de ADEKA Corporation), Denachol EX411, EX314, EX201, EX212, EX252, EX111, EX116 y EX721 (de Nagase ChemteX Corporation), KBM403 y KBE402 (de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y resinas epoxi multifuncionales MY721 (de Huntsman), AG 80 (de SOI) y JEH 010 (de Changsu Jiafa), pero los productos de resina epoxi no se limitan a estos productos. Estas resinas pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más tipos en proporciones arbitrarias. En una realización de la presente invención, las resinas epoxi que contienen dos o más grupos epoxi usados deben estar sustancialmente libres de cualquier enlace doble C=C polimerizable. Sustancialmente exento de cualquier enlace doble C=C polimerizable debe indicar dentro de esta invención que las resinas epoxi contienen menos de 20% en moles, preferiblemente menos de 5% en moles, más preferiblemente menos de 0.5% en moles de enlaces dobles C=C polimerizables en relación con la cantidad total de grupo epoxi en el adhesivo epoxi de la invención. En otra realización, puede preferirse que las resinas epoxi estén generalmente libres de cualquier enlace doble C=C que formen parte de un fragmento (met)acrilato.

El peróxido usado en la invención tiene una estructura tal como R1-OO-R2, en la que R1 y R2 son seleccionados cada uno independientemente de entre átomo de hidrógeno, grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y grupo aromático que incluye uno o más grupos fenilo, y opcionalmente hay un grupo carbonilo entre R1, R2 y -OO-. Ejemplos de productos comercialmente disponibles incluyen peróxido de Benzoilo (CAS No. 94-36-0), TRIGONOX® C-50D, TRIGONOX® P-50S, PERKADOX® L-50S, PERKADOX® PD-50S (de Akzo Nobel Chemical Co. Ltd), tert-amilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, tert butilperoxiacetato, 1,1-di-(tert-butilperoxi)ciclohexano, 1,1,-di-(tertbutilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, metil etil cetona peróxidos, 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexano-3, tert-butilmonoperoximaleato, ácido 3-cloroperoxibenzoico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-4-clorobenzoilo, 2,2-dihidroperoxipropano, 2,5-dimetil-2,5-di-(benzoilperoxi)hexano, di-(2-fenoxietil) peroxidicarbonato, peróxido de ácido disuccinico, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, 2,5-dimetil-2,5-di-(benzoilperoxi)hexano, di-(2-fenoxietil) peroxidicarbonato, peróxido de ácido disuccinico, tert-amil peroxibenzoato, n-butyl-4,4-di-(tert-butilperoxi)valerato, tert-butyl hidroperóxido, di-tert-butilperóxido, tert-butylmonoperoximaleato, tert-butyl peroxiacetato, tert-butyl peroxibenzoato, tert-butylperoxi isopropilcarbonato, tertbutilperoxi-2-metilbenzoato, 1,1-di-(tert-amilperoxi)ciclohexano, 2,2-di-(tert-butilperoxi)butano, 1,1-di-(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexano-3-etil, 3,3-di-(tert-butilperoxi)butirato, peróxido de ciclohexanona, 2,5-dimetil-2,5-di-(benzoilperoxi)hexano, peróxido de 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxihexano acetil acetona, peróxido de acetil benzoilo (de Aldrich chemical company). Los peróxidos adecuados no se limitan a estos compuestos. Preferiblemente, en el peróxido R1-O-O-R2, hay un grupo carbonilo entre R1, R2 y -O-O-. El peróxido se usó como solución al preparar los adhesivos de la invención, y el solvente usado incluye acetato de etilo, acetona, cloroformo y similares.

La razón para usar silano en esta invención es aumentar el grado de reticulación para el compuesto curado y usarse como agentes de acoplamiento entre cargas y sustratos de resina.

Opcionalmente, uno o más silanos se pueden usar en esta invención, y estos silanos pueden ser terminados por grupos amina, alquilo o epoxi. Los productos comerciales incluyen KH550, KH560 (de Chinese Chemical Company), Glymo®, Wetlink® 78 (de Evonik), A-1106, A-1702, A-1002 (de Momentive Co.Ltd). Los productos de silano no están limitados a estos productos. Estas resinas pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más tipos en proporciones arbitrarias. En una realización, uno o más silanos están contenidos en la primera parte A del adhesivo epóxido de la invención.

Opcionalmente, uno o más agentes tixotrópicos pueden usarse en esta invención para controlar las propiedades tixotrópicas y de viscosidad del adhesivo, comúnmente usado es sílice ahumada, los productos comerciales que se pueden usar en la invención incluyen Cabosil® TS-720, Cabosil® M5 (de Cabot Company). En una realización, uno o más agentes tixotrópicos están contenidos en la primera parte A del adhesivo epóxido de la invención.

Opcionalmente, se pueden usar uno o más aceleradores de curado en esta invención. El acelerador de curado puede ser una sustancia nucleofílica tal como una amina, una fosfina terciaria, una sal de amonio cuaternario con un anión nucleofílico, una sal de fosfonio cuaternario con un anión nucleofílico, un imidazol, una sal de arsénio terciario con un anión nucleofílico y una sal de sulfonio terciario con un anión nucleofílico. Los posibles catalizadores de amina incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias. Pueden usarse diversas mezclas de catalizadores. Se prefieren el acelerador de amina terciaria y se describen, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tetraetilmetilenediamina, tetrametilpropano-1,3-diamina, tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilene-triamina, pentametildipropilene-triamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, etilenglicol (3-dimetil)aminopropil éter, dimetilaminoetanol, dimetilaminoethoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetilanolamina, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilaminometilfenol, N,N-dimetilpropilamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminometilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 1,8-diazabicycloundeceno-7, 1,5-diazabicyclononeno-5, 6-dibutilamino-1,8-diazabicycloundeceno-7, 1,2-dimetilimidazol, dimetilpiperazina, N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etilpiperazina, N-metilmorfolina, N-(N',N'-(dimetilamino)etil)morfolina, N-metil-N'-(2-hidroxi)etil)morfolina, trietilendiamina y hexametilentetramina. De éstos, son preferibles las aminas terciarias, y son particularmente preferibles N, N-dimetilbencilamina y 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol. Éstos pueden usarse solos o pueden usarse en combinación de dos o más tipos en proporciones arbitrarias. En una realización de la presente invención, uno o más aceleradores de curado están comprendidos en una parte del adhesivo epóxido que no contiene ningún componente peróxido.

El agente de curado de tiol usado en esta invención contiene uno o más grupos -R3-SH en moléculas, R3 es un grupo alquilo que incluye de 2 a 16 átomos de carbono o un grupo aromático. Ejemplos de los productos comerciales incluyen Politíol QE 340M, GMP 800 (CAS No. 100-53-8), Didodecanotiol (CAS No. 112-55-0), 1,3-dimercaptopropano (CAS No. 109-80-8) , 1,4-butanodiolbis(tioglicolato) (CAS No. 10193-95-0), 1,6-Hexanodiolbis(tioglicolato) (CAS No.15430-31-6), Trimetilolpropanotris(tioglicolato) (CAS No. 10193-96-1), Pentaeritritoltetrakis (tioglicolato) (CAS No. 10193-99-4), Etilenglicolbis (3-mercaptopropionato) (CAS No. 22504-50-3), 1,4-Butanodiolbis(3-mercaptopropionato) (CAS No. 92140-97-1), Trimetilolpropanotris(3-mercaptopropionato) (CAS No. 33007 - 83 - 9), Pentaeritritoltetraquis (3-mercaptopropionato) (CAS No. 7575-23-7), Estearilmercaptan (CAS No. 2885-00-9) y Capcure® 3-800 (Cognis Chemical company).

Opcionalmente, se puede usar uno o más rellenos en la invención, y no está restringido específicamente. Ejemplos de rellenos de uso común incluyen CaCO₃, SiO₂, BaSO₄, Al₂O₃, CaSiO₄. En una realización, uno o más rellenos están contenidos en la segunda parte B del adhesivo epóxido de la invención.

Opcionalmente, se pueden usar uno o más endurecedores en esta invención, y no se restringe específicamente. Tales endurecedores son conocidos por la persona experta en la técnica en el campo de los adhesivos epoxi. Se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir de: isocianatos o poliuretanos termoplásticos, partículas de caucho, en particular aquellas que tienen una estructura de núcleo-envoltura, y copolímeros en bloque, en particular aquellos que contienen un primer bloque polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 15°C y un segundo bloque polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 25°C. Tales copolímeros de bloque son seleccionados preferiblemente de aquellos en los que un primer bloque polimérico es seleccionado de un bloque de polibutadieno o poliisopreno y un segundo bloque polimérico es seleccionado de un bloque de poliestireno o metacrilato de polimetilo. Ejemplos específicos de los mismos son copolímeros de bloques que tienen la siguiente estructura de bloques: estireno-butadieno(met)acrilato, estireno-butadieno-éster de ácido (met)acrílico, etileno-éster de ácido (met) acrílico-éster de ácido glicidil (met) acrílico, etileno-éster de ácido (met) acrílico-anhídrido maleico, metil metacrilato-butil acrilato-metil metacrilato.

Los endurecedores que se prefieren de acuerdo con la invención son además partículas de caucho que tienen una estructura núcleo-envoltura con un núcleo fabricado a partir de un material polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y una envoltura hecha de un material polimérico que tiene una temperatura de transición vítrea de más de 25°C. Partículas de caucho particularmente adecuadas que tienen una estructura núcleo-

envoltura pueden tener un núcleo fabricado a partir de un homopolímero de dieno, un copolímero de dieno o un elastómero de polisiloxano y/o una envoltura hecha de un homopolímero o copolímero de (met)acrilato de alquilo.

5 Por ejemplo, el núcleo de estas partículas núcleo-envoltura puede contener un homopolímero o copolímero de dieno, que puede seleccionarse de un homopolímero de butadieno o isopreno, un copolímero de butadieno o isopreno con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, como por ejemplo monómeros aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros similares. El polímero o copolímero de la envoltura puede contener como monómeros, por ejemplo: (met)acrilatos, tales como en particular metacrilato de metilo, monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo estireno), cianuros de vinilo (por ejemplo acrilonitrilo), ácidos o anhídridos insaturados (por ejemplo ácido acrílico), (met)acrilamidas y monómeros similares, que conducen a polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea adecuada.

15 El polímero o copolímero de la envoltura puede contener grupos ácidos que pueden reticular por formación de carboxilato metálico, por ejemplo por formación de sales con cationes metálicos divalentes. El polímero o copolímero de la envoltura puede además estar reticulado covalentemente usando monómeros que tienen dos o más enlaces dobles por molécula.

20 Pueden usarse otros polímeros de tipo caucho como el núcleo, tales como por ejemplo elastómeros de polibutil acrilato o polisiloxano, tales como por ejemplo polidimetil siloxano, en particular polidimetil siloxano reticulado.

Estas partículas de núcleo-envoltura se construyen típicamente de tal manera que el núcleo constituye de 50 a 95% en peso de la partícula de núcleo-envoltura y la envoltura constituye 5 a 50% en peso de esta partícula.

25 Estas partículas de caucho son preferiblemente relativamente pequeñas. Por ejemplo, el tamaño promedio de partícula (determinable por métodos de dispersión de luz, por ejemplo) puede estar en el intervalo de aproximadamente 0.03 a aproximadamente 2 μm , en particular en el intervalo de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 1 μm . Sin embargo, también pueden usarse partículas de núcleo-envoltura más pequeñas, por ejemplo aquellas cuyo diámetro promedio es inferior a aproximadamente 500 nm, en particular menor que aproximadamente 200 nm. El tamaño promedio de partícula puede por ejemplo estar en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 nm.

35 La producción de tales partículas de núcleo-envoltura se conoce en la técnica anterior, como se indica, por ejemplo, en el documento WO 2007/025007 de la página 6, líneas 16 a 21. Las fuentes comerciales de suministro para dichas partículas de núcleo-envoltura se enumeran en este documento en el último párrafo de la página 6 al primer párrafo de la página 7. Se hace referencia a estas fuentes de suministro. Además, se hace referencia a los métodos de producción de tales partículas, que se describen en el documento citado de la página 7, segundo párrafo a la página 8, primer párrafo. Para más información sobre las partículas de núcleo-envoltura adecuadas, se hace referencia también al documento WO 2007/025007 citado, el cual contiene información detallada sobre este tema de la página 8, línea 15 a la página 13, línea 15.

40 Las partículas inorgánicas que tienen una envoltura hecha de polímeros orgánicos pueden tomar la misma función que las partículas de caucho mencionadas anteriormente que tienen una estructura de núcleo-envoltura.

45 En esta realización, el material de acuerdo con la invención contiene preferiblemente partículas inorgánicas que tienen una envoltura hecha de polímeros orgánicos, siendo los polímeros orgánicos seleccionados de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico y que contienen al menos 30% en peso de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico incorporados por polimerización.

50 Los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico son preferiblemente ésteres de metilo y/o etilo, en los que al menos una proporción de los ésteres está preferiblemente presente como éster metílico. Los polímeros pueden contener adicionalmente ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado, que puede mejorar la unión de los polímeros orgánicos a la superficie de las partículas inorgánicas. En este caso, por lo tanto, es particularmente preferible que las unidades monoméricas de ácido acrílico y/o metacrílico no esterificado se sitúen en (o cerca de) el extremo de la cadena polimérica que se une a la superficie de las partículas inorgánicas.

55 Es preferible aquí que los polímeros orgánicos estén constituidos por al menos 80% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico. En particular, pueden estar constituidos por 90% en peso, 95% en peso o por completo de los mismos. Si los polímeros orgánicos contienen monómeros distintos de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o ácido acrílico no esterificado y/o ácido metacrílico, son seleccionados preferiblemente de comonómeros que tienen grupos epoxi, hidroxilo y/o carboxilo.

60 Los polímeros orgánicos de la envoltura están preferiblemente no reticulados o están tan débilmente reticulados que no más de 5% de unidades monoméricas de una cadena están reticuladas con unidades monoméricas de otra cadena. Puede ser ventajoso aquí que los polímeros en la vecindad de la superficie de las partículas inorgánicas estén más fuertemente reticulados que los que están más afuera en la envoltura. En particular, la envoltura está construida preferiblemente de tal manera que al menos 80%, en particular al menos 90% y particularmente

preferiblemente al menos 95% de las cadenas poliméricas estén unidas por un extremo a la superficie de las partículas inorgánicas.

5 Antes de aplicar la envoltura de los polímeros orgánicos, las partículas inorgánicas tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 1000, en particular en el intervalo de 5 a 30 nm. Se sabe que el tamaño de la partícula se puede determinar por métodos de la dispersión de la luz y de la microscopía electrónica.

10 La capa de polímeros orgánicos tiene una densidad más baja que las propias partículas inorgánicas. La envoltura de polímeros orgánicos tiene preferiblemente un espesor tal que la proporción en peso del núcleo inorgánico para la envoltura de polímeros orgánicos está en el intervalo de 2:1 a 1:5, preferiblemente en el intervalo de 3:2 a 1:3. Esto puede controlarse mediante la elección de las condiciones de reacción cuando se cultiva la envoltura de polímeros orgánicos sobre las partículas inorgánicas.

15 En general, las partículas inorgánicas pueden ser seleccionadas de metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. También pueden estar presentes formas mixtas de óxidos, hidróxidos y carbonatos, tales como por ejemplo carbonatos básicos u óxidos básicos. Si se eligen partículas inorgánicas de metales, hierro, cobalto, níquel o las aleaciones que comprenden al menos 50% en peso de uno de estos metales son preferiblemente adecuados.

20 Óxidos, hidróxidos o formas mixtas de los mismos son seleccionados preferiblemente de aquellos de silicio, cerio, cobalto, cromo, níquel, zinc, titanio, hierro, itrio, zirconio y/o aluminio. También son posibles formas mixtas de éstos, como por ejemplo partículas de aluminosilicatos o de cristales silíceos. Son particularmente preferidos el óxido de zinc, óxidos o hidróxidos de aluminio y SiO₂ y las formas óxido de silicio referidas como sílice. Las partículas inorgánicas pueden además consistir en carbonatos, tales como por ejemplo carbonato de calcio, o de sulfatos, tales como por ejemplo sulfato de bario.

25 Naturalmente también es posible para las partículas que tienen núcleos inorgánicos constituidos de manera diferente estén presentes lado a lado.

30 Se puede usar el método descrito en el documento WO 2004/111136 A1 por referencia al ejemplo de recubrimiento de óxido de zinc con ácidos carboxílicos de éter de alquileo, por ejemplo, para producir las partículas inorgánicas que tienen una envoltura de polímeros orgánicos. De acuerdo con este modo de procesamiento, las partículas inorgánicas no tratadas se suspenden en un solvente no polar o apenas polar, a continuación se añaden componentes monoméricos o prepoliméricos de la envoltura, se elimina el solvente y se inicia la polimerización, radical o fotoquímicamente, por ejemplo. Además, es posible proceder de una manera análoga al método de producción descrito en el documento EP 1 469 020 A1, en el que se usan monómeros o prepolímeros del material de envoltura como el componente de recubrimiento orgánico para las partículas. Además, es posible una producción de las partículas encapsuladas por polimerización de radicales de transferencia de átomos, tal como se describe a manera de ejemplo en relación con la polimerización de n-butil acrilato sobre nanopartículas de sílice en: G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B Charleux, J.-P. Vairon: "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles", J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, vol. 39, 4294 - 4301 (2001).

45 Además, se pueden usar métodos de producción como los descritos en el documento WO 2006/053640. Para la presente invención se deben seleccionar núcleos inorgánicos tales como los descritos en el documento WO 2006/053640 de la página 5, línea 24 a página 7, línea 15 junto con sus métodos de producción. El recubrimiento de estos núcleos tiene lugar de una manera análoga a la descripción dada en este documento de la p. 10, líneas 22 a p. 15, línea 7. La propuesta de este documento para pretratar los núcleos inorgánicos antes de la aplicación de la envoltura por polimerización también puede ser seguida (página 15, líneas 9 a 24). A este respecto, señala:

50 "En particular, cuando se usan núcleos inorgánicos, también puede ser preferible que el núcleo se someta a un pretratamiento que permita la unión de la envoltura antes de que la envoltura se aplique por polimerización. Esto puede consistir convencionalmente en una funcionalización química de la superficie de la partícula, tal como se conoce en la literatura para una muy amplia variedad de materiales inorgánicos. Puede implicar preferiblemente en particular la aplicación a la superficie de tales funciones químicas que como extremo reactivo de la cadena permiten el injerto de los polímeros de la envoltura. Los enlaces dobles, las funciones epoxi y los grupos policondensables se pueden citar aquí en particular como ejemplos. La funcionalización de las superficies portadoras de grupos hidroxilo con polímeros se conoce por ejemplo a partir del documento EP-A-337144."

60 En una realización de la presente invención se puede preferir incluir un endurecedor que esté sustancialmente libre de enlaces dobles C=C en el adhesivo epoxi de la invención. Sustancialmente libre de enlace doble C=C indicará dentro de esta invención que el endurecedor contiene menos de 5% en moles de enlaces dobles C=C en relación con la cantidad total de grupos epoxi en el adhesivo epoxi inventivo. Adicionalmente, puede preferirse que el endurecedor esté generalmente libre de cualquier enlace doble C=C que sea parte de un fragmento de 1,2-polibutadieno, un fragmento de 1,4-polibutadieno o un fragmento poliisopreno.

El procedimiento para preparar la composición de resina epoxi de la invención no está restringido específicamente mientras los materiales usados puedan mezclarse y dispersarse y, por ejemplo, pueden usarse los siguientes procedimientos.

- 5 (1) Los componentes se mezclan mediante una varilla de agitación, una espátula o similares en un recipiente apropiado, tal como un vaso de precipitados de vidrio, una lata, una copa de plástico o una copa de aluminio.
- (2) Los componentes se mezclan con un impulsor de cinta helicoidal doble, un impulsor de puerta o
- 10 (3) Los componentes se mezclan mediante un mezclador planetario.
- (4) Los componentes se mezclan mediante un molino de bolas.
- (5) Los componentes se mezclan mediante un molino de tres rodillos.
- 15 (6) Los componentes se mezclan mediante una máquina de extrusión de amasado de tipo extrusor.

Estos procedimientos de preparación pueden ser usados. Estos procedimientos de preparación pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más procedimientos en la preparación de dos componentes por separado.

20

Pruebas

Medición del tiempo de gelificación

25

Las mediciones del tiempo de gelificación se basaron en el estándar ASTM D3532-99. El tiempo de gelificación se considera como el tiempo cuando la viscosidad del adhesivo aumenta hasta dos veces el tiempo del compuesto original.

Medición de resistencia al cizallamiento

30

Las mediciones de resistencia al cizallamiento se basaron en el estándar de ensayo ASTM D 3161. Los sustratos usados son acero laminado en frío, y la línea de unión es de 10 mm*25 mm. La superficie de los sustratos se lavó con etilacetato o acetona. Los datos que se muestran en la tabla 1 son el valor promedio para al menos 5 datos de medición.

35

Ejemplos

Para ilustrar las ventajas de los adhesivos inventivos, se prepararon diferentes adhesivos de epoxi de dos partes y se ensayaron en medidas de tiempo de gelificación y medidas de resistencia al cizallamiento.

40

En los ejemplos proporcionados a continuación, se usaron los siguientes materiales.

Nombres comerciales	Nombres de compuesto o fórmula	Proveedores
Epon®828	Bisfenol A Resina epoxi	Hexion
Epon®862	Bisfenol F Resina epoxi	Hexion
DER®331	Bisfenol A Resina epoxi	DOW
DER®671	Bisfenol A sólida Resina epoxi	DOW
YX8000	Resina epoxi hidrogenada	JER
MY721	Resina epoxi multifuncional	Huntsman
AG80	Resina epoxi multifuncional	SOI
Perkadox® L-50S	Peróxido de dibenzoilo, pasta al 50% en aceite de	Akzo Nobel
Trigonox® P-50S	Acetil benzoil peróxido	Akzo Nobel
A1106	Solución acuosa de 3-aminopropiltriethoxilsilano	Momentive

Nombres comerciales	Nombres de compuesto o fórmula	Proveedores
Wetlink® 78	Silano epoxi funcional	Evonik
Glymo®	Silano epoxi funcional	Evonik
M5	Sílice fumada	Cabot
TS®-720	Sílice fumada	Cabot
Polythiol QE340M	Politiol	Akzo Nobel
Capcure® 3-800	Polímero de tiol difuncional	Akzo Nobel
GMP 800	Polímero de tiol difuncional	Momentive
DMP-30	2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol	Aldrich

Ejemplo 1 a 14: (Realización útil para la invención que incluye los principios clave de rendimiento)

- 5 Los ingredientes enumerados en la Tabla 1 se combinaron para proporcionar adhesivos en base a epoxi controlables en tiempo de gelificación. Manteniendo las cantidades de los otros componentes en las formulaciones constantes y solo variando la concentración del peróxido, se puede ajustar el tiempo de gelificación desde 5 min a más de 24h. El procedimiento para la preparación de la primera parte es de la siguiente manera: se disolvió el
- 10 peróxido en acetona para formar una solución con una concentración de peróxido de 0.12 g/ml. La resina Epoxi se pesó en una taza de mezclador de velocidad a temperatura ambiente y luego se pesó la solución de peróxido en el recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo un mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 1 min a temperatura ambiente. El silano y el agente tixotrópico se pesaron en el recipiente de mezcla. Los cuatro componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto bajo temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en el mezclador de velocidad THINKY®. Después de mezclar y retirar del mezclador
- 15 rápido, la mezcla líquida se dejó caer en una parte del cartucho 2K. El procedimiento para la preparación de la segunda parte es el siguiente: en primer lugar, el tiol usado como agente de curado se pesó en un recipiente de mezcla y después se pesó el catalizador de amina en un recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo un mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 30 segundos a temperatura ambiente, y luego los rellenos se pesaron y se añadieron a la mezcla. Los tres componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto bajo temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en mezclador de velocidad THINKY®. Después de mezclar y extraer de, la mezcla líquida se dejó caer en otra parte del cartucho 2K. Las muestras para medir el tiempo de gelificación o las mediciones de propiedades mecánicas se prepararon usando una pistola mecánica o adhesiva de presión de aire para extrudir las dos partes y mezclarlas, y luego aplicarlas sobre sustratos.
- 20
- 25 Las mediciones del tiempo de gelificación se basaron en el estándar ASTM D3532-99 y los resultados se enumeraron en la Tabla 1. A partir de esto podemos encontrar que el tiempo de gelificación aumentará de 4.2 min a 24 horas al aumentar el peróxido de benzoilo de 0.03 a 2.99% en peso en las formulaciones. Las medidas de resistencia al cizallamiento se basaron en el estándar de ensayo ASTM D 3161, los sustratos usados son de acero laminado en frío. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1. A partir de ello podemos encontrar
- 30 que la adición de peróxido en la formulación no tendrá influencia negativa en el rendimiento mecánico de los adhesivos.

TABLA 1*

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	Ej.10	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14
Resina epoxi	Epon®828	Hexion	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Peróxido	Peróxido de benzoilo	Aldrich	0.03	0.3	0.58	1.04	1.35	1.58	1.90	2.34	2.68	1.82	2.14	2.48	2.99	2.79
Silano	A1106	Momentive	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
Agente fixotrópico	TS-720	Cabot	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Agente de curado de tiol	Capcure® 3-800	Cognis	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
Acelerador de curado	Dimetil benzoil amina (DMBA)	Aldrich	4.33	4.36	4.41	4.48	4.53	4.57	4.62	4.68	4.73	2.28	2.3	2.33	2.36	0.23
Reellenos	CaCO ₃	Ankerpoort	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Tiempo de gelificación			4.2 min	6.6 min	11.7 min	28.8 min	36.3 min	47.6 min	1.1 h	1.7 h	2.2 h	3.3 h	4.6 h	6.3h	9h	24 h
Resistencia de cizallamiento en sustratos CRS			14.9 MPa	14.8 MPa	15.2 MPa	14.9 MPa	15.1 Mpa	14.6 MPa	14.2 MPa	14.7 MPa	14.5 MPa	15.2 MPa	14.8 MPa	14.2 MPa	15.0 MPa	14.2 MPa

*la unidad para ingredientes es gramos.

Ejemplos 15 a 35

5 Los pesos de los componentes se enumeraron en la Tabla 2 y los procedimientos de los procedimientos para los ejemplos 15 a 35 son similares a los ejemplos 1 a 14. Los peróxidos usados que incluyen Perkadox® L-50S, Trigonox® P-50S se disolvieron en acetona con una concentración de 0.12 g/ml. En la primera parte, se pesó la resina epoxi en una taza de mezclador de velocidad a temperatura ambiente y después se pesó la solución de peróxido en el recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo el mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 1 min a temperatura ambiente. El silano y el agente tixotrópico se pesaron en el recipiente de mezcla. Los cuatro componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto bajo temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en el mezclador de velocidad THINKY®. Después de mezclar y retirar del mezclador de velocidad, la mezcla líquida se dejó caer en una parte del cartucho 2K. El procedimiento para la preparación de la segunda parte es el siguiente: en primer lugar, el tiol usado como agente de curado se pesó en un recipiente de mezcla y después se pesó el catalizador de amina en un recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo el mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 30 segundos a temperatura ambiente.

10

15 Los rellenos se pesaron y se añadieron a la mezcla, luego los tres componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto bajo temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en el mezclador de velocidad THINKY®. Después de mezclar y extraer del mezclador de velocidad, la mezcla líquida se dejó caer en otra parte del cartucho 2K.

20

TABLA 2 - PARTE A*

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
Resina epoxi	Epon®828	Hexion	--	--	--	100	--	--	--	--	50	20	100	--	--	--
	Epon®862	Hexion	100	--	100	--	--	--	--	100	--	80	--	100	100	--
	DER®331	DOW	--	100	--	--	100	100	100	--	50	--	--	--	--	--
	DER®671	DOW	--	--	--	--	100	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	YX®8000	JER	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	100
Peróxido	Peróxido de Benzoilo	Aldrich	--	--	0.89	--	1.53	--	1.67	0.87	0.74	--	2.25	--	--	3
	Perkadox® L-50S	Akzo Nobel	0.73	1.04	--	--	--	0.89	--	--	--	0.74	--	2.78	0.21	--
	Trigonox® P-50S	Akzo Nobel	--	--	--	1.13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	A1106	Momentive	5	5	5	5	--	--	--	--	--	--	5	1	--	--
Silano	Wetlink® 78	Evonik	--	--	--	--	5	6	7	8	--	--	2	5	2	--
	Glymo®	Evonik	--	--	--	--	--	--	--	--	6	6	--	--	3	5
	Cabosil® M5	Cabot	3	3	3	3	--	--	--	--	6	6	--	4	--	5
Agente tixotrópico	Cabosil® TS®-720	Cabot	--	--	--	--	5	5	5	--	--	4	--	5	--	

TABLA 2 - Continuación Parte A

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35
Resina epoxi	Epon [®] 828	Hexion	100	100	100	100	--	--	--
	DER [®] 331	DOW	--	--	--	--	100	100	100
Peróxido	Peróxido de benzotio	Aldrich	--	--	0.03	--	--	3	2.5
	Trigonox [®] P-50S	Akzo Nobel	--	--	--	2	--	--	--
Silano	A [®] 1106	Momentive	5	--	--	5	5	5	--
	Wetlink [®] 78	Evonik	--	5	5	--	--	--	5
Agente tixotrópico	Cabosil [®] M5	Cabot	3	--	3	3	3	3	3
	Cabosil [®] TS-720	Cabot	--	3	--	--	--	--	--

* la unidad para los ingredientes es gramos.

TABLA 2 Parte B*

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
Agente de curado de tiol	Polythiol® QE340M	Toray	115	--	--	0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Capcure® 3-800	Cognis	--	115	100	100	115	--	113	--	112	90	--	115	112	114
	GMP® 800	Lunqi	--	--	20	--	--	115	--	--	--	20	110	--	--	--
	1,3-dimer captopropano	Aldrich	--	--	--	20	--	--	--	120	--	--	--	--	--	--
	DMP® -30	Aldrich	2.5	2.5	--	--	--	--	5	--	--	2.4	--	--	3.5	3.2
Amina terciaria	Dimetil benzoi amina (DMBA)	Aldrich	--	--	1.2	0.5	0.3	4.8	--	1.6	1.8	--	2.9	4.1	--	--
	CaCO ₃	Ankerpoort	15	--	15	--	--	10	15	--	--	--	15	--	10	15
Rellenos	SiO ₂	Ankerpoort	--	15	--	15	20	--	--	15	15	15	--	20	10	--
	Tiempo de gelificación		37.2 min	1.0 h	1.5 h	3.1 h	6 h	16.6 min	43.7 min	1.2 h	52.2 min	39.6 min	3.8 h	3.2 h	9.4 min	6.1 h

TABLA 2 - Continuación Parte B

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35
Agente de curado de tiol	Capcure 3-800	Cognis	110	115	100	110	--	--	115
	GMP 800	Lunqi	--	--	20	--	110	110	--
Amina terciaria	Dimetil benzoil amina (DMBA)	Aldrich	2.2	--	--	2.13	0.05	4.9	5
Rellenos	CaCO ₃	Ankerpoort	15	--	15	--	--	--	--
	SiO ₂	Ankerpoort	--	15	--	15	--	18	20
Tiempo de gelificación			11.2 min	72 h	120 h	4.5 h	4 h	3.3h	1.2h

* la unidad para los ingredientes es gramos.

Ejemplos 36 a 38:

Los pesos de los componentes se enumeraron en la Tabla 3, el procesamiento de procedimiento para los ejemplos 36 a 38 son similares a los ejemplos 1 a 14, la diferencia es poner peróxido en la segunda parte y catalizador de amina (acelerador de curado) en la primera parte. En la primera parte, se pesó la resina epoxi en una taza del mezclador de velocidad a temperatura ambiente y después se pesó el catalizador de amina en el recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo el mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 1 min bajo temperatura ambiente. El silano y el agente tixotrópico se pesaron en el recipiente de mezcla. Los cuatro componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto a temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en el mezclador de velocidad THINKY®. Después de mezclar y retirar del mezclador de velocidad, la mezcla líquida se dejó caer en una parte del cartucho 2K. El procedimiento para la preparación de la segunda parte es de la siguiente manera: en primer lugar, los peróxidos usados que incluyen Perkadox® L-50S, Trigonox® P-50S se disolvieron en acetona con una concentración de 0.12 g/ml. Luego se pesó el compuesto de tiol usado como agente de curado en un recipiente de mezcla y la solución de peróxido se pesó en un recipiente de mezcla, mezclando los dos componentes bajo el mezclador de velocidad THINKY® de 2000rpm durante 30 segundos a temperatura ambiente. Los rellenos se pesaron y se añadieron a la mezcla, luego los tres componentes combinados se mezclaron con una rata de 2000 rpm durante 1 minuto bajo temperatura ambiente y vacío de 0.2 kPa en el mezclador de vacío THINKY®. Después de mezclar y extraer del mezclador de velocidad, la mezcla líquida se dejó caer en otra parte del cartucho 2K.

TABLA 3

Componentes	Nombres comerciales	Proveedores	Ej.36	Ej.37	Ej.38
Resina epoxi	MY721	Huntsman	100	--	100
	AG 80	SOI	--	100	--
Acelerador de	DMP-30	Aldrich	2.1	--	--
	DMBA	Aldrich	-	2.1	--
Silano	Glymo®	Evonik	5	5	--
	A1106	Momentive	--	--	5
Agente tixotrópico	Cabosil® TS-720	Cabot	3	3	--
	Cabosil® M5	Cabot	--	--	3
Agente de curado de tiol	GMP 800	Momentive	100	100	100
Peróxido	BPO	Aldrich	2	2,2	2
Rellenos	CaCO ₃	Ankerpoort	20	20	20
Tiempo de gelificación			30 min	45 min	30 min
Resistencia de cizallamiento en sustratos CRS			11.5	10.5	8.6
* la unidad para ingredientes es gramos.					

Como se muestra en los resultados de ensayo anteriores, mediante la introducción de un peróxido en los adhesivos en base a epoxi-tiol de dos partes, se consiguió un control deseable sobre el tiempo de gelificación. Dependiendo de las cantidades de peróxido añadido, los tiempos de gelificación del adhesivo son ajustables en un intervalo amplio de 5min a más de 24h.

El uso de aditivo peróxido para retardar el tiempo de gelificación en los sistemas de curado epoxi-thiol es una innovación total y los efectos son bastante sorprendentes. Este hallazgo junto con la presente invención tendrá una profunda influencia en el diseño de los futuros adhesivos en base a epoxi-tiol. Por ejemplo, pueden usarse para diseñar una serie de productos especialmente con tiempo de gelificación diferente para satisfacer los requisitos de los clientes. La invención se ha ilustrado y descrito en realizaciones típicas. Como tal, las modificaciones y equivalentes de la invención divulgada aquí pueden ocurrir a los expertos en la técnica usando no más que una experimentación rutinaria.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo epoxi que comprende al menos dos partes, que incluye una primera parte A que comprende al menos una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula, y
 5 una segunda parte B que comprende al menos un agente de curado de tiol,
 en la que al menos un peróxido que contiene una estructura-O-O está comprendido en la parte A, parte B y/o en una
 10 tercera parte separada C.
2. El adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en el que una de las partes comprende además al menos un acelerador de curado
3. El adhesivo epoxi de la reivindicación 1 o 2, en el que el peróxido tiene una fórmula de R1-O-OR2, en la que R1 y R2 son seleccionados cada uno independientemente de átomo hidrogeno, grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y grupo aromático que incluye uno o más grupos fenilo, y opcionalmente hay un grupo carbonilo entre R1, R2 y -OO-.
4. El adhesivo epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de curado de tiol contiene uno o más grupos -R3-SH en una molécula, R3 es un grupo alquileo que incluye 2 a 16 átomos de carbono o un grupo aromático
5. El adhesivo epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una de las partes comprende además al menos un silano como un agente de acoplamiento.
6. El adhesivo epoxi de la reivindicación 1, en el que la primera parte A comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula;
 la segunda parte B comprende 110 a 120 partes en peso de un agente de curado de tiol, en el que 0.03 a 3 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura -O-O está comprendida en la parte A, parte B y/o una tercera parte separada C.
7. El adhesivo epoxi de la reivindicación 6, en el que 0.05 a 5 partes en peso de un acelerador de curado están comprendidas en la parte A, parte B y/o una tercera parte separada C.
8. El adhesivo epoxi de las reivindicaciones 6 o 7, en el que
 la primera parte comprende 100 partes en peso de una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula; 0.2 a 2 partes en peso de un peróxido que contiene una estructura-O-O; 6 a 7 partes en peso de silano, y 4 a 5 partes en peso de agente tixotrópico;
 y la segunda parte comprende 113 a 118 partes en peso de un agente de curado de tiol, de 0.2 a 5 partes en peso de un acelerador y 12 a 16 partes en peso de carga.
9. El adhesivo epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 6 u 8, en el que el peróxido tiene una fórmula de R1-OO-R2, en la que R1 y R2 son seleccionados cada uno independientemente de átomo hidrogeno, grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y grupo aromático que incluye uno o más grupos fenilo, y opcionalmente hay un grupo carbonilo entre R1, R2 y -OO-.
10. El adhesivo epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el agente de curado de tiol contiene uno o más grupos -R3-SH en una molécula, R3 es un grupo alquileo que incluye de 2 a 16 átomos de carbono o un grupo aromático.
11. Un método para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi que se prepara mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado tiol, en el que la primera parte A y/o la segunda parte B comprende un peróxido que contiene una estructura -OO-.
12. Un método para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi que se prepara mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado de tiol, en el que se añade una tercera parte C que comprende un peróxido que contiene una estructura -OO-.
13. El método de las reivindicaciones 11 o 12, en el que al menos una de las partes del adhesivo de epóxido contiene al menos un acelerador de curado.

14. Uso de un peróxido que contiene una estructura -O-O para extender el tiempo de gelificación de un adhesivo epoxi obtenido mezclando una primera parte A que comprende una resina epoxi que contiene dos o más grupos epoxi en una molécula con una segunda parte B que comprende un agente de curado de tiol.
- 5
15. El uso de la reivindicación 13, en el que al menos una parte del adhesivo epoxi contiene al menos un acelerador de curado.