

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 241**

51 Int. Cl.:

C08G 59/20 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2014** **E 18191680 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019** **EP 3428214**

54 Título: **Composición de resina curable que contiene partículas finas de polímero que tiene estabilidad en almacenamiento mejorada**

30 Prioridad:

29.10.2013 JP 2013223833

22.08.2014 JP 2014169859

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

16.03.2020

73 Titular/es:

KANEKA CORPORATION (100.0%)

2-3-18, Nakanoshima, Kita-ku

Osaka 530-8288, JP

72 Inventor/es:

OKAMOTO, TOSHIHIKO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 748 241 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

Composición de resina curable que contiene partículas finas de polímero que tiene estabilidad en almacenamiento mejorada

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina curable que contiene una resina epoxídica como componente principal que tiene estabilidad en almacenamiento y resistencia al impacto excelentes.

10

Técnica anterior

El producto curado a partir de la resina epoxídica tiene muchas ventajas tales como estabilidad dimensional, resistencia mecánica, aislamiento eléctrico, resistencia al calor, resistencia al agua, resistencia química y similares excelentes. Sin embargo, el producto curado obtenido a partir de la resina epoxídica muestra una propiedad muy quebradiza debido a una pequeña tenacidad frente a fracturas, de modo que esta propiedad influye sobre las aplicaciones de gama amplia en algunos casos.

15

El documento de patente 1 divulga una tecnología de mejorar la tenacidad y la resistencia al impacto del producto curado obtenido dispersando partículas finas de polímero en la composición de resina curable que contiene una resina curable tal como una resina epoxídica como componente principal.

20

El documento de patente 2 divulga una tecnología para aplicar la resina epoxídica que tiene la tenacidad y la resistencia al impacto a adhesivo y similares. Se añaden diversas cargas inorgánicas a la resina epoxídica con el propósito de la mejora de la maquinabilidad tal como prevención de goteo o con el propósito de controlar las propiedades físicas del producto curado obtenido.

25

Se ha usado adhesivo que usa la composición de resina epoxídica que tiene la tenacidad y la resistencia al impacto en un adhesivo estructural para vehículo, y se ha considerado que la resistencia al impacto y la adhesión con resistencia al desprendimiento tal como se describe en la norma ISO 11343 son importantes.

30

El documento de patente 3 divulga una composición de resina curable que contiene una resina curable y un copolímero de injerto obtenido copolimerizando un monómero de vinilo que tiene un grupo glicidilo y un monómero de reticulación. El documento de patente 3 también divulga que se impide el aumento de la viscosidad en la composición con el tiempo, y el producto curado tiene resistencia al impacto y resistencia de adhesivo excelentes. El documento de patente 3 divulga además que la viscosidad de la composición se aumenta mediante hinchamiento de la parte de injerto con el tiempo debido a una alta afinidad de la parte de injerto con la resina de matriz como mecanismo de aumentar la viscosidad de la composición tras el almacenamiento, y divulga una tecnología de mejorar el aumento de la viscosidad de la composición tras el almacenamiento copolimerizando un monómero de reticulación con una parte de injerto. Sin embargo, en el documento de patente 3, no hay ninguna sugerencia de que la viscosidad de la composición se aumente mediante la combinación con cargas inorgánicas dadas. Además, en el documento de patente 3, no hay ninguna divulgación sobre la relación del monómero de vinilo que tiene un grupo glicidilo en la parte de injerto y la tasa de aumento de la viscosidad de la composición. Además, tal como se indica en el ejemplo del documento de patente 3, la resistencia al impacto (resistencia al impacto de Charpy) del producto curado no se mejora necesariamente en comparación con la resistencia al impacto del ejemplo comparativo. Además, no hay ninguna descripción de la resistencia del adhesivo al impacto y al desprendimiento en el documento de patente 3. En este caso, no hay ninguna correlación entre la resistencia al desprendimiento dinámica tal como la resistencia del adhesivo al impacto y al desprendimiento y la resistencia al desprendimiento estática tal como resistencia al desprendimiento T.

35

40

45

50

Documentos de la técnica anterior**Bibliografía de patente**

55 Documento de patente 1: WO2009/034966

Documento de patente 2: WO2008/127923

Documento de patente 3: JP2013-095786

60

Documento de patente 4: WO2000/037554

Documento de patente 5: WO2007/025007

65 Documento de patente 6: WO2008/014053

Documento de patente 7: WO2008/157129

Documento de patente 8: JP2010-077305

5 Documento de patente 9: JP2013-535561

Sumario de la invención

Problemas que va a resolver la invención

10 Tal como se mencionó anteriormente, el documento de patente 3 divulga que la viscosidad de la composición se aumenta hinchando la parte de injerto de las partículas finas de polímero en la resina de matriz tal como la resina epoxídica, y la capa de núcleo del copolímero de injerto contiene como componente principal monómero de (met)acrilato que tiene una alta afinidad por la resina epoxídica en el ejemplo del documento de patente 3, de modo que el hinchamiento de la capa de núcleo en la resina de matriz contribuye aparentemente al aumento de la viscosidad con el tiempo. Cuando se usa el copolímero de injerto que tiene la estructura de núcleo-cubierta y caucho de dieno como capa de núcleo, se confirmó que no había ningún problema en cuanto al aumento de la viscosidad con el tiempo tal como se indica en el documento de patente 3. Además, se confirmó que el producto curado de la siguiente composición de resina curable basada en grupo epoxi mostró una adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento muy baja en la composición de resina curable basada en grupo epoxi que contiene el copolímero de injerto que tiene como capa de núcleo caucho de silicona o caucho acrílico usada en el ejemplo del documento de patente 3.

15 Sin embargo, se confirmó que hay un problema en cuanto a que la viscosidad de la composición aumentó tras el almacenamiento en la composición de resina epoxídica que contenía sílice pirogénica y partículas finas de polímero del copolímero de injerto que contiene un grupo epoxi en una cantidad dada y que tiene caucho de dieno como capa de núcleo. Este problema de estabilidad en almacenamiento no se observa en una composición que no contiene sílice pirogénica, y el aumento de la viscosidad tras el almacenamiento no se encuentra ni siquiera cuando se añaden cargas inorgánicas, excepto sílice pirogénica, tales como sílice cristalina y sílice fundida descritas en el documento de patente 3 a la composición.

20 Generalmente, el adhesivo estructural para vehículo se ha usado como composición monocomponente en algunos casos, y la compatibilidad de la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento y la estabilidad en almacenamiento es un problema muy importante.

25 Por otro lado, los documentos de patente 4 a 9 divulgan tecnologías de mejorar la adhesividad y la resistencia al impacto usando la composición de resina epoxídica que contiene un modificador obtenido mediante la reacción de un elastómero y un compuesto que contiene grupo epoxi tal como resina epoxídica modificada con caucho y resina epoxídica modificada con uretano. Sin embargo, las composiciones de resina curable que contienen el modificador descrito en los documentos de patente 4 a 9 y partículas finas de polímero tienen escasa estabilidad en almacenamiento y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento insuficiente en algunos casos, y la compatibilidad de la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento y la estabilidad en almacenamiento es un problema muy importante.

30 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina curable que contenga una resina epoxídica como componente principal que tenga tixotropía y estabilidad en almacenamiento excelentes, y que tenga además una adhesión con resistencia al desprendimiento T y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento excelentes del producto curado obtenido.

50 Soluciones a los problemas

Los presentes inventores han encontrado que la viscosidad de la composición se aumenta tras el almacenamiento en el caso en el que la composición de resina curable que contiene una resina epoxídica (A), y una partícula fina de polímero (B) que tiene la estructura de núcleo-cubierta y caucho de dieno como capa de núcleo contiene además sílice pirogénica como carga inorgánica (C), o en el caso en el que la composición de resina curable contiene como resina epoxídica (A) resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano, y han encontrado además que el problema se resuelve limitando el contenido en grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) a de 0,01 a 0,2 mmol/g, para completar la presente invención.

60 Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina curable (I) que comprende de 1 a 100 partes en masa de una partícula fina de polímero (B), de 0,5 a 30 partes en masa de una carga inorgánica (C) con respecto a 100 partes en masa de una resina epoxídica (A), en la que la partícula fina de polímero tiene una estructura de núcleo-cubierta, la capa de núcleo de la partícula fina de polímero es caucho de dieno, el contenido en grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) es de 0,01 a 0,2 mmol/g, y la carga inorgánica (C) es sílice pirogénica.

La presente invención también se refiere a una composición de resina curable (II) que comprende de 1 a 100 partes en masa de una partícula fina de polímero (B) con respecto a 100 partes en masa de una resina epoxídica (A), en la que la partícula fina de polímero tiene una estructura de núcleo-cubierta, la capa de núcleo de la partícula fina de polímero es caucho de dieno, el contenido en grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) es de 0,01 a 0,02 mmol/g, la resina epoxídica (A) comprende resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano.

La composición de resina curable (II) de la presente invención preferiblemente comprende además de 0,5 a 30 partes en masa de sílice pirogénica como carga inorgánica (C) con respecto a 100 partes en masa de resina epoxídica (A).

La composición de resina curable de la presente invención preferiblemente es composición de resina curable monocomponente.

La composición de resina curable comprende preferiblemente además de 1 a 80 partes en masa de un agente de curado epoxídico (D) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). La composición de resina curable comprende preferiblemente además de 0,1 a 10 partes en masa de un acelerador del curado (E) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). La composición de resina curable comprende preferiblemente además de 0,1 a 10 partes en masa de óxido de calcio (F) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).

El caucho de dieno es preferiblemente caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-estireno. La partícula fina de polímero (B) tiene preferiblemente la capa de cubierta polimerizada por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de cubierta está polimerizada con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo y un monómero de (met)acrilato. La partícula fina de polímero (B) tiene preferiblemente la capa de cubierta polimerizada por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de cubierta está polimerizada con al menos un monómero que tiene un grupo epoxi. El monómero que tiene un grupo epoxi es preferiblemente metacrilato de glicidilo. La partícula fina de polímero (B) se dispersa preferiblemente en el estado de partícula primaria en la composición de resina curable. La resina epoxídica modificada con caucho es preferiblemente resina epoxídica modificada con acrilonitrilo-butadieno.

La composición de resina curable se aplica preferiblemente a un producto curado de la composición de resina curable, o un adhesivo estructural que usa la composición de resina curable, y más preferiblemente un adhesivo estructural para vehículo que usa la composición de resina curable.

Efectos de la invención

La composición de resina curable de la presente invención tiene tixotropía y estabilidad en almacenamiento excelentes, y puede mejorar la adhesión con resistencia al desprendimiento T, adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento del producto curado obtenido.

Modo de llevar a cabo la invención

Se explica en más detalle la composición de resina curable de la presente invención.

La composición de resina curable de la presente invención contiene 100 en masa de la resina epoxídica (A), y de 1 a 100 partes en masa de partícula(s) fina(s) de polímero (B), en la que las partículas finas de polímero (B) tienen una estructura de núcleo-cubierta, la capa de núcleo de las partículas finas de polímero es de caucho de dieno, y el contenido del grupo epoxi de las partículas finas de polímero es de 0,01 a 0,2 mmol/g. La composición de resina curable de la presente invención se divide preferiblemente en cualquiera de la primera realización y la segunda realización.

La primera realización de la presente invención es la composición de resina curable (I) que contiene de 0,5 a 30 partes en masa de sílice pirogénica como carga inorgánica (C) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).

La segunda realización de la presente invención es la composición de resina curable (II) que contiene como resina epoxídica (A), resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano. La primera realización de la presente invención tiene una ventaja con respecto a una alta tixotropía, y la segunda realización de la presente invención tiene una ventaja con respecto a una excelente adhesividad.

<Resina epoxídica (A)>

La resina epoxídica (A) se usa como componente principal de la composición de resina curable de la presente invención.

En la composición de resina curable (I) de la primera realización de la presente invención, la resina epoxídica no está particularmente limitada y ejemplos de la misma incluyen resinas epoxídicas retardantes de la llama tales como una resina epoxídica de bisfenol A, una resina epoxídica de bisfenol F, una resina epoxídica de bisfenol AD, una resina epoxídica de bisfenol S, una resina epoxídica de éster glicídilico, una resina epoxídica de glicidilamina, una resina epoxídica de novolaca, una resina epoxídica de glicidil éter de un aducto de bisfenol A-óxido de propileno, una resina epoxídica de bisfenol A (o F) hidrogenado, una resina epoxídica fluorada, una resina epoxídica modificada con caucho que contiene polibutadieno o NBR, y un glicidil éter de tetrabromobisfenol A, una resina epoxídica de éster de glicidil éter de ácido p-hidroxibenzoico, una resina epoxídica de m-aminofenol, una resina epoxídica de diaminodifenilmetano, una resina epoxídica modificada con uretano que tiene una unión uretano, resinas epoxídicas alicíclicas, N,N-diglicidilaminilina, N,N-diglicidil-o-toluidina, isocianurato de triglicidilo, dióxido de divinilbenceno, diglicidil éter de resorcinol, diglicidil éter de polialquilenglicol, diglicidil éter de glicol, ésteres diglicídilicos de ácidos polibásicos alifáticos, glicidil éteres de alcoholes alifáticos polihidroxilados tales como glicerol, una resina epoxídica modificada con quelato, una resina epoxídica de hidantoína, polímeros insaturados epoxídicos tales como una resina de petróleo, una resina de glicidil éter que contiene amino, y compuestos epoxídicos obtenidos sometiendo un bisfenol A (o F), un ácido polibásico o similares a una reacción de adición con las resinas epoxídicas anteriormente mencionadas. Sin embargo, la resina epoxídica no se limita a las resinas epoxídicas anteriormente mencionadas, y pueden usarse resinas epoxídicas habitualmente usadas.

El diglicidil éter de polialquilenglicol incluye diglicidil éter de polietilenglicol, diglicidil éter de polipropilenglicol y similares. El diglicidil éter de glicol incluye diglicidil éter de neopentilglicol, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol, diglicidil éter de ciclohexanodimetanol y similares. El éster diglicídilico del ácido polibásico alifático incluye éster diglicídilico de ácido dimérico, éster diglicídilico de ácido adípico, éster diglicídilico de ácido sebácico, éster diglicídilico de ácido maleico. El glicidil éter de alcohol alifático polivalente incluye triglicidil éter de trimetilol-propano, triglicidil éter de trimetilol-etano, poliglicidil éter modificado con aceite de ricino, triglicidil éter de glicerina propoxilado, poliglicidil éter de sorbitol y similares. Un compuesto epoxídico obtenido a partir de la reacción de adición de ácido polibásico y similares con una resina epoxídica tal como se describe en el documento WO 2010/098950 incluye productos de reacción de adición del dímero de ácido graso de sebo (ácido dimérico) y resina epoxídica de bisfenol A. Estas resinas epoxídicas pueden usarse de manera individual o en combinación de dos o más clases.

Además, el diglicidil éter de polialquilenglicol, el diglicidil éter de glicol, el éster diglicídilico de ácido polibásico alifático, el glicidil éter de alcohol alifático polivalente son resinas epoxídicas que tienen una viscosidad relativamente inferior, y sirven como diluyente reactivo en el caso en el que se usan con otras resinas epoxídicas tales como resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica de bisfenol F. Entonces, puede mejorarse el equilibrio entre la viscosidad de la composición y la propiedad física del producto curado. La cantidad de esta resina epoxídica como diluyente reactivo es preferiblemente del 0,5 al 20% en masa, más preferiblemente del 1 al 10% en masa, e incluso más preferiblemente del 2 al 5% en masa, del 100% en masa de la resina epoxídica (A).

La resina epoxídica modificada con quelato es un producto de reacción de la resina epoxídica y un compuesto que contiene un grupo funcional de quelato (ligando de quelato). En el caso de añadir la resina epoxídica modificada con quelato a la composición de resina curable de la presente invención para su uso como adhesivo para vehículo, puede mejorarse la adhesividad a la superficie del material de metal contaminado con sustancias aceitosas. El grupo funcional de quelato es un grupo funcional de un compuesto que tiene múltiples coordinaciones capaz de quelar con iones de metal en una molécula, e incluye un grupo ácido que contiene fósforo (por ejemplo, $-\text{PO}(\text{OH})_2$), un grupo carboxilo ($-\text{CO}_2\text{H}$), un grupo ácido que contiene azufre (por ejemplo, $-\text{SO}_3\text{H}$), un grupo amino y un grupo hidroxilo (particularmente, grupos hidroxilo vecinos entre sí en un anillo aromático) y similares. El ligando de quelato incluye etilendiamina, biperidina, ácido etilendiaminatetraacético, fenantrolina, porfirina, éter corona y similares. Una resina epoxídica modificada con quelato comercialmente disponible incluye la resina de Adeka EP-49-10N fabricada por ADEKA CORPORATION y similares. La cantidad de la resina epoxídica modificada con quelato es preferiblemente del 0,1 al 10% en masa, y más preferiblemente del 0,5 al 3% en masa por el 100% en masa de la resina epoxídica (A).

Entre estas resinas epoxídicas, la resina epoxídica que tiene al menos dos grupos epoxi en una molécula es preferible porque se introducen fácilmente redes tridimensionales en el producto curado debido a la alta reactividad durante el curado.

Entre las resinas epoxídicas, la resina epoxídica de bisfenol A y la resina epoxídica de bisfenol F son preferibles, y la resina epoxídica de bisfenol A es particularmente preferible debido al alto módulo de elasticidad del producto curado obtenido, resistencia al calor y adhesividad excelentes, y coste relativamente bajo.

Además, entre diversas resinas epoxídicas, la resina epoxídica tiene preferiblemente el equivalente epoxídico de menos de 220, más preferiblemente el equivalente epoxídico de 90 o más y menos de 210, e incluso más preferiblemente el equivalente epoxídico de 150 o más y menos de 200 en vista del alto módulo de elasticidad y resistencia al calor del producto curado obtenido.

Particularmente, la resina epoxídica de bisfenol A y la resina epoxídica de bisfenol F que tienen un equivalente epoxídico de menos de 220 son preferibles porque son líquidas a temperatura ambiental y la manipulación de la composición de resina curable obtenida es buena.

5 La resina epoxídica de bisfenol A y la resina epoxídica de bisfenol F que tienen un equivalente epoxídico de 220 o más y menos de 5000 están contenidas en la cantidad de preferiblemente el 40% en masa o menos, más preferiblemente el 20% en masa o menos, del 100% en masa de la resina epoxídica (A) en vista de la resistencia al impacto excelente de los productos curados obtenidos.

10 La cantidad de la resina epoxídica modificada con caucho y/o la resina epoxídica modificada con uretano es preferiblemente del 40% en masa o menos, y más preferiblemente el 20% en masa o menos, del 100% en masa de la resina epoxídica (A). En el caso de añadirse en tal cantidad, el producto curado obtenido tiene una resistencia al impacto excelente.

15 La composición de resina curable (II) de la segunda realización de la presente invención contiene esencialmente como resina epoxídica, resina epoxídica de bisfenol A, resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano. Por tanto, la composición de resina curable obtenida tiene excelentes tixotropía y estabilidad en almacenamiento y adhesión al desprendimiento T y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento del producto curado combinando una resina epoxídica modificada con caucho y/o una resina epoxídica modificada con uretano con la partícula fina de polímero (B) tal como se expone a continuación.

20 En la composición de resina curable (II), como resina epoxídica (A), excepto resina epoxídica de bisfenol A, resina epoxídica modificada con caucho y resina epoxídica modificada con uretano, pueden usarse diversas resinas epoxídicas mostradas a modo de ejemplo por la composición de resina curable (I) anterior.

25 En la composición de resina curable (II), la cantidad de resina epoxídica de bisfenol A es preferiblemente del 20 al 95% en masa, más preferiblemente del 40 al 90% en masa, incluso más preferiblemente del 50 al 88% en masa, y de manera particularmente preferible del 60 al 85% en masa del 100% en masa de la resina epoxídica (A). En el caso de menos del 20% en masa, la resistencia al calor y el módulo de elasticidad (rigidez) del producto curado obtenido se reduce en algunos casos. En el caso de más del 95% en masa, el producto curado obtenido se vuelve quebradizo y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento se reduce en algunos casos.

30 En la composición de resina curable (II), el equivalente epoxídico de la resina epoxídica de bisfenol A es preferiblemente menos de 220, más preferiblemente 90 o más y menos de 210, e incluso preferiblemente 150 o más y menos de 200 debido al alto módulo de elasticidad y la excelente resistencia al calor del producto curado obtenido.

35 En la composición de resina curable (II), la cantidad de resina epoxídica de bisfenol A que tiene el equivalente epoxídico de 220 o más y menos de 5000 es preferiblemente del 20% en masa o menos, más preferiblemente del 10% en masa o menos del 100% en masa de la resina epoxídica (A) desde el punto de vista de una excelente resistencia al impacto del producto curado obtenido.

40 La resina epoxídica modificada con caucho es un producto de reacción que tiene 1,1 o más grupos epoxi, y preferiblemente 2 o más grupos epoxi en promedio por cada molécula obtenida haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene grupo epoxi. El caucho incluye polímeros de caucho tales como caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR), caucho de etilenpropileno (EPDM), caucho de acrilato (ACM), caucho de butilo (IIR), caucho de butadieno, polioxialquileno tal como poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno), poli(óxido de tetrametileno) y similares. El polímero de caucho tiene preferiblemente un grupo reactivo tal como un grupo amino, un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo en el extremo terminal. La resina epoxídica modificada con caucho usada en la presente invención es un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar el polímero de caucho y la resina epoxídica en una razón de combinación apropiada según métodos conocidos. Entre estas, son preferibles la resina epoxídica modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno y la resina epoxídica modificada con polioxialquileno desde el punto de vista de adhesión al desprendimiento T de la composición de resina curable obtenida y la adhesión con resistencia al desprendimiento y al impacto, y es más preferible la resina epoxídica modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno. Por ejemplo, la resina epoxídica modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno se obtiene mediante la reacción de NBR que tiene un grupo carboxilo en el extremo terminal (CTBN) con resina epoxídica de bisfenol A. Además, la resina epoxídica modificada con polioxialquileno se obtiene mediante la reacción de polioxialquileno que tiene un grupo amino en el extremo terminal y resina epoxídica de bisfenol A.

45 50 55 60 65 La cantidad de monómero de acrilonitrilo es preferiblemente del 5 al 40% en masa, más preferiblemente del 10 al 35% en masa, incluso preferiblemente del 15 al 30% en masa del 100% en masa del caucho de acrilonitrilo-butadieno desde el punto de vista de la adhesión al desprendimiento T de la composición de resina curable obtenida y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento. La cantidad de monómero de acrilonitrilo es de manera particularmente preferible del 20 al 30% en masa del 100% en masa del caucho de acrilonitrilo-butadieno desde el punto de vista de la tixotropía de la composición de resina curable obtenida.

El número promedio de grupos terminales reactivos de epóxido por una molécula de la resina epoxídica modificada con caucho es preferiblemente de 1,5 a 2,5, más preferiblemente de 1,8 a 2,2. La resina epoxídica modificada con caucho tiene un peso molecular promedio en número de preferiblemente 2000 a 10000, más preferiblemente de 3000 a 8000, e incluso más preferiblemente de 4000 a 6000, basándose en el peso molecular del poliestireno medido mediante GPC.

El método para fabricar la resina epoxídica modificada con caucho no está particularmente limitado, y puede prepararse haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene grupo epoxi en una condición en la que la cantidad del compuesto que contiene grupo epoxi es grande. En concreto, es preferible preparar la resina epoxídica modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene grupo epoxi que tiene 2 o más equivalentes por cada equivalente de extremo terminal reactivo epoxídico del caucho. Es más preferible preparar la resina epoxídica modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene grupo epoxi en una cantidad suficiente de manera que el producto obtenido es un mezcla de un aducto del caucho y el compuesto que contiene grupo epoxi y el compuesto que contiene grupo epoxi libre. La resina epoxídica modificada con caucho se prepara calentando a de 100 a 250°C en presencia de un catalizador tal como fenildimetilurea y trifenilfosfina. El compuesto que contiene grupo epoxi usado en la preparación de la resina epoxídica modificada con caucho no está particularmente limitado. El compuesto que contienen grupo epoxi es preferiblemente resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica de bisfenol F, y más preferiblemente resina epoxídica de bisfenol A. En el caso en el que el compuesto que contiene grupo epoxi se usa en una cantidad en exceso para la preparación de la resina epoxídica modificada con caucho, la resina epoxídica modificada con caucho no contiene el compuesto que contiene grupo epoxi sin reaccionar y restante después de la reacción.

La resina epoxídica modificada con caucho puede modificarse haciendo reaccionar de manera preliminar el componente de bisfenol. La cantidad de componente de bisfenol usado para la modificación es preferiblemente de 3 a 35 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 25 partes en masa de 100 partes en masa del componente de caucho de la resina epoxídica modificada con caucho. Un producto curado de una composición de resina curable que contiene una resina epoxídica modificada con caucho tiene excelente durabilidad de adhesivo después de someterla a alta temperatura y una resistencia al impacto a menor temperatura.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina epoxídica modificada con caucho no está particularmente limitada. La resina epoxídica modificada con caucho tiene una temperatura de transición vítrea de preferiblemente -25°C o menos, más preferiblemente -35°C o menos, incluso preferiblemente -40°C o menos, y particularmente preferible de -50°C o menos.

En la composición de resina curable (II), la cantidad de la resina epoxídica modificada con caucho es preferiblemente del 1 al 40% en masa, más preferiblemente del 3 al 30% en masa, incluso preferiblemente del 5 al 25% en masa, y de manera particularmente preferible del 10 al 20% en masa del 100% de masa de la resina epoxídica (A). En el caso de menos del 1% en masa, el producto curado obtenido se vuelve quebradizo y presenta menor adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento en algunos casos. En el caso de más del 40% en masa, el producto curado obtenido presenta menor resistencia al calor y módulo de elasticidad (rigidez) en algunos casos.

La resina epoxídica modificada con caucho puede usarse de manera individual o en combinación de dos o más clases.

La resina epoxídica modificada con uretano es un producto de reacción que tiene 1,1 o más grupos epoxi, preferiblemente 2 o más grupos epoxi en promedio por una molécula obtenida haciendo reaccionar un compuesto que tiene un grupo que tiene una reactividad a un grupo isocianato y un grupo epoxi, y un prepolímero de uretano que contiene un grupo isocianato. Por ejemplo, la resina epoxídica modificada con uretano se obtiene haciendo reaccionar un compuesto epoxídico que tiene un grupo hidroxilo y un prepolímero de uretano.

En la composición de resina curable (II), la cantidad de la resina epoxídica modificada con uretano es preferiblemente del 1 al 40% en masa, más preferiblemente del 3 al 30% en masa, incluso preferiblemente del 5 al 25% en masa, y de manera particularmente preferible del 10 al 20% en masa del 100% en masa de la resina epoxídica (A). En el caso de menos del 1% en masa, el producto curado obtenido se vuelve quebradizo y presenta menos adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento en algunos casos. En el caso de más del 40% en masa, el producto curado obtenido presenta menor resistencia el calor y módulo de elasticidad (rigidez) del producto curado obtenido en algunos casos. La resina epoxídica modificada con uretano puede usarse de manera individual o en combinación con dos o más clases.

<Partícula fina de polímero (B)>

La composición de resina curable de la presente invención usa de 1 a 100 partes en masa de una partícula fina de polímero (B) o partículas finas de polímero (B) que tienen una estructura de núcleo-cubierta y caucho de dieno como capa de núcleo con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). El producto curado obtenido tiene tenacidad y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento excelentes a partir de efectos de mejorar la

tenacidad de la partícula fina de polímero (B).

La capa de núcleo de la partícula fina de polímero (B) es caucho de dieno que tiene una afinidad inferior por la resina epoxídica (A), y no se encuentra el aumento de la viscosidad a partir del hinchamiento de la capa de núcleo en la resina de matriz con el tiempo tal como se describe en el documento JP2013-095786. Además, la capa de núcleo es caucho de dieno, de modo que la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento del producto curado es superior en comparación con el que usa partículas finas de polímero que tienen caucho de silicona o caucho acrílico. Sin embargo, cuando se combina la partícula fina de polímero que tiene el grupo epoxi y la resina epoxídica modificada con caucho y/o la resina epoxídica modificada con uretano o cuando se combina la carga inorgánica (C) tal como se expone a continuación, la composición tiene una tendencia a aumentar la viscosidad con el tiempo.

Cuando la cantidad del grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) es de 0,01 a 0,2 mmol/g, puede mantenerse de manera favorable la estabilidad en almacenamiento, y puede obtenerse el producto curado que tiene adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento excelente. En el caso en el que la cantidad del grupo epoxi de la partícula fina de polímero es de menos de 0,01 mmol/g, la composición tras el almacenamiento tiende a aumentar la viscosidad. En el caso en el que la cantidad del grupo epoxi de la partícula fina de polímero es de más de 0,2 mmol/g, la composición tras el almacenamiento tiene una tendencia a aumentar la viscosidad y el producto curado obtenido tiene una tendencia a disminuir la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento.

La cantidad del grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) es de 0,01 a 0,2 mmol/g, preferiblemente de 0,02 a 0,18 mmol/g, más preferiblemente de 0,03 a 0,15 mmol/g, incluso más preferiblemente de 0,04 a 0,12 mmol/g, y de manera particularmente preferible de 0,05 a 0,10 mmol/g desde el punto de vista de la compatibilidad de la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento del producto curado obtenido y la estabilidad en almacenamiento de la composición.

La cantidad de la partícula fina de polímero (B) es de 1 a 100 partes en masa, preferiblemente de 2 a 70 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 50 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 4 a 20 partes en masa a partir del equilibrio entre la facilidad de manipulación de la composición de resina curable obtenida y efectos de mejorar la tenacidad del producto curado obtenido.

El diámetro de partícula de las partículas finas de polímero no está particularmente limitado, y el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) de las partículas finas de polímero es de 10 a 2000 nm, más preferiblemente de 30 a 600 nm, de manera adicionalmente preferible de 50 a 400 nm, y de manera especialmente preferible de 100 a 200 nm en vista de la productividad industrial. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas finas de polímero puede medirse usando un dispositivo Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.).

La composición de resina curable (I) de la primera realización de la presente invención contiene las partículas finas de polímero (B) y sílice pirogénica como carga inorgánica (C). Por tanto, en el caso en el que la composición de resina curable contenga la carga inorgánica (C), la composición de resina curable obtenida indica una tixotropía favorable usando la partícula fina de polímero (B) que tiene un diámetro de partícula relativamente grande. En concreto, la partícula fina de polímero (B) tiene un diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) de preferiblemente 150 a 600 nm, más preferiblemente de 180 a 400 nm, y de manera particularmente preferible de 200 a 300 nm. Cuando el diámetro de partícula promedio en volumen es de menos de 150 nm, la composición de resina curable tiene una tixotropía inferior en algunos casos. Cuando el diámetro de partícula promedio en volumen es de más de 600 nm, la tenacidad del producto curado es inferior en algunos casos.

La composición de resina curable (II) de la segunda realización de la presente invención contiene como resina epoxídica (A), resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano, y la partícula fina de polímero (B). Por tanto, cuando la resina epoxídica (A) contiene una resina epoxídica modificada dada, la composición de resina curable obtenida indica una tixotropía favorable usando la partícula fina de polímero (B) que tiene un diámetro de partícula relativamente pequeño a diferencia de las descripciones anteriores. En concreto, la partícula fina de polímero (B) tiene el diámetro de partícula promedio en volumen (Mv) de preferiblemente 30 a 150 nm, más preferiblemente de 50 a 130 nm, y de manera particularmente preferible de 70 a 110 nm. En el caso en el que el diámetro de partícula promedio en volumen sea de menos de 30 nm, la viscosidad de la composición de resina curable es alta y la maquinabilidad se deteriora en algunos casos. En el caso en el que el diámetro de partícula promedio en volumen sea de más de 150 nm, la composición de resina curable presenta una tixotropía inferior.

En la composición de la presente invención, las partículas finas de polímero (B) tienen preferiblemente un valor de mitad de la anchura de 0,5 veces o más y 1 vez o menos el diámetro de partícula promedio en número en la distribución de tamaño de partículas en número, porque la composición de resina curable obtenida tiene una viscosidad inferior y se manipula fácilmente.

Las partículas finas de polímero (B) tienen preferiblemente el máximo de dos o más en la distribución de tamaño de partícula en número en vista de la facilidad de obtención de una distribución de tamaño de partícula dada, más

preferiblemente el máximo de dos o tres, y de manera adicionalmente preferible el máximo de dos en vista del trabajo y el coste durante la fabricación. Especialmente, es preferible que las partículas finas de polímero (B) contengan partículas finas de polímero que tienen un diámetro de partícula promedio en volumen de no menos de 10 nm y menos de 150 nm en una cantidad del 10 al 90% en masa y partículas finas de polímero que tienen un diámetro de partícula promedio en volumen de no menos de 150 nm y no más de 2000 nm en una cantidad del 90 al 10% en masa.

Es preferible que las partículas finas de polímero (B) se dispersen en el estado de la partícula primaria en la composición de resina curable. En la presente invención, "las partículas finas de polímero se dispersan en el estado de la partícula primaria en la composición de resina curable" (denominado a continuación en el presente documento dispersión primaria en algunos casos) significa que las partículas finas de polímero se dispersan sustancialmente de manera individual (sin entrar en contacto entre sí). El estado de dispersión de las partículas finas de polímero puede confirmarse disolviendo una parte de la composición de resina curable en un disolvente tal como metil etil cetona, y midiendo el diámetro de partícula usando un dispositivo de medición de diámetro de partícula con dispersión de haz de láser y similares.

El valor del diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/el diámetro de partícula promedio en número (Mn) como medida de diámetro de partícula no está particularmente limitado, y el valor del diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/el diámetro de partícula promedio en número (Mn) es preferiblemente de 3 o menos, más preferiblemente de 2,5 o menos, incluso más preferiblemente de 2 o menos, y de manera particularmente preferible de 1,5 o menos. En el caso en el que el valor del diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/el diámetro de partícula promedio en número (Mn) es de 3 o menos, las partículas finas de polímero se dispersan de manera favorable. Por otro lado, la composición de resina curable que tiene una distribución de tamaño de partícula de más de 3 tiene propiedades físicas inferiores tales como la resistencia al impacto y adhesividad del producto curado obtenido en algunos casos. El diámetro de partícula promedio en volumen (Mv)/el diámetro de partícula promedio en número (Mn) pueden medirse usando un dispositivo Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.), y dividiendo Mv entre Mn.

La "dispersión estable" de las partículas finas de polímero significa que las partículas finas de polímero se dispersan durante un periodo prolongado en condiciones generales sin agregarse, separarse y precipitar en la capa continua. Preferiblemente, la distribución de las partículas finas de polímero no cambia sustancialmente en la capa continua, y la "dispersión estable" puede mantenerse aunque la composición que contiene las partículas finas de polímero se caliente en el intervalo en el que no hay peligro para agitar la composición y reducir la viscosidad de la composición. Las partículas finas de polímero (B) pueden usarse de manera individual o en combinación de dos o más clases.

La estructura de la partícula fina de polímero (B) no está particularmente limitada, pero la partícula fina de polímero (B) tiene preferiblemente la estructura de núcleo-cubierta, es decir, la estructura de núcleo-cubierta de dos o más capas. Además, la partícula fina de polímero (B) puede tener una estructura que tiene tres o más capas que comprenden una capa de núcleo, una capa intermedia recubierta sobre la capa de núcleo, y una capa de cubierta recubierta sobre la capa intermedia.

A continuación en el presente documento, se explica en concreto cada capa de la partícula fina de polímero.

<Capa de núcleo>

La capa de núcleo es preferiblemente una capa de núcleo elástica que tiene una propiedad de caucho con el fin de mejorar la tenacidad del material curado a partir de la composición de resina curable de la presente invención. Para la propiedad de caucho, la capa de núcleo elástica de la presente invención tiene un contenido en gel de preferiblemente no menos del 60% en masa, más preferiblemente no menos del 80% en masa, de manera adicionalmente preferible no menos del 90% en masa, y de manera especialmente preferible no menos del 95% en masa. El contenido en gel usado en el presente documento significa que una razón de una cantidad insoluble con respecto a una cantidad total de una cantidad insoluble y una cantidad soluble en el caso en el que se sumergieron 0,5 g de partículas finas de polímero obtenidas mediante coagulación y secado en 100 g de tolueno, y se dividieron una parte insoluble y una parte soluble tras reposar a 23°C durante 24 horas.

Un monómero (monómero de dieno conjugado) para constituir el caucho de dieno usado en la capa de núcleo elástica incluye 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno y similares. Pueden usarse solos o en combinación de dos o más monómeros.

Desde el punto de vista de los efectos de mejorar altamente la tenacidad y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento así como apenas aumentar la viscosidad con el tiempo a partir del hinchamiento del núcleo debido a la afinidad inferior por la resina de matriz, un caucho de butadieno que usa 1,3-butadieno o un caucho de butadieno-estireno de un copolímero de 1,3-butadieno y estireno es preferible, y un caucho de butadieno es más preferible. Además, un caucho de butadieno-estireno es más preferible desde el punto de vista de mejorar la transparencia del producto curado obtenido a partir del ajuste del índice de refracción.

5 Un monómero de vinilo que puede polimerizarse con el monómero de dieno incluye arenos de vinilo tales como estireno, α -metilestireno, monocloroestireno, dicloroestireno; ácidos carboxílicos de vinilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico; cianuros de vinilo tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; vinilos halogenados tales como clorovinilo, bromovinilo, cloropreno; acetato de vinilo; alquenos tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno; un monómero multifuncional tal como ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, divinilbenceno. El monómero de vinilo puede usarse de manera individual o en combinación con dos o más monómeros de vinilo. El monómero de manera especialmente preferible estireno.

10 En la presente invención, la temperatura de transición vítrea de la capa de núcleo es preferiblemente de no más de 0°C, más preferiblemente no más de -20°C, de manera adicionalmente preferible no más de -40°C, y de manera especialmente preferible no más de -60°C con el fin de mejorar la tenacidad del producto curado obtenido. A continuación en el presente documento, la temperatura de transición vítrea se denomina "Tg" en algunos casos.

15 El diámetro de partícula promedio en volumen de la capa de núcleo es preferiblemente de 0,03 a 2 μm y más preferiblemente de 0,05 a 1 μm . Resulta difícil obtener de manera estable una capa de núcleo que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de menos de 0,03 μm en muchos casos. En el caso del diámetro de partícula promedio en volumen de más de 2 μm , la resistencia al calor y resistencia al impacto del material de moldeo se reducen en algunos casos. El diámetro de partícula promedio en volumen puede medirse usando un dispositivo Microtrac UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd).

20 La cantidad de la capa de núcleo es preferiblemente del 40 al 97% en masa, más preferiblemente del 60 al 95% en masa, de manera adicionalmente preferible del 70 al 93% en masa, y de manera especialmente preferible del 80 al 90% en masa por el 100% en masa de las partículas finas de polímero totales. En el caso de la capa de núcleo de menos del 40% en masa, puede reducirse el efecto de mejorar la tenacidad del producto curado. En el caso de la
25 capa de núcleo de más del 97% en masa, las partículas finas de polímero se agregan fácilmente, y la manipulación de la composición de resina curable puede volverse difícil debido a una alta viscosidad.

30 En la presente invención, la capa de núcleo puede estar compuesta por una única capa en algunos casos, y puede estar compuesta por múltiples capas. En el caso en el que la capa de núcleo está compuesta por múltiples capas, la composición de polímero de cada capa puede ser diferente entre unas y otras.

<Capa intermedia>

35 En la presente invención, puede formarse una capa intermedia entre la capa de núcleo y la capa de cubierta según sea necesario. Especialmente, la capa intermedia puede formarse como una capa reticulada con caucho tal como se expone a continuación. Es preferible que la capa intermedia no esté contenida, particularmente la siguiente capa reticulada con caucho no está contenida, desde el punto de vista de los efectos de mejorar la tenacidad y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento del producto curado obtenido.

40 Cuando se usa la capa intermedia, la razón de la capa intermedia es preferiblemente de 0,1 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 20 partes en masa, incluso más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 1 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de la capa de núcleo.

45 La capa reticulada con caucho es un polímero de la capa intermedia polimerizada con componentes de capa reticulada con caucho que contienen del 30 al 100% en masa de un monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales en la misma molécula y del 0 al 70% en masa de otro monómero de vinilo. La capa reticulada con caucho tiene efectos de reducir la viscosidad de la composición de resina curable de la presente invención, y mejorar la capacidad de dispersión de las partículas finas de polímero (B) en la resina epoxídica (A). Además, la capa reticulada con caucho tiene un efecto de mejorar la densidad de reticulación de la
50 capa de núcleo y la eficiencia de injerto de la capa de cubierta.

55 El monómero multifuncional no contiene monómero de dieno conjugado tal como butadieno, e incluye (met)acrilato de alil-alquilo tal como (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de alil-alquilo; (met)acrilato de alil-oxi-alquilo; (met)acrilato multifuncional que tiene dos o más grupos (met)acrílicos tal como di(met)acrilato de (poli)etilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol; ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, divinilbenceno y similares. Se prefieren especialmente metacrilato de alilo, isocianurato de trialilo. En la presente invención, (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

<Capa de cubierta>

60 La capa de cubierta que existe en la parte más externa de las partículas finas de polímero es un polímero polimerizado con un monómero para formar la capa de cubierta. La capa de cubierta comprende un polímero para mejorar la compatibilidad de las partículas finas de polímero (B) y la resina epoxídica (A) y dispersar las partículas finas de polímero en el estado de partícula primaria en la composición de resina curable o el producto curado
65 obtenido a partir de la misma de la presente invención.

El polímero de cubierta para formar la capa de cubierta se injerta preferiblemente sobre la capa de núcleo y/o la capa intermedia. Cuando se menciona la frase "injertado sobre la capa de núcleo", la presente invención contiene una realización en la que la capa de cubierta se injerta sobre la capa intermedia en el caso de formar la capa intermedia sobre la capa de núcleo. Más precisamente, es preferible que un monómero usado en la formación de la capa de cubierta se polimerice por injerto sobre el polímero de núcleo para formar la capa de núcleo (cuando está contenida la capa intermedia, el monómero se polimeriza por injerto sobre el polímero intermedio para formar la capa intermedia, lo mismo se aplica a continuación en el presente documento), y el polímero de cubierta se une químicamente al polímero de caucho (cuando el polímero de caucho está cubierto con la capa intermedia, es preferible que el polímero de cubierta se una químicamente al polímero de capa intermedia). Es preferible que el polímero de cubierta se forme polimerizando por injerto el monómero para formar la capa de cubierta en presencia del polímero de núcleo (cuando el polímero de núcleo está cubierto con el polímero intermedio, el polímero de núcleo en el que está formado el polímero intermedio), y una parte o la totalidad del polímero de núcleo esté cubierto con el polímero de cubierta. Una polimerización de este tipo puede llevarse a cabo añadiendo un monómero para constituir el polímero de cubierta a un látex que contiene el polímero de núcleo preparado en el estado de un látex acuoso, y polimerizando el monómero y el polímero de núcleo.

El monómero para formar la capa de cubierta es preferiblemente el monómero de vinilo aromático, el monómero de cianuro de vinilo, el monómero de (met)acrilato, y más preferiblemente el monómero de vinilo aromático, el monómero de (met)acrilato, y lo más preferiblemente monómero de (met)acrilato en vista de la compatibilidad y la capacidad de dispersión de la partícula fina de polímero (B) de la composición de resina curable. Estos monómeros para formar la capa de cubierta pueden usarse de manera individual o en la combinación apropiada.

La cantidad total del monómero de vinilo aromático, el monómero de cianuro de vinilo y el monómero de (met)acrilato es preferiblemente del 10 al 99,5% en masa, más preferiblemente del 50 al 99% en masa, incluso más preferiblemente del 65 al 98% en masa, de manera particularmente preferible del 67 al 80% en masa, y lo más preferiblemente del 67 al 85% en masa, del 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta.

El monómero para formar la capa de cubierta contiene preferiblemente un monómero que tiene uno o más grupos reactivos seleccionados del grupo que consiste en un grupo epoxi, un grupo oxetano, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo imida, un grupo ácido carboxílico, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, un éster cíclico, un grupo amida cíclica, un grupo benzoxazina y un grupo éster de cianato, y más preferiblemente contiene un monómero que tiene un grupo epoxi, en vista del enlace químico de las partículas finas de polímero (B) a la resina epoxídica (A) con el fin de mantener la buena capacidad de dispersión sin coagular las partículas finas de polímero (B) en el material curado y el polímero.

La cantidad del monómero que tiene un grupo epoxi es preferiblemente del 0,5 al 90% en masa, más preferiblemente del 1 al 50% en masa, incluso más preferiblemente del 2 al 35% en masa, de manera particularmente preferible del 3 al 20% en masa, y lo más preferiblemente del 3 al 15% en masa, del 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta. Cuando la cantidad del monómero que tiene un grupo epoxi es de menos del 0,5% en masa, del 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta, el efecto de mejorar la resistencia al impacto del producto curado se reduce en algunos casos, y además la estabilidad en almacenamiento y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento de la composición de resina curable también se reducen. Cuando la cantidad del monómero que tiene un grupo epoxi es de más del 90% en masa, del 100% del monómero para formar la capa de cubierta, el efecto de mejorar la resistencia al impacto se reduce, y además la estabilidad en almacenamiento y la adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento de la composición de resina curable se deterioran en algunos casos. El monómero que tiene un grupo epoxi se usa preferiblemente para la formación de la capa de cubierta, y más preferiblemente se usa únicamente para la capa de cubierta.

Además, un monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales se usa preferiblemente como monómero para formar la capa de cubierta porque se impide el hinchamiento de las partículas finas de polímero en la composición de resina curable, o la viscosidad de la composición de resina curable se vuelve inferior para mejorar la manipulación. Por el contrario, es preferible que el monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales no se use como el monómero para formar la capa de cubierta desde el punto de vista de los efectos de mejorar la tenacidad y la adhesividad frente al impacto y al desprendimiento del producto curado obtenido.

El monómero multifuncional puede estar contenido en una cantidad, por ejemplo, del 0 al 20% en masa, preferiblemente del 1 al 20% en masa, y más preferiblemente del 5 al 15% en masa, por el 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta.

Los ejemplos específicos del monómero de vinilo aromático incluyen estireno, α -metil-estireno, p-metil-estireno, divinilbenceno y similares.

Los ejemplos específicos del monómero de cianuro de vinilo incluyen acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los ejemplos específicos del monómero de (met)acrilato incluyen éster alquílico de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo; éster hidroxialquílico de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y similares.

5 Los ejemplos específicos del monómero que tiene un grupo epoxi incluyen un monómero de vinilo que contiene un grupo glicidilo tal como (met)acrilato de glicidilo, glicidil éter de (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, alilo glicidil éter y similares.

10 Los ejemplos específicos del monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales se muestran a modo de ejemplo por el mismo monómero que el monómero multifuncional anteriormente mencionado. El monómero multifuncional es preferiblemente metacrilato de alilo e isocianurato de trialilo.

15 En la presente invención, la capa de cubierta es un polímero polimerizado con (el 100% en masa de) el monómero para formar la capa de cubierta que contiene del 0 al 50% en masa (preferiblemente del 1 al 50% en masa, más preferiblemente del 2 al 48% en masa) del monómero de vinilo aromático (preferiblemente estireno), del 0 al 50% en masa (preferiblemente del 0 al 30% en masa, más preferiblemente del 10 al 25% en masa) del monómero de cianuro de vinilo (preferiblemente acrilonitrilo), del 0 al 100% en masa (preferiblemente del 0 al 90% en masa, más preferiblemente del 20 al 85% en masa) de monómero de (met)acrilato (preferiblemente metacrilato de metilo), y del 0,5 al 50% en masa (preferiblemente del 1 al 30% en masa, más preferiblemente del 2 al 20% en masa) del monómero que tiene un grupo epoxi (preferiblemente metacrilato de glicidilo). Este polímero de cubierta puede mostrar efectos bien equilibrados de mejorar la tenacidad deseada y la propiedad mecánica. Particularmente, el metacrilato de glicidilo es preferible porque se mejora la adhesión en la superficie de contacto con la resina epoxídica (A) en el caso en el que el metacrilato de glicidilo está contenido en la capa de cubierta. Estos monómeros pueden usarse de manera individual o en combinación de dos o más monómeros. La capa de cubierta puede formarse usando otro componente de monómero además de los monómeros anteriores.

20 La composición de resina curable (I) de la primera realización de la presente invención contiene las partículas finas de polímero (B) y sílice pirogénica como carga inorgánica (C) tal como se expone a continuación. En tal caso, cuando las partículas finas de polímero (B) están formadas con el monómero de cianuro de vinilo (preferiblemente acrilonitrilo) como el monómero para formar la capa de cubierta, la composición de resina curable obtenida indica una tixotropía favorable. Con el fin de mostrar una tixotropía favorable, la cantidad del monómero de cianuro de vinilo es preferiblemente del 5 al 70% en masa, más preferiblemente del 10 al 50% en masa, incluso más preferiblemente del 15 al 40% en masa, y de manera particularmente preferible del 20 al 30% en masa, del 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta de las partículas finas de polímero (B). En el caso de menos del 35 5% en masa del monómero de cianuro de vinilo, la composición de resina curable muestra tixotropía inferior en algunos casos. En el caso de más del 70% en masa del monómero de cianuro de vinilo, la composición de resina curable muestra alta viscosidad y escasa maquinabilidad.

40 La composición de resina curable (II) de la segunda realización de la presente invención contiene como resina epoxídica (A), resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano. En un caso de este tipo, cuando las partículas finas de polímero (B) se forman con la cantidad relativamente grande del monómero de (met)acrilato (preferible metacrilato de metilo), la composición de resina curable obtenida presenta una tixotropía favorable. Para presentar una tixotropía favorable, la cantidad de monómero de (met)acrilato es del 10 al 99% en masa, más preferiblemente del 20 al 97% en masa, incluso preferiblemente del 30 al 95% en masa, y de manera particularmente preferible del 50 al 90% en masa del 100% en masa del monómero para formar la capa de cubierta de las partículas finas de polímero (B). En el caso de menos del 99% en masa del monómero de (met)acrilato, la composición de resina curable presenta alta viscosidad y mala maquinabilidad.

50 La tasa de injerto de la capa de cubierta es preferiblemente del 70% o más, más preferiblemente del 80% o más, y de manera adicionalmente preferible del 90% o más. En el caso de menos del 70% de la tasa de injerto, puede aumentarse la viscosidad de la composición de resina curable. Con respecto a eso, el método de cálculo de la tasa de injerto es el siguiente.

55 El polvo de las partículas finas de polímero se obtiene coagulando y deshidratando el látex acuoso que contiene las partículas finas de polímero, y secando las partículas finas de polímero. Después, se sumergen 2 g del polvo de las partículas finas de polímero en 100 g de metil etil cetona (MEK) a 23°C durante 24 horas, se separan en contenido soluble en MEK y contenido insoluble en MEK, y se separa el contenido insoluble en metanol del contenido soluble en MEK. Por tanto, se calcula la tasa de injerto mediante la determinación de una razón de contenido insoluble en MEK con respecto al contenido total de contenido insoluble en MEK y contenido insoluble en metanol.

60 <Método para preparar partículas finas de polímero>

(Método para preparar capa de núcleo)

65 La capa de núcleo para constituir las partículas finas de polímero usadas en la presente invención puede prepararse según polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión y similares, y

pueden usarse los métodos descritos en el documento WO2005/028546.

(Método de formación de la capa de cubierta y capa intermedia)

5 La capa intermedia puede formarse polimerizando un monómero para formar la capa intermedia con una polimerización por radicales conocida. En el caso en el que el elastómero de caucho que constituye la capa de núcleo se obtiene como una emulsión, es preferible que la polimerización del monómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales se lleve a cabo con la polimerización en emulsión.

10 La capa de cubierta puede formarse polimerizando un monómero para formar la capa de cubierta con una polimerización por radicales conocida. En el caso en el que un precursor de partícula de polímero que constituye la capa de núcleo o la capa de núcleo cubierta con la capa intermedia se obtiene como una emulsión, es preferible que la polimerización del monómero para formar la capa de cubierta se lleve a cabo con la polimerización en emulsión, y la capa de cubierta puede prepararse según métodos del documento WO 2005/028546.

15 Pueden mencionarse los siguientes dispersantes como ejemplos de emulsionantes (dispersantes) que pueden usarse en la polimerización en emulsión: diversos ácidos incluyendo ácidos alquil o arilsulfónicos tales como ácido dioctilsulfosuccínico y ácido dodecilbencenosulfónico, ácidos alquil o ariletersulfónicos, ácidos alquil o arilsulfúricos tales como ácido dodecilsulfúrico, ácidos alquil o ariletersulfúricos, ácidos fosfóricos sustituidos con alquilo o arilo, ácidos fosfóricos sustituidos con alquil o aril éter, ácidos N-alquil o arilsarcosínicos tales como ácido dodecilsarcosínico, ácidos alquilo o arilcarboxílicos tales como ácido oleico y ácido esteárico, y ácidos alquil o ariletercarboxílicos, y emulsionantes (dispersantes) aniónicos tales como sales de metales alcalinos o sales de amonio de estos ácidos; emulsionantes (dispersantes) no iónicos tales como polietilenglicoles sustituidos con alquilo o arilo; y derivados de poli(alcohol vinílico), celulosas sustituidas con alquilo, polivinilpirrolidona, y poli(ácido acrílico).
20 Cualquiera de estos emulsionantes (dispersantes) puede usarse solo, o pueden usarse dos o más de ellos en combinación.

25 La cantidad del emulsionante (dispersante) es preferiblemente lo más pequeña posible, pero debe garantizarse la estabilidad en dispersión de las partículas finas de polímero en el látex acuoso. El emulsionante (dispersante) tiene preferiblemente una solubilidad en agua lo más alta posible. Un emulsionante (dispersante) que tiene una alta solubilidad en agua puede retirarse fácilmente mediante lavado con agua, y por tanto puede evitarse fácilmente su mala influencia sobre el producto curado final.

30 En el caso de adoptar polimerización en emulsión, como iniciadores conocidos, puede usarse un iniciador de descomposición térmica tal como 2,2'-azobisisobutilonitrilo, peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de amonio.

35 Además, también pueden usarse iniciadores de tipo redox de peróxidos tales como peróxidos orgánicos (por ejemplo carbonato de t-butilperoxiisopropilo, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-hexilo, etc.) y peróxidos inorgánicos (por ejemplo peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de amonio, etc.) en combinación con agentes reductores (por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de sodio, glucosa, etc.) según se necesite y sales de metales de transición (por ejemplo sulfato ferroso, etc.) según se necesite, agentes quelantes (por ejemplo etilendiaminatetraacetato de disodio, etc.) según se necesite, o compuestos que contienen fósforo adicionales (por ejemplo pirofosfato de sodio, etc.) según se necesite.

40 En el caso de polimerización usando un iniciador de tipo redox, es posible llevar a cabo la polimerización incluso a una baja temperatura a la que el peróxido no produce sustancialmente descomposición térmica y establecer la temperatura de polimerización en un amplio intervalo, y por tanto una polimerización de este tipo es preferible. Por encima de todo, se usan preferiblemente peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo e hidroperóxido de t-butilo como iniciador de tipo redox. La cantidad del iniciador o la cantidad del agente reductor/sal de metal de transición/agente quelante cuando se usa un iniciador de tipo redox puede usarse en el intervalo conocido en la técnica. Además, cuando se polimeriza un monómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales, puede usarse un agente de transferencia de cadena conocido en el intervalo conocido.
45 Es posible usar adicionalmente un tensioactivo, y tal uso del tensioactivo también se incluye en el intervalo conocido.

50 Las condiciones que van a aplicarse en la polimerización, tales como temperatura de polimerización, presión y desoxidación, son las conocidas en la técnica. Además, la polimerización del monómero para la formación de la capa intermedia puede llevarse a cabo en una etapa o en dos o más etapas. Tal polimerización incluye, por ejemplo, un método de añadir un monómero para la formación de la capa intermedia de una vez a una emulsión de un cuerpo elástico de caucho que constituye una capa de núcleo elástica, un método de añadir de manera continua un monómero para la formación de la capa intermedia a una emulsión de un cuerpo elástico de caucho que constituye una capa de núcleo elástica, y, además, un método de llevar a cabo la polimerización tras añadir una emulsión de un cuerpo elástico de caucho que constituye una capa de núcleo elástica a un reactor en el que se ha cargado previamente un monómero para la formación de la capa intermedia.

60

65

<Carga inorgánica (C)>

La composición de resina curable (I) de la primera realización de la presente invención contiene esencialmente de 0,5 a 30 partes en masa de una carga inorgánica (C) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).
 5 En particular, se prefiere usar la carga inorgánica compuesta por un ácido silícico y/o un silicato que tiene un diámetro de partícula promedio de 5 a 500 nm. La composición de resina curable (I) de la primera realización de la presente invención comprende esencialmente sílice pirogénica como carga inorgánica (C). La carga inorgánica (C) puede usarse según sea necesario también en la composición de resina curable (II) de la segunda realización de la presente invención.

10 La carga inorgánica (C) aumenta la viscosidad de la composición de resina curable de la presente invención y confiere tixotropía a la misma. Además, la carga inorgánica (C) es una carga que tiene un alto grado de efecto de conferir tixotropía, proporciona productos curados con alta resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, y produce menos deterioro de la resistencia al impacto en comparación con cargas inorgánicas distintas de la carga inorgánica (C), cuando se combina con la resina epoxídica (A) y la partícula fina de polímero (B) de la presente invención.

15 Aunque los ejemplos específicos del ácido silícico o el silicato no están particularmente limitados, se prefiere sílice seca, sílice húmeda, silicato de aluminio, silicato de magnesio o silicato de calcio en cuanto a un efecto de conferir tixotropía y la tensión a la tracción o el módulo de elasticidad de un producto curado que va a obtenerse, y se prefiere más sílice seca, sílice húmeda o silicato de calcio, es incluso más preferible sílice seca o sílice húmeda, y es particularmente preferible sílice seca.

20 Los ejemplos de un método para producir la sílice seca incluyen, pero no se limitan particularmente a, un método de combustión en el que se produce a través de una reacción en fase vapor de haluro de silicio e hidrógeno y un método de arco en el que se calienta y se reduce arena de cuarzo, y luego se oxida con aire para obtener un ácido silícico, y se prefiere el método de combustión en cuanto a disponibilidad.

25 La sílice seca producida mediante el método de combustión se denomina "sílice pirogénica" y los ejemplos de la misma incluyen sílice pirogénica hidrófila cuya superficie no está tratada y sílice pirogénica hidrófoba que se produce mediante tratamiento químico de una parte de grupo silanol de sílice pirogénica hidrófila con silano o siloxano, y se prefiere sílice pirogénica hidrófoba en cuanto a la capacidad de dispersión en la resina epoxídica (A).

30 Los ejemplos de un agente de tratamiento en superficie para sílice pirogénica hidrófoba incluyen agentes de acoplamiento de silano tales como dimetildiclorosilano, (met)acrilosilano, hexametildisilazano, octilsilano, hexadecilsilano, aminosilano y metacrilosilano, octametiltetracilosiloxano, y polidimetilsiloxano. Se prefiere sílice pirogénica hidrófoba tratada en superficie con polidimetilsiloxano en cuanto a la estabilidad en dispersión en la resina epoxídica (A) y la estabilidad en almacenamiento de una composición de resina curable que va a obtenerse.

35 La sílice húmeda se sintetiza a través de una reacción de neutralización de silicato de sodio y un ácido mineral (normalmente ácido sulfúrico). Aunque los ejemplos de un método para producir sílice húmeda incluyen un método de precipitación en el que se realiza una reacción de neutralización a una temperatura relativamente alta en un intervalo de pH alcalino, el crecimiento de partículas primarias de sílice avanza rápidamente, y las partículas primarias se agregan, precipitan y se obtienen, y un método en gel en el que se realiza una reacción de neutralización en un intervalo de pH ácido y se deja que las partículas primarias se agreguen impidiéndose el crecimiento de las partículas primarias, y se obtienen, y la sílice precipitada se prefiere en cuanto a dispersabilidad en la resina epoxídica (A).

40 Los ejemplos de un agente de tratamiento en superficie para una sílice húmeda incluyen los compuestos mencionados anteriormente como agentes de tratamiento en superficie para la sílice pirogénica hidrófoba descrita anteriormente.

45 El diámetro de partícula promedio de la carga inorgánica (C) es preferiblemente de 5 a 500 nm, más preferiblemente de 7 a 50 nm, incluso más preferiblemente de 8 a 30 nm, y de manera particularmente preferible de 10 a 20 nm. Si el diámetro de partícula promedio es de menos de 5 nm, la composición de resina curable tiene una alta viscosidad y puede reducir la maquinabilidad. Si el diámetro de partícula promedio es mayor de 500 nm, puede reducirse la resistencia a la tracción o el módulo de elasticidad de un producto curado que va a obtenerse. En la memoria descriptiva de la presente solicitud, el "diámetro de partícula promedio" de la carga inorgánica (C) significa un diámetro de partícula primario promedio, promediado en número mediante una microfotografía electrónica de transmisión.

50 El área de superficie específica (determinada mediante el método de adsorción de BET) de la carga inorgánica (C) es preferiblemente de 10 m²/g o más, más preferiblemente de 30 a 500 m²/g, e incluso más preferiblemente de 50 a 300 m²/g. El método de adsorción de BET es un método que implica hacer que moléculas de gas inerte que tienen un área de superficie de ocupación de adsorción conocida se adsorban físicamente sobre la superficie de partícula de polvo a una temperatura de nitrógeno licuado y determinar el área de superficie específica de la muestra a partir

de la cantidad de adsorción.

La cantidad de la carga inorgánica (C) que va a usarse es de 0,5 a 30 partes en masa, preferiblemente de 1 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 1,5 a 10 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 2 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si es de menos de 0,5 partes en masa, el efecto de conferir tixotropía puede no ser suficiente, y si es de más de 30 partes en masa, la composición curable puede tener una alta viscosidad y puede ser difícil de manipular. El límite inferior de la cantidad de la carga inorgánica (C) puede ser de 0,1, 2, 3, 5 ó 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A), y el límite superior de la cantidad de la carga inorgánica (C) puede ser de 100, 70, 50, 40 ó 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). La carga inorgánica (C) puede usarse de manera individual o pueden usarse dos o más de la misma en combinación.

Los ejemplos específicos de la carga distintos de los ácidos silícicos o silicatos incluyen cargas de refuerzo tales como dolomita y negro de carbono; cargas laminadas tales como talco y wolastonita; carbonato de calcio coloidal, carbonato de calcio triturado, carbonato de magnesio, óxido de titanio, óxido férrico, un polvo fino de aluminio, óxido de cinc y flor activa de cinc. También pueden usarse microbalones que tienen un diámetro de partícula promedio de 200 μm o menos y una densidad de 0,2 g/cc o menos. El diámetro de partícula es preferiblemente de aproximadamente 25 a 150 μm y la densidad es preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,15 g/cc. Los ejemplos de microbalones comercialmente disponibles incluyen Dualite producido por Dualite Corporation, Expancel producido por Akzo Nobel N.V. y Microsphere producido por Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.

<Agente de curado epoxídico (D)>

En la presente invención, puede usarse un agente de curado epoxídico (D) según se necesite.

Si la composición de resina curable de la presente invención se usa como composición de tipo de un componente (una composición de resina curable monocomponente, etc.), se prefiere elegir el componente (D) de tal manera que el adhesivo se cure rápidamente al calentar hasta una temperatura de 80°C o superior, preferiblemente una temperatura de 140°C o superior. Por el contrario, se prefiere elegir el agente de curado epoxídico (D) y el acelerador del curado (E) descritos a continuación de tal manera que el adhesivo se cure muy lentamente a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) o a temperaturas de hasta al menos 50°C aunque se cure.

Como agente de curado epoxídico (D), puede usarse un componente que muestra actividad mediante calentamiento (algunas veces denominado "agente de curado latente"). Como agente de curado epoxídico latente de este tipo, pueden usarse agentes de curado que contienen N tales como agentes de curado basados en amina específicos (incluyendo agentes de curado basados en imina), y los ejemplos de los mismos incluyen complejos de tricloruro de boro/amina, complejos de trifluoruro de boro/amina, diciandiamida, melamina, dialilmelamina, guanaminas (por ejemplo, acetoguanamina y benzoguanamina), aminotriazoles (por ejemplo, 3-amino-1,2,4-triazol), hidrazidas (por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido esteárico, dihidrazida de ácido isoftálico, y semicarbazida), cianoacetamida, y poliaminas aromáticas (por ejemplo, metafenilendiamina, diaminodifenilmetano, y diaminodifenilsulfona). Se prefiere más usar diciandiamida, dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico, o 4,4'-diaminodifenilsulfona, y se prefiere particularmente diciandiamida. De los agentes de curado (D) descritos anteriormente, se prefieren agentes de curado epoxídicos latentes porque permiten que la composición de resina curable de la presente invención sea de tipo monocomponente.

Cuando la composición de resina curable de la presente invención se usa como composición de tipo de dos componentes o composición de tipo de múltiples componentes, pueden elegirse agentes de curado basados en amina (incluyendo agentes de curado basados en imina) distintos de los descritos anteriormente o agentes de curado de tipo mercaptano (también denominados agentes de curado curables a temperatura ambiente) como agente de curado epoxídico (D) que muestra actividad a una temperatura relativamente baja de aproximadamente temperatura ambiente.

Los ejemplos del agente de curado epoxídico (D) que tiene actividad a temperatura relativamente inferior incluyen una poliamina alifática lineal tal como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilendiamina, dietilaminopropilamina y hexametilendiamina; una poliamina alifática cíclica tal como N-aminoetilpiperazina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, mentenodiamina, isoformonodiamina, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano (espiroacetaldiamina), norbornanodiamina, tricyclodecanodiamina y 1,3-bisaminometilciclohexano; una amina alilaromática tal como metaxilendiamina; un aducto de poliamina y resina epoxídica que es un producto de reacción de una resina epoxídica con una cantidad en exceso de una poliamina; una cetimina que es un producto de reacción de deshidratación de una poliamina con una cetona tal como metil etil cetona e isobutil metil cetona; una poli(amido-amina) que se produce mediante la condensación entre un dímero de un ácido graso de aceite de bogol (ácido dimérico) con una poliamina; y una amida-amina que se produce mediante la condensación entre un ácido graso de aceite de bogol con una poliamina; polimercaptanos y similares.

Como otro ejemplo del agente de curado epoxídico (D), también puede usarse un poliéter terminado en amina que

contiene una cadena principal de poliéter y tiene de 1 a 4 (preferiblemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino de promedio por molécula. Los ejemplos de un poliéter terminado en amina comercialmente disponible incluyen Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000 y Jeffamine T-5000 que son productos.

5 Como agente de curado epoxídico (D), también puede usarse un caucho terminado en amina que contiene una cadena principal de polímero de dieno conjugado y tiene de 1 a 4 (más preferiblemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino de promedio por molécula. Con respecto a esto, la cadena principal del caucho es preferiblemente un homopolímero o copolímero de polibutadieno, más preferiblemente un copolímero de polibutadieno/acrilonitrilo, de manera particularmente preferible un copolímero de polibutadieno/acrilonitrilo que tiene un contenido en monómero de acrilonitrilo del 5 al 40% en masa (más preferiblemente del 10 al 35% en masa, incluso más preferiblemente del 15 al 30% en masa). Un ejemplo de un caucho terminado en amina comercialmente disponible es Hypro 1300X16 ATBN que es un producto fabricado por CVC Thermoset Specialties.

15 Se prefiere más usar una poli(amido-amina), un poliéter terminado en amina y un caucho terminado en amina, y se prefiere particularmente usar una combinación de una poli(amido-amina), un poliéter terminado en amina y un caucho terminado en amina, entre los agentes de curado de tipo amina mencionados anteriormente que tienen actividad a una temperatura relativamente inferior tal como temperatura ambiente.

20 Como agente de curado epoxídico (D), también pueden usarse anhídridos de ácido y fenoles. Aunque los anhídridos de ácido y fenoles necesitan alta temperatura en comparación con agentes de curado basados en amina, presentan un largo tiempo útil de empleo y los productos curados resultantes son buenos en cuanto al equilibrio de propiedades físicas tales como propiedades eléctricas, propiedades químicas y propiedades mecánicas. Los ejemplos de los anhídridos de ácido incluyen polianhídrido polisebácico, polianhídrido poliazelaico, anhídrido succínico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídridos succínicos sustituidos con alqueno, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido tricarbálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, aductos de ácido linoleico con anhídrido maleico, anhídridos de ácido endoalquilentetrahidroftálico alquilados, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido cloronáutico, y anhídrido cloréndico, y polibutadieno con injerto de anhídrido maleico. Los ejemplos de los fenoles incluyen novolaca de fenol, novolaca de bisfenol A, y novolaca de cresol.

35 El agente de curado epoxídico (D) puede usarse de manera individual o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación. El agente de curado epoxídico (D) se usa en una cantidad suficiente para curar la composición. Normalmente, se suministra un agente de curado suficiente para consumir al menos el 80% de los grupos epóxido existentes en la composición. Habitualmente no se necesita una cantidad excesivamente grande que supera una cantidad requerida para el consumo de los grupos epóxido. La cantidad del agente de curado epoxídico (D) que va a usarse es preferiblemente de 1 a 80 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 40 partes en masa, incluso más preferiblemente de 3 a 30 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 5 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si es de menos de 1 parte en masa, la capacidad de curado de la composición de resina curable de la presente invención puede verse alterada. Si es de más de 40 80 partes en masa, la estabilidad en almacenamiento de la composición de resina curable de la presente invención puede verse alterada y puede ser difícil de manipular.

45 <Acelerador del curado (E)>

El acelerador del curado puede usarse en la presente invención según sea necesario.

50 El acelerador del curado (E) es un catalizador para fomentar la reacción del grupo epoxi y el grupo reactivo de epóxido del agente de curado, el adhesivo y similares.

Los ejemplos del acelerador del curado (E) incluyen ureas tales como p-clorofenil-N,N-dimetilurea (nombre comercial: Monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (nombre comercial: Phenuron), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (nombre comercial: Diuron), N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea (nombre comercial: Chlortoluron), 1,1-dimetilfenilurea (nombre comercial: Dyhard); aminas terciarias tales como bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol incorporado en una matriz de poli(p-vinilfenol), trietilendiamina, y N,N-dimetilpiperidina; imidazoles tales como alquilenimidazol C1-C12, N-arilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, trimelitato de 1-cianoetil-2-undecilimidazol, y productos de adición de resinas epoxídicas e imidazol; y 6-caprolactama. El catalizador puede haberse encerrado o 60 alternativamente puede estar latente de tal manera que se volverá activo únicamente en el momento en el que se aumente la temperatura.

Las aminas terciarias o los imidazoles pueden aumentar la tasa de curado, propiedades físicas de un producto curado, resistencia al calor, y similares, al usarse junto con el agente de curado basado en amina del agente de curado epoxídico (D).

65 El acelerador del curado (E) puede usarse de manera individual o pueden usarse dos o más del mismo en

combinación. La cantidad del acelerador del curado (E) que va a usarse es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 5 partes en masa, incluso más preferiblemente de 0,5 a 3 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 0,8 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si es de menos de 0,1 partes en masa, la capacidad de curado de la composición de resina curable de la presente invención puede verse alterada. Si es de más de 10 partes en masa, la estabilidad en almacenamiento de la composición de resina curable de la presente invención puede verse alterada y puede ser difícil de manipular.

<Óxido de calcio (F)>

En la presente invención, puede usarse óxido de calcio (F) según se necesite. El óxido de calcio (F) elimina agua mediante una reacción con el agua contenida en la composición de resina curable, de modo que resuelve diversos problemas de propiedades físicas provocados por la presencia de agua. Por ejemplo, funciona como agente antiespumante mediante eliminación de agua e inhibe una disminución de la resistencia de adhesión.

Preferiblemente, el óxido de calcio (F) se ha tratado en superficie con un agente de tratamiento en superficie. El tratamiento en superficie mejora la capacidad de dispersión del óxido de calcio (F) en la composición, de modo que se mejoran propiedades físicas tales como resistencia de adhesión de un producto curado que va a obtenerse. El agente de tratamiento en superficie no está particularmente limitado, y el agente de tratamiento en superficie es preferiblemente un ácido graso.

La cantidad del óxido de calcio (F) que va a usarse es de 0,1 a 10 partes en masa, preferiblemente de 0,2 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 3 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 1 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si es de menos de 0,1 partes en masa, el efecto de eliminar agua puede no ser suficiente, y si es de más de 10 partes en masa, puede disminuirse la resistencia de un producto curado resultante. El óxido de calcio (F) puede usarse de manera individual o pueden usarse dos o más del mismo en combinación.

<Agente de refuerzo>

En la presente invención, con el propósito de mejorar adicionalmente las prestaciones tales como la tenacidad, resistencia al impacto, adhesividad frente a cizalladura y adhesividad frente al desprendimiento, puede usarse un agente de refuerzo que es diferente de la partícula fina de polímero (B), la resina epoxídica modificada con caucho o la resina epoxídica modificada con uretano, según se requiera.

El agente de refuerzo no está particularmente limitado, y un ejemplo del agente de refuerzo es un compuesto que es un denominado isocianato bloqueado que es de tipo de elastómero, contiene un grupo uretano y/o un grupo urea y tiene un grupo isocianato terminal o grupos isocianato terminales, en el que la totalidad o parte de los grupos isocianato terminales están ocupados con uno cualquiera de diversos agentes de bloqueo que tienen cada uno un grupo hidrógeno activo. Particularmente, el agente de refuerzo es preferiblemente un compuesto en el que la totalidad de los grupos isocianato terminales están ocupados con un agente de bloqueo. Un compuesto de este tipo puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo con una cantidad en exceso de un compuesto de poliisocianato para producir un polímero (un prepolímero de uretano) que tiene un grupo uretano y/o un grupo urea en la cadena principal del mismo y que tiene un grupo isocianato o grupos isocianato en una parte terminal o extremo terminal del mismo, y de manera posterior o simultánea ocupando la totalidad o parte de los grupos isocianato con un agente de bloqueo que tiene un grupo hidrógeno activo.

Los ejemplos de la estructura principal de la cadena principal que constituye el polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo incluyen un polímero de poliéter, un polímero poliacrílico, un polímero de poliéster, un polímero de polidieno, un polímero de hidrocarburo saturado (una poliolefina) y un polímero de polioéter.

Los ejemplos del grupo que contiene hidrógeno activo que constituye el polímero orgánico que tiene el grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo incluyen un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo imino y un grupo tiol. Entre estos grupos, se prefieren un grupo hidroxilo, un grupo amino y un grupo imino desde el punto de vista de la disponibilidad, y se prefiere más un grupo hidroxilo desde el punto de vista de la facilidad de manipulación (viscosidad) del agente de refuerzo resultante.

Los ejemplos del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo incluyen un polímero de poliéter que tiene un grupo hidroxilo en una parte terminal del mismo (poliéter-poliol), un polímero de poliéter que tiene un grupo amino y/o un grupo imino en una parte terminal del mismo (polieteramina), un poliacrilato-poliol, un poliéster-poliol, un polímero de dieno que tiene un grupo hidroxilo en una parte terminal del mismo (polidieno-poliol), un polímero de hidrocarburo saturado que tiene un grupo hidroxilo en una parte terminal del mismo (una poliolefina-poliol), un compuesto de polioliol y un compuesto de poliamina. Entre estos polímeros orgánicos, se prefieren un poliéter-poliol, una polieteramina y un poliacrilato-poliol, porque estos polímeros

orgánicos tienen una compatibilidad excelente con la resina epoxídica (A), tienen temperaturas de transición vítrea relativamente bajas y pueden curarse para dar artículos curados que tienen cada uno una resistencia al impacto excelente a temperaturas inferiores. Particularmente, se prefieren más un poliéter-poliol y una polieteramina porque estos polímeros orgánicos tienen bajas viscosidades y por tanto pueden manipularse de manera satisfactoria, y se prefiere particularmente un poliéter-poliol.

Los polímeros orgánicos que tienen cada uno un grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo, cada uno de los cuales pueden usarse para la preparación del prepolímero de uretano que es un precursor del agente de refuerzo, pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

El peso molecular promedio en número del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en una parte terminal del mismo es preferiblemente de 800 a 7000, más preferiblemente de 1500 a 5000, y de manera particularmente preferible de 2000 a 4000, basándose en el peso molecular de poliestireno, según se mide mediante GPC.

El polímero de poliéter es sustancialmente un polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula general (1): $-R^1-O-$

(en la que R^1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono), en la que R^1 en la fórmula general (1) es preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de la unidad de repetición representada por la fórmula general (1) incluyen $-CH_2O-$, $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH(CH_3)O-$, $-CH_2CH(C_2H_5)O-$, $-CH_2C(CH_3)_2O-$ y $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$. La estructura principal de la cadena principal del polímero de poliéter puede estar compuesta únicamente por una única unidad de repetición o puede estar compuesta por dos o más unidades de repetición. Particularmente, se prefiere un polímero de poliéter que comprende un polímero que contiene, como componente principal, un polímero de óxido de propileno que contiene no menos del 50% en masa de una unidad de repetición de óxido de propileno, porque este tipo de polímero de poliéter tiene una viscosidad relativamente baja. También se prefiere politetrametilenglicol (PTMG), que se produce mediante la polimerización de apertura de anillo de tetrahidrofurano, porque el polímero tiene una T_g baja y por tanto puede mostrar propiedades excelentes a temperaturas inferiores y también tiene una alta resistencia al calor.

El poliéter-poliol es un polímero de poliéter que tiene un grupo hidroxilo en una parte terminal del mismo, y la polieteramina es un polímero de poliéter que tiene un grupo amino o un grupo imino en una parte terminal del mismo.

Como el poliacrilato-poliol, puede mencionarse un poliol que tiene un (co)polímero de éster alquílico del ácido (met)acrílico como una estructura principal y tiene un grupo hidroxilo en la molécula. Particularmente, se prefiere un poliacrilato-poliol que se produce mediante la copolimerización de un monómero de éster alquílico de ácido (met)acrílico que contiene grupo hidroxilo, tal como metacrilato de 2-hidroxietilo.

Los ejemplos del poliéster-poliol incluyen polímeros cada uno de los cuales se produce mediante la policondensación de un ácido polibásico (por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido ftálico) o un anhídrido de ácido de los mismos con un alcohol polihidroxilado (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol) a una temperatura que oscila desde 150 hasta 270°C en presencia de un catalizador de esterificación. Además, también pueden mencionarse polímeros de apertura de anillo de ϵ -caprolactona, valerolactona y similares, y compuestos de hidrógeno activo que tienen cada uno al menos dos átomos de hidrógeno activo, tales como policarbonato-diol y aceite de ricino, como ejemplos del poliéster-poliol.

Los ejemplos del polidieno-poliol incluyen polibutadieno-poliol, poliisopreno-poliol y policloropreno-poliol, y se prefiere particularmente polibutadieno-poliol.

Los ejemplos de la poliolefina-poliol incluyen poliisobutileno-poliol, polibutadieno-poliol hidrogenado y similares.

Los ejemplos específicos del compuesto de poliisocianato incluyen un poliisocianato aromático tal como diisocianato de tolueno (tolileno), diisocianato de difenilmetano y diisocianato de xilileno; y un poliisocianato alifático tal como diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno hidrogenado y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Entre estos compuestos de poliisocianato, se prefiere un poliisocianato alifático desde el punto de vista de la resistencia al calor, y se prefieren más diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno desde el punto de vista de la disponibilidad.

Los ejemplos del agente de bloqueo incluyen un agente de bloqueo de amina primaria, un agente de bloqueo de amina secundaria, un agente de bloqueo de oxima, un agente de bloqueo de lactama, un agente de bloqueo de metileno activo, un agente de bloqueo de alcohol, un agente de bloqueo de mercaptano, un agente de bloqueo de amida, un agente de bloqueo de imida, un agente de bloqueo de compuesto aromático heterocíclico, un agente de

bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional y un agente de bloqueo de fenol. Entre estos agentes de bloqueo, se prefieren un agente de bloqueo de oxima, un agente de bloqueo de lactama, un agente de bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional y un agente de bloqueo de fenol, y se prefieren más un agente de bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional y un agente de bloqueo de fenol, y se prefiere incluso más un agente de bloqueo de fenol.

Los ejemplos del agente de bloqueo de amina primaria incluyen butilamina, isopropilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina. Los ejemplos del agente de bloqueo de amina secundaria incluyen dibutilamina, diisopropilamina, dicitlohexilamina, difenilamina, dibencilamina, morfolina y piperidina. Los ejemplos del agente de bloqueo de oxima incluyen formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil-etil-cetoxima, diacetil-monoxima y ciclohexano-oxima. Los ejemplos del agente de bloqueo de lactama incluyen ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama y β -butirolactama. Los ejemplos del agente de bloqueo de metileno activo incluyen acetoacetato de etilo y acetilacetona. Los ejemplos del agente de bloqueo de alcohol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcohol amílico, ciclohexanol, 1-metoxi-2-propanol, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, alcohol bencílico, metilglicolato, butilglicolato, alcohol de diacetona, lactato de metilo y lactato de etilo. Los ejemplos del agente de bloqueo de mercaptano incluyen butil-mercaptano, hexil-mercaptano, decil-mercaptano, t-butil-mercaptano, tiofenol, metiltiofenol y etiltiofenol. Los ejemplos del agente de bloqueo de amida incluyen acetamida y benzamida. Los ejemplos del agente de bloqueo de imida incluyen succinimida y maleinimida. Los ejemplos del agente de bloqueo de compuesto aromático heterocíclico incluyen un compuesto de imidazol tal como imidazol y 2-etilimidazol, un compuesto de pirrol tal como pirrol, 2-metilpirrol y 3-metilpirrol, un compuesto de piridina tal como piridina, 2-metilpiridina y 4-metilpiridina, y un diazabicycloalqueno tal como diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno.

El agente de bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional puede ser un (met)acrilato que tiene al menos un grupo hidroxilo. Los ejemplos específicos del agente de bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-butilo y similares.

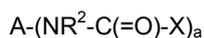
El agente de bloqueo de fenol contiene al menos un grupo hidroxilo fenólico, es decir, un grupo hidroxilo que está unido directamente a un átomo de carbono en un anillo aromático. El agente de bloqueo de fenol puede tener al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, pero preferiblemente contiene sólo un grupo hidroxilo fenólico. El agente de bloqueo de fenol puede contener otro sustituyente, y el sustituyente es preferiblemente uno que no puede reaccionar con un grupo isocianato en condiciones de reacción de ocupación de centros reactivos y es preferiblemente un grupo alqueno o un grupo alilo. Los ejemplos de otros sustituyentes incluyen un grupo alquilo tal como un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado y un grupo cicloalquilo; un grupo aromático (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido con alquilo, un grupo fenilo sustituido con alqueno); un grupo alquilo sustituido con arilo; y un grupo alquilo sustituido con fenol. Los ejemplos específicos del agente de bloqueo de fenol incluyen fenol, cresol, xilenol, clorofenol, etilfenol, alilfenol (particularmente o-alilfenol), resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbifenol, 2,2'-dialilbifenol A y similares. Se prefiere que el agente de bloqueo esté unido a un terminal de la cadena de polímero en el prepolímero de uretano de tal manera que el terminal al que se une el agente de bloqueo no tiene ningún grupo reactivo.

Los agentes de bloqueo anteriormente mencionados pueden usarse de manera individual, o pueden usarse en combinación dos o más de los mismos. El agente de refuerzo puede contener un residuo de un agente de reticulación, un residuo de un extendedor de cadena o ambos de los residuos. El agente de reticulación tiene preferiblemente un peso molecular de no más de 750, más preferiblemente de 50 a 500, y es un compuesto de polioliol o poliamina que tienen, cada uno, al menos tres grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos imino por molécula. El agente de reticulación puede conferir ramificación al agente de refuerzo, y por tanto es útil para aumentar la funcionalidad (es decir, el número de grupos isocianato ocupados por molécula) del agente de refuerzo.

El extendedor de cadena tiene preferiblemente un peso molecular de no más de 750, más preferiblemente de 50 a 500, y es un compuesto de polioliol o poliamina que tienen cada uno dos grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos imino por molécula. El extendedor de cadena es útil para aumentar el peso molecular del agente de refuerzo sin aumentar la funcionalidad del agente de refuerzo.

Los ejemplos específicos del agente de reticulación y del extendedor de cadena incluyen trimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sacarosa, sorbitol, pentaeritritol, etilendiamina, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, piperazina y aminoetilpiperazina. Además, también pueden mencionarse compuestos que tienen cada uno al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, tales como resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbifenol y 2,2'-dialilbifenol A, como ejemplos del agente de reticulación y el extendedor de cadena.

El agente de refuerzo se representa, por ejemplo, por la fórmula general (2):



(en la que "a" fragmentos de R² representan independientemente un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en la que "a" representa el número promedio de grupos isocianato ocupados por molécula y es preferiblemente de no menos de 1,1, más preferiblemente de 1,5 a 8, todavía más preferiblemente de 1,7 a 6, de manera particularmente preferible de 2 a 4; X representa un residuo producido retirando un átomo de hidrógeno activo a partir del agente de bloqueo; y A representa un residuo producido retirando un grupo isocianato terminal a partir de un prepolímero terminado en isocianato).

El peso molecular promedio en número del agente de refuerzo es preferiblemente de 2000 a 40000, más preferiblemente de 3000 a 30000, y de manera particularmente preferible de 4000 a 20000, basándose en el peso molecular de poliestireno, tal como se mide mediante GPC. La distribución de peso molecular (es decir, la razón del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número) del agente de refuerzo es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1,2 a 3, y de manera particularmente preferible de 1,5 a 2,5.

Cuando se usa el agente de refuerzo, la cantidad del agente de refuerzo que va a usarse es preferiblemente de 1 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 30 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 10 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si la cantidad es de menos de 1 parte en masa, con frecuencia el efecto de mejorar tenacidad, resistencia al impacto, adhesividad y similares es insuficiente. Si la cantidad es de más de 50 partes en masa, con frecuencia disminuye el módulo de elasticidad de un artículo curado producido a partir de la composición. Los agentes de refuerzo pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

<Resina curable por radicales>

En la presente invención, puede usarse una resina curable por radicales que tiene al menos dos dobles enlaces en la molécula según se requiera. Si es necesario, también puede añadirse un compuesto de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de menos de 300 y que tiene al menos un doble enlace en la molécula. El compuesto de bajo peso molecular puede mostrar una función de modulación de la viscosidad de la composición, las propiedades de un producto curado de la composición y la tasa de curado de la composición cuando se usa en combinación con la resina curable por radicales, y por tanto puede actuar como un denominado diluyente reactivo para la resina curable por radicales. Además, también puede añadirse un iniciador de polimerización por radicales a la composición de resina según la presente invención. Con respecto a esto, el iniciador de polimerización por radicales es preferiblemente uno de un tipo latente que puede activarse cuando se aumenta la temperatura (preferiblemente hasta de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C).

Los ejemplos de la resina curable por radicales incluyen una resina de poliéster insaturado, poliéster-(met)acrilato, epoxi-(met)acrilato, uretano-(met)acrilato, poliéter-(met)acrilato, acrilato-(met)acrilato y similares. Estas resinas curables por radicales pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más de las mismas en combinación. Los ejemplos específicos de la resina curable por radicales incluyen los compuestos descritos en un fascículo del documento WO 2014/115778. Los ejemplos específicos del compuesto de bajo peso molecular y el iniciador de polimerización por radicales incluyen los compuestos descritos en un fascículo del documento WO 2014/115778.

Cuando el iniciador de polimerización por radicales se activa a una temperatura diferente de la temperatura de curado para la resina epoxídica tal como se describe en un fascículo del documento WO 2010/019539, se vuelve posible curar parcialmente la composición de resina mediante la polimerización selectiva para la resina curable por radicales. Este curado parcial permite el aumento de la viscosidad de la composición tras la aplicación de la composición y la mejora de la resistencia al lavado de la composición. En una etapa de ducha de lavado con agua en una línea de producción para vehículos y similares, con frecuencia la composición de agente adhesivo que aún no se ha curado se disuelve parcialmente, se dispersa o se deforma por la presión del agua de ducha durante la etapa de ducha de lavado con agua afectando adversamente a la resistencia a la corrosión de una parte de una chapa de acero sobre la que se aplica la composición de agente adhesivo o provoca el deterioro de la rigidez de la chapa de acero. El término "resistencia al lavado" significa la resistencia a este problema. El curado parcial también permite conferir una función de fijar temporalmente (adherir temporalmente) sustratos entre sí hasta que se completa el curado de la composición. En este caso, se prefiere que el iniciador de radicales libres pueda activarse mediante calentamiento hasta de 80°C a 130°C, más preferiblemente de 100°C a 120°C.

<Monoepóxido>

En la presente invención, puede usarse un monoepóxido según se necesite. El monoepóxido puede funcionar como diluyente reactivo. Los ejemplos específicos del monoepóxido incluyen glicidil éteres alifáticos tales como butil glicidil éter, o glicidil éteres aromáticos tales como fenil glicidil éter y cresil glicidil éter, éteres compuestos por un grupo alquilo que tiene de 8 a 10 átomos de carbono y un grupo glicidilo, tales como 2-etilhexil glicidil éter, éteres compuestos por un grupo glicidilo y un grupo fenilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono que puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, tales como p-terc-butilfenil glicidil éter, éteres compuestos por un grupo alquilo que tiene de 12 a 14 átomos de carbono y un grupo glicidilo, tales como dodecil

glicidil éter; ésteres glicidílicos alifáticos tales como (met)acrilato de glicidilo y maleato de glicidilo; ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, tales como versatato de glicidilo, neodecanoato de glicidilo y laurato de glicidilo; y p-t-butilbenzoato de glicidilo.

5 Cuando se usa un monoepóxido, su cantidad que va a usarse es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 1 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxídica (A). Si es de menos de 0,1 partes en masa, el efecto de reducir la viscosidad puede no ser suficiente, y si es de más de 20 partes en masa, pueden deteriorarse propiedades físicas tales como propiedades de adhesión.

10 <Iniciador de fotopolimerización>

15 Cuando la composición de resina curable de la presente invención se somete a fotocurado, puede añadirse un iniciador de fotopolimerización a la misma. Los ejemplos de un iniciador de fotopolimerización de este tipo incluyen sales de sulfonio aromático con aniones tales como hexafluoroantimoniato, hexafluorofosfato, y tetrafenilborato, sales de onio tales como sales de yodonio aromático, e iniciadores de polimerización fotocatiónicos (generadores de fotoácidos) tales como sales de diazonio aromático y sales de metaloceno. Tales iniciadores de fotopolimerización pueden usarse de manera individual o pueden usarse dos o más del mismo en combinación.

20 <Otros componentes>

25 En la presente invención, pueden usarse otros componentes según sea necesario. Los ejemplos de tales otros componentes incluyen agentes de expansión tales como agentes de espumación química de tipo azo y microbalones térmicamente expansibles, pastas de fibra tales como pasta de aramida, agentes colorantes, tales como pigmentos y tintes, pigmentos extendedores, absorbedores de UV, antioxidantes, estabilizantes (agentes antigelificación), plastificantes, agentes de nivelación, agentes antiespumantes, agentes de acoplamiento de silano, agentes antiestáticos, retardantes de la llama, lubricantes, diluyentes, aditivos de bajo perfil, cargas orgánicas, resinas termoplásticas, desecantes y agentes dispersantes.

30 <Método para preparar una composición de resina curable>

35 La composición de resina curable de la presente invención es una composición que contiene partículas finas de polímero (B) en la composición de resina curable que contiene la resina epoxídica (A) como componente principal. La composición de resina curable es preferiblemente una composición en la que las partículas finas de polímero (B) se dispersan en el estado de partícula primaria.

40 Pueden usarse diversos métodos como método de obtención de una composición en la que las partículas finas de polímero (B) se dispersan en el estado de partículas primarias en la resina epoxídica (A). Por ejemplo, un método de este tipo incluye un método de poner partículas finas de polímero obtenidas en el estado de un látex acuoso, en contacto con la resina epoxídica (A) y después retirar componentes innecesarios tales como agua y similares, y un método de extraer una vez partículas finas de polímero con un disolvente orgánico y después mezclar el extracto con la resina epoxídica (A) para retirar el disolvente orgánico. Sin embargo, se prefiere usar el método descrito en la publicación internacional WO 2005/028546. Específicamente, un método de este tipo incluye una primera etapa de mezclar un látex acuoso que contiene partículas finas de polímero (B) (en particular, una mezcla de reacción tras la producción de las partículas finas de polímero mediante polimerización en emulsión) con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad del 5% en masa o más y del 40% en masa o menos en agua a 20°C y mezclar adicionalmente la mezcla con un exceso de agua para aglomerar las partículas finas de polímero; una segunda etapa de separar y recoger las partículas finas de polímero aglomeradas (B) a partir de la fase líquida y mezclar las partículas finas de polímero con un disolvente orgánico de nuevo para obtener una disolución de disolvente orgánico que contiene las partículas finas de polímero (B); y una tercera etapa de mezclar adicionalmente la disolución de disolvente orgánico con la resina epoxídica (A) y después eliminar por destilación el disolvente orgánico, y preferiblemente se usa este método para la preparación de la composición. La resina epoxídica (A) es preferiblemente un líquido a 23°C porque la tercera etapa se realiza fácilmente. El término "líquido a 23°C" significa que el punto de reblandecimiento es de 23°C o menos y significa que la resina epoxídica (A) tiene una fluidez a 23°C.

55 Mezclando adicionalmente la resina epoxídica (A), la carga inorgánica (C), el agente de curado epoxídico (D) y el acelerador del curado (E) y los demás componentes descritos anteriormente según se necesite con la composición obtenida mediante las etapas descritas anteriormente en la que las partículas finas de polímero (B) se dispersan en un estado de partícula primaria en la resina epoxídica (A), se obtiene una composición de resina curable de la presente invención en la que las partículas finas de polímero (B) se dispersan en un estado de partícula primaria.

60 Por otro lado, partículas finas de polímero en polvo (B) obtenidas mediante secado tras la coagulación mediante un método tal como precipitación por sales pueden volver a dispersarse en la resina epoxídica (A) usando un dispositivo de dispersión que tiene una fuerza de cizalladura mecánica, tal como un molino para pintura de tres rodillos, un molino de rodillos y una amasadora. En este caso, la resina epoxídica (A) y la partícula fina de polímero (B) hacen que la dispersión de la partícula fina de polímero (B) sea posible de manera eficiente al proporcionar una

65

5 fuerza de cizalladura mecánica a altas temperaturas. La temperatura a la que se realiza la dispersión es de preferiblemente 50 a 200°C, más preferiblemente de 70 a 170°C, incluso más preferiblemente de 80 a 150°C, y de manera particularmente preferible de 90 a 120°C. Si la temperatura es inferior a 50°C, la partícula fina de polímero (B) puede no dispersarse de manera suficiente, y si la temperatura es superior a 200°C, la resina epoxídica (A) y la partícula fina de polímero (B) pueden degradarse térmicamente.

10 La composición de resina curable de la presente invención puede usarse en forma de una composición de resina curable de tipo monocomponente que se sella y se almacena tras el mezclado de todos los componentes por adelantado, y se cura mediante calentamiento o irradiación luminosa tras la aplicación de la misma. También se permite preparar una composición de resina curable de dos componentes o de múltiples componentes compuesta por un líquido A que contiene la resina epoxídica (A) como componente principal, la partícula fina de polímero (B), y según se necesite, la carga inorgánica (C), y un líquido B preparado por separado que contiene el agente de curado epoxídico (D), el acelerador del curado (E), y según se necesite, la partícula fina de polímero (B) y/o la carga inorgánica (C), y mezclar el líquido A y el líquido B antes de su uso y después usar la mezcla. Dado que la composición curable de la presente invención resulta excelente en cuanto a la estabilidad en almacenamiento, es particularmente beneficiosa cuando se usa como composición de resina curable de tipo monocomponente.

20 Sólo se requiere que la partícula fina de polímero (B) y la carga inorgánica (C) estén contenidas en al menos uno del líquido A y el líquido B: por ejemplo, pueden estar contenidas sólo en el líquido A o sólo en el líquido B o pueden estar contenidas tanto en el líquido A como en el líquido B.

<Producto curado>

25 En la presente invención, se incluye un producto curado producido mediante curado de la composición de resina. En el caso de una composición de resina curable en la que partículas finas de polímero se dispersan en forma de partículas primarias, puede producirse fácilmente un producto curado en el que las partículas finas de polímero se dispersan de manera homogénea mediante curado de la composición de resina. En este caso, dado que las partículas finas de polímero casi no se hinchan y la viscosidad de la composición de resina es baja, puede producirse el producto curado con buena maquinabilidad.

30 <Método para la aplicación>

35 La composición de resina curable según la presente invención puede aplicarse mediante cualquier método. La composición de resina puede aplicarse a una temperatura tan baja como la temperatura ambiente, y también puede aplicarse mientras se calienta si es necesario. La composición de resina curable de la presente invención es particularmente útil para métodos de recubrimiento de la composición con calentamiento de la composición debido a la excelente estabilidad en almacenamiento.

40 La composición de resina curable según la presente invención puede extruirse en forma de tipo cordón, de tipo monofilamento o de tipo espiral sobre un sustrato usando un robot de aplicación, o puede aplicarse empleando un método de aplicación mecánica usando una pistola de calafateo o similar u otros medios de aplicación manual. Alternativamente, la composición puede aplicarse sobre un sustrato mediante un método de pulverización de chorro o un método de corriente. La composición de resina curable según la presente invención se aplica sobre uno o ambos de dos sustratos y los sustratos se ponen en contacto entre sí de tal manera que la composición se dispone entre los sustratos que van a unirse entre sí, y después se cura la composición de resina para unir los sustratos entre sí. La viscosidad de la composición de resina curable no está particularmente limitada, y la viscosidad de la composición de resina curable en el método de cordón extruido es preferiblemente de 150 a 600 Pa·s a 45°C, y la viscosidad de la composición de resina curable en el método de recubrimiento en espiral es preferiblemente de 100 Pa·s a 45°C, y la viscosidad de la composición de resina curable en el método para recubrir la composición a un alto volumen usando el dispositivo de flujo de alta velocidad es preferiblemente de 20 a 400 Pa·s a 45°C.

55 Cuando se pretende usar la composición de resina curable según la presente invención como adhesivo para vehículo, con el propósito de mejorar la "resistencia al lavado" anteriormente mencionada, resulta eficaz aumentar la viscosidad de la composición. Se prefiere la composición de resina según la presente invención porque la composición de resina tiene altas propiedades tixotrópicas y por tanto tiende a tener una alta viscosidad. La viscosidad de la composición altamente viscosa puede ajustarse hasta un valor al que la composición puede aplicarse mediante calentamiento.

60 Además, con el propósito de mejorar la "resistencia al lavado", se prefiere añadir a la composición un compuesto polimérico que tiene un punto de fusión cristalino aproximadamente a una temperatura a la que va a aplicarse la composición curable según la presente invención, tal como se describe en un fascículo del documento WO 2005/118734. La viscosidad de la composición es baja (fácil de aplicar) a una temperatura a la que va a aplicarse la composición, y es alta a una temperatura a la que va a llevarse a cabo la etapa de ducha de lavado con agua, y por tanto se mejora la "resistencia al lavado" de la composición. Los ejemplos del compuesto polimérico que tiene un punto de fusión cristalino aproximadamente a una temperatura a la que va a aplicarse la composición incluyen diversas resinas de poliéster incluyendo un poliéster-poliol cristalino o semicristalino.

65

Además, como otro método para mejorar la “resistencia al lavado” de la composición, puede mencionarse un método en el que la composición de resina se prepara en forma de una preparación de dos componentes, se usa un agente de curado capaz de curar a temperatura ambiente (por ejemplo, un agente de curado de amina que tiene un grupo amino o un grupo imino) en una pequeña cantidad como agente de curado, y también se usa en combinación un agente de curado latente que puede mostrar la actividad del mismo a una temperatura superior (por ejemplo, dicianodiamida), tal como se describe en un fascículo del documento WO 2006/093949. Cuando se usan al menos dos tipos de agentes de curado que tienen temperaturas de curado muy diferentes en combinación, el curado parcial de la composición avanza inmediatamente tras la aplicación de la composición, y la viscosidad de la composición se vuelve alta en un momento en el que se lleva a cabo la etapa de ducha de lavado con agua, mejorando así la “resistencia al lavado” de la composición.

<Sustrato que va a adherirse>

Cuando se pretende unir diversos tipos de sustratos entre sí usando la composición de resina según la presente invención, por ejemplo, pueden unirse materiales de madera, metales, materiales de plástico y materiales de vidrio. Se prefiere la unión de partes de automóviles entre sí, y se prefiere más la unión de carrocerías de automóviles entre sí y la unión de una carrocería de automóvil a otra parte de automóvil. Los ejemplos del sustrato incluyen materiales de acero incluyendo acero laminado en frío y acero recubierto con cinc por inmersión en caliente, materiales de aluminio incluyendo aluminio y aluminio recubierto, y diversos tipos de sustratos de plástico incluyendo un plástico de propósito general, plástico de ingeniería y un material compuesto tal como CFRP, GFRP y similares.

La composición de resina curable según la presente invención tiene una excelente tenacidad, y por tanto es adecuada para la unión de diferentes materiales de base que tienen diferentes coeficientes de expansión lineal unos con respecto a otros. La composición de resina curable según la presente invención también puede usarse para la unión de materiales constituyentes aeroespaciales entre sí, particularmente la unión de materiales constituyentes metálicos exteriores entre sí.

<Temperatura de curado>

La temperatura de curado para la composición de resina curable según la presente invención no está particularmente limitada. Cuando la composición de resina se usa como composición de resina monocomponente, la temperatura de curado es preferiblemente de 50°C a 250°C, más preferiblemente de 80°C a 220°C, todavía más preferiblemente de 100°C a 200°C, y de manera particularmente preferible de 130°C a 180°C. Cuando la composición de resina se usa como composición de resina de dos componentes, la temperatura de curado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0°C a 150°C, más preferiblemente de 10°C a 100°C, incluso más preferiblemente de 15°C a 80°C, y de manera particularmente preferible de 20°C a 60°C.

Cuando la composición de resina curable según la presente invención se usa como adhesivo para automóviles, se prefiere aplicar el adhesivo a un elemento de automóvil, después aplicar un material de recubrimiento sobre el elemento de automóvil, y después curar el adhesivo simultáneamente con la cocción/curado del material de recubrimiento, desde el punto de vista de acortar y simplificar el procedimiento.

<Aplicaciones de uso>

La composición de resina curable de la presente invención es preferiblemente una composición de resina curable monocomponente desde el punto de vista de la manipulación.

La composición de resina según la presente invención puede usarse de manera adecuada como adhesivo estructural para vehículo y estructuras aeroespaciales, adhesivo para estructuras de generación de energía eólica, pintura, material laminado usando fibra de vidrio, material para sustratos de cableado impreso, un material de resistencia a la soldadura, una película aislante entre capas, un material de acumulación, un adhesivo para FPC, un material eléctricamente aislante incluyendo un material de sellado para componentes electrónicos tales como semiconductores y LED, un material de soldadura de dado, un relleno inferior, un material de acondicionamiento de semiconductor para ACF, ACP, NCF, NCP y similares, un material de sellado tal como un material de sellado para dispositivos de visualización y dispositivos de iluminación incluyendo un panel de cristal líquido, un dispositivo de iluminación de OLED y un dispositivo de visualización de OLED. Particularmente, la composición de resina curable de la presente invención es útil para el adhesivo estructural para vehículo.

La presente solicitud reivindica los beneficios de prioridades de la solicitud de patente japonesa número 2013-223833 presentada el 29 de octubre de 2013 y la solicitud de patente japonesa número 2014-169859 presentada el 22 de agosto de 2014. El contenido completo de las memorias descriptivas de la solicitud de patente japonesa número 2013-223833 presentada el 29 de octubre de 2013 y la solicitud de patente japonesa número 2014-169859 presentada el 22 de agosto de 2014, se incorporan por el presente documento a modo de referencia.

Ejemplos

A continuación, se describirá la presente invención en detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los mismos, y la variación y la modificación de la presente invención sin apartarse del objetivo descrito anteriormente y a continuación, se incluyen todos en el alcance técnico de la presente invención. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, “parte(s)” y “%” significan “parte(s) en masa” y “% en masa”, respectivamente.

Método de evaluación

En primer lugar, a continuación se describirá el método de evaluación de la composición de resina curable producida por los ejemplos y ejemplos comparativos.

[1] Medición del diámetro de partícula promedio en volumen

Los diámetros de partícula promedio en volumen (Mv) de las partículas finas de polímero que se dispersan en el látex acuoso se determinaron usando un dispositivo Microtrac UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.). Se usó una disolución preparada diluyendo el látex acuoso con agua desionizada como muestra de medición. Se llevó a cabo la medición de tal manera que se introdujeron el índice de refracción del agua y el índice de refracción de cada uno de las partículas de caucho o un polímero de núcleo-cubierta, el tiempo de medición fue de 600 segundos, y la concentración de la muestra se ajustó de modo que el nivel de señal se encontraba dentro del intervalo de desde 0,6 hasta 0,8.

[2] Medición de la viscosidad

La viscosidad de la composición de resina curable se midió usando un viscosímetro digital modelo DV-II+Pro (un producto de Brookfield Engineering Laboratories, Inc.). Se usó un husillo CPE-52, y se midió la viscosidad a una temperatura de medición de 23°C.

1. Formación de la capa de núcleo

Ejemplo de producción 1-1; preparación de látex de caucho de polibutadieno (R-1)

En un reactor de polimerización resistente a la presión de 100 l, se cargaron 200 partes en masa de agua desionizada, 0,03 partes en masa de fosfato de tripotasio, 0,25 partes en masa de dihidrogenofosfato de potasio, 0,002 partes en masa de etilendiaminatetraacetato de disodio (EDTA), 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidratado (FE) y 1,5 partes en masa de dodecibencenosulfonato de sodio (SDS), y se agitó mientras se realizaba una purga con nitrógeno suficiente para retirar el oxígeno. Después, se alimentaron 100 partes en masa de butadieno (BD) al sistema, y se calentó la mezcla hasta 45°C. A esto se le añadieron 0,015 partes en masa de hidroperóxido de parametano (PHP) y posteriormente 0,04 partes en masa de sulfoxilato de formaldehído de sodio (SFS) para iniciar la polimerización. Adicionalmente, se cargaron 0,01 partes en masa de PHP, 0,0015 partes en masa de EDTA, y 0,001 partes en masa de FE al tiempo de 4 horas desde el comienzo de la polimerización. Al tiempo de 10 horas desde el comienzo de la polimerización, se eliminaron los monómeros restantes por destilación y se retiraron a presión reducida para detener la polimerización, de modo que se obtuvo un látex (R-1) que contenía partículas de caucho de polibutadieno. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno contenidas en el látex resultante fue de 0,10 μm .

Ejemplo de producción 1-2; preparación de látex de caucho de polibutadieno (R-2)

En un reactor de polimerización resistente a la presión de 100 l, se cargaron 21 partes en masa del látex de caucho de polibutadieno (R-1) (que contenía 7 partes en masa de caucho de polibutadieno) preparado en el ejemplo de producción 1-1, 185 partes en masa de agua desionizada, 0,03 partes en masa de fosfato de tripotasio, 0,002 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidratado, y se agitó mientras se realizaba una purga con nitrógeno suficiente para retirar el oxígeno. Después, se alimentaron 93 partes en masa de butadieno (BD) al sistema, y se calentó la mezcla hasta 45°C. A esto se le añadieron 0,02 partes en masa de PHP y posteriormente 0,10 partes en masa de SFS para iniciar la polimerización. Adicionalmente, se cargaron 0,025 partes en masa de PHP, 0,0006 partes en masa de EDTA, y 0,003 partes en masa de FE al tiempo de cada 3 horas desde el comienzo de la polimerización hasta 24 horas. Al tiempo de 30 horas desde el comienzo de la polimerización, se eliminaron los monómeros restantes por destilación y se retiraron a presión reducida para detener la polimerización, de modo que se obtuvo un látex (R-2) que contenía partículas de caucho de polibutadieno como componente principal. El diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno contenidas en el látex resultante fue de 0,20 μm .

Ejemplo de producción 1-3; preparación de látex de caucho de poliorganosiloxano (R-3)

Se agitó una mezcla de 200 partes en masa de agua desionizada, 1,0 parte en masa de SDS, 1,0 parte en masa de

ácido dodecibencenosulfónico, 97,5 partes en masa de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo que tenía un peso molecular promedio de 2000 y 2,5 partes en masa de α -metacriloxipropilmetildimetoxisilano con un mezclador homogeneizador a 10000 rpm durante 5 minutos, y se dejó pasar el producto resultante a través de un homogeneizador a alta presión tres veces a una presión de 500 bar para preparar una emulsión de siloxano. Se cargó rápidamente la emulsión en una masa en un reactor de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de nitrógeno y un aparato para añadir materias primas auxiliares incluyendo monómeros y un agente emulsionante. Se inició la reacción a 30°C mientras se agitaba el sistema. Tras 6 horas, se enfrió el sistema hasta 23°C y después se dejó durante 20 horas, y se ajustó el valor de pH del sistema a 6,8 con hidrogenocarbonato de sodio, y se terminó la polimerización, produciendo así un látex (R-3) que contenía partículas de caucho de poliorganosiloxano. Las partículas de caucho de poliorganosiloxano contenidas en el látex tenían un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,28 μm .

Ejemplo de producción 1-4; preparación de látex de caucho acrílico (R-4)

En un reactor de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de nitrógeno y un aparato para añadir monómeros y un agente emulsionante se cargaron 180 partes en masa de agua desionizada, 0,002 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de Fe, 0,04 partes en masa de SFS y 0,5 partes en masa de SDS. Posteriormente, se calentó el sistema hasta 45°C mientras se agitaba en una corriente de gas nitrógeno. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla de 98 partes en masa de acrilato de n-butilo (BA), 2 partes en masa de metacrilato de alilo (ALMA) y 0,02 partes en masa de hidroperóxido de cumeno (CHP) al sistema a lo largo de 3 horas. Simultáneamente con la adición de la mezcla de monómeros, también se añadió de manera continua a lo largo de 3 horas una disolución acuosa de SDS al 5% en masa preparada usando 1 parte en masa de SDS. Se continuó la agitación del sistema durante 1 hora tras completarse la adición de la mezcla de monómeros para completar la polimerización, produciendo así un látex (R-4) que contenía partículas de caucho acrílico. Las partículas de caucho acrílico contenidas en el látex tenían un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,09 μm .

2. Preparación de partículas finas de polímero (formación de capa de cubierta)

Ejemplo de producción 2-1; preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-1)

En un recipiente de vidrio de 3 l, se cargaron 1575 partes en masa del látex (R-1) obtenido en el ejemplo de producción 1-1 (correspondientes a 510 partes en masa de partículas de caucho de polibutadieno) y 315 partes en masa de agua desionizada, y se agitó a 60°C mientras se realizaba purga con nitrógeno. Después de añadir 0,024 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de FE, y 1,2 partes en masa de SFS, se realizó la polimerización por injerto añadiendo una mezcla de un monómero de injerto (30 partes en masa de estireno (ST), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA)) y 0,3 partes en masa de hidroperóxido de cumeno (CHP) de manera continua a lo largo de 2 horas. Tras completarse la adición, se agitó adicionalmente la mezcla durante 2 horas para completar la reacción y se obtuvo un látex (L-1) de un polímero de núcleo-cubierta (B-1). El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex resultante fue de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-2: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-2)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 2-1, excepto porque se usaron 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 10 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 30 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) en lugar de 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA). De esta manera, se produjo látex acuoso (L-2) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-2). El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-3: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-3)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 2-1, excepto porque se usaron 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 20 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 20 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) en lugar de 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA). De esta manera, se produjo látex acuoso (L-3) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-3). El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-4: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-4)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 2-1, excepto porque se usaron 30 partes

5 en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 40 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 0 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) en lugar de 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA). De esta manera, se produjo látex acuoso (L-4) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-4). El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-5: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-5)

10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 2-1, excepto porque se usaron 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 0 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 40 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) en lugar de 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA). De esta manera, se produjo látex acuoso (L-5) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-5). El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-6: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-6)

20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 2-1, excepto porque se usaron 3 partes en masa de estireno (St), 12 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 75 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA) en lugar de 30 partes en masa de estireno (St), 20 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 35 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA). De esta manera, se produjo látex acuoso (L-6) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-6). El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

Ejemplo de producción 2-7: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-7)

30 En un recipiente de vidrio de 3 l, se cargaron 1575 partes en masa del látex (R-2) obtenido en el ejemplo de producción 1-2 (correspondientes a 510 partes en masa de partículas de caucho de polibutadieno) y 315 partes en masa de agua desionizada, y se agitó a 60°C mientras se realizaba purga con nitrógeno. Después de que se añadieron 0,024 partes en masa de EDTA, 0,006 partes en masa de FE, y 1,2 partes en masa de SFS, se realizó la polimerización por injerto añadiendo una mezcla de un monómero de injerto (42 partes en masa de estireno (ST), 15 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 6 partes en masa de metacrilato de glicidilo (GMA), y 27 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA)) y 0,3 partes en masa de hidroperóxido de cumeno (CHP) de manera continua a lo largo de 2 horas. Tras completarse la adición, se agitó adicionalmente la mezcla durante 2 horas para completar la reacción y se obtuvo un látex (L-7) de un polímero de núcleo-cubierta (B-7). El diámetro de partícula promedio en volumen del polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex resultante fue de 0,21 μm .

40 Ejemplo de producción 2-8: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-8)

45 En un reactor de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de nitrógeno y un aparato para añadir monómeros se cargaron 250 partes en masa del látex de caucho de poliorganosiloxano (R-3) producido en el ejemplo de producción 1-3 (que contenía 83 partes en masa de partículas de caucho de poliorganosiloxano) y 65 partes en masa de agua desionizada. Se agitó el sistema a 60°C mientras se purgaba con nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 0,004 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en masa de SFS, después se añadieron adicionalmente 2 partes en masa de isocianurato de trialilo (TAIC) y 0,07 partes en masa de CHP, y se agitó el producto resultante durante 60 minutos. Posteriormente, se añadió de manera continua una mezcla de 7 partes en masa de estireno (ST), 4 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 1 parte en masa de metacrilato de glicidilo (GMA) y 5 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), y 0,05 partes en masa de CHP a lo largo de 110 minutos. Tras completarse la adición, se añadieron 0,065 partes en masa de CHP, y se continuó adicionalmente la agitación durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo así un látex acuoso (L-8) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-8). La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes de monómero fue de no menos del 99%.

55 El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,30 μm .

Ejemplo de producción 2-9: preparación de látex de polímero de núcleo-cubierta (L-9)

60 En un reactor de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de nitrógeno y un aparato para añadir monómeros se cargaron 250 partes en masa del látex de caucho acrílico (R-4) producido en el ejemplo de producción 1-4 (que contenía 83 partes en masa de partículas de caucho acrílico), y 65 partes en masa de agua desionizada. Se agitó el sistema a 60°C mientras se purgaba con nitrógeno. Al sistema se le añadieron 0,004 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en masa de SFS. Posteriormente, se añadió de manera continua una mezcla de 7 partes en masa de estireno (ST),

4 partes en masa de acrilonitrilo (AN), 1 parte en masa de metacrilato de glicidilo (GMA) y 5 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), y 0,08 partes en masa de CHP a lo largo de 110 minutos. Tras completarse la adición, se añadieron 0,04 partes en masa de CHP, y se continuó adicionalmente la agitación durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de ese modo un látex acuoso (L-9) que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-9). La tasa de conversión de polimerización de los componentes de monómero fue de no menos del 99%. El polímero de núcleo-cubierta contenido en el látex acuoso tenía un diámetro de partícula promedio en volumen de 0,11 μm .

3. Preparación de dispersión (M) en la que partículas finas de polímero (B) se dispersan en resina curable

Ejemplos de producción 3-1 a 3-9; preparación de dispersiones (M-1 a M-9)

En un depósito con agitación de 1 l mantenido a 25°C, se cargaron 132 g de metil etil cetona (MEK), y después también se cargaron con agitación 132 g (correspondientes a 40 g de partículas finas de polímero) del látex acuoso (L-1 a L-9) del polímero de núcleo-cubierta (B-1 a B-9) obtenido en los ejemplos de producción 2-1 a 2-9 descritos anteriormente. Tras mezclar de manera uniforme, se añadieron 200 g de agua a una tasa de alimentación de 80 g/min. Inmediatamente tras completarse la adición, se detuvo la agitación y por tanto se obtuvo una suspensión espesa compuesta por agregados flotantes y una fase acuosa que contenía un disolvente orgánico. Posteriormente, se descargaron 360 g de la fase acuosa a través de un orificio de descarga a una porción inferior del depósito mientras que se dejaron los agregados que contenían algo de fase acuosa. A los agregados resultantes se les añadieron 90 g de MEK y se mezclaron de manera uniforme para obtener una dispersión en la que un polímero de núcleo-cubierta se dispersó de manera uniforme. Con esta dispersión se mezclaron 80 g de una resina epoxídica (A-1: producida por Mitsubishi Chemical Corporation, JER 828EL: resina epoxídica de tipo bisfenol A líquida) como resina epoxídica (A). Se retiró MEK de la mezcla usando un evaporador rotatorio. Por tanto, se obtuvo una dispersión (M-1 a M-9) en la que se dispersaron partículas finas de polímero en una resina epoxídica.

(Ejemplos 1 a 7, ejemplos comparativos 1 a 8)

Según la formulación facilitada en la tabla 1, se pesaron una resina epoxídica (A-1) ("JER 828EL" producida por Mitsubishi Chemical Corporation: resina epoxídica de tipo bisfenol A líquida) como resina epoxídica (A), una dispersión (M-1 a M-7) obtenida en los ejemplos de producción 3-1 a 3-7 descritos anteriormente, cargas inorgánicas, un diluyente reactivo, un agente de curado epoxídico como componente (D), y un acelerador del curado como componente (E) y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente.

<Tixotropía y estabilidad en almacenamiento>

Se midió la viscosidad de la composición de resina curable a tasas de cizalladura de 2 s^{-1} y 10 s^{-1} antes y después de almacenarla durante 14 días a 40°C. Se evaluó la tixotropía a partir de la "la viscosidad a 2 s^{-1} antes del almacenamiento/la viscosidad a 10 s^{-1} antes del almacenamiento". Cuanto mayor es este valor, mejor es la tixotropía. Como estabilidad en almacenamiento, se midió un valor de "la viscosidad a 2 s^{-1} tras el almacenamiento tomándose la viscosidad a 2 s^{-1} antes del almacenamiento como 100". Cuanto mayor es este valor, peor es la estabilidad en almacenamiento. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 1.

<Resistencia de la adhesión al desprendimiento T>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC que tenían dimensiones de 25 mm x 200 mm x 0,5 mm, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 125°C durante 2 horas, y después se midió la resistencia de la adhesión al desprendimiento T según la norma JIS K6854. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 1.

<Resistencia dinámica a la escisión (adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento)>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23°C según la norma ISO 11343. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 1.

Adicionalmente, se usaron los siguientes componentes como cada uno de los agentes de combinación facilitados en la tabla 1.

<Carga inorgánica>

<<Sílice pirogénica (C)>>

Aerosil R202 (producido por Evonik Industries AG, sílice pirogénica tratada en superficie con polidimetilsiloxano, diámetro de partícula promedio: 14 nm, área de superficie específica: 100 m^2/g),

ES 2 748 241 T3

HDK H18 (producido por Wacker Chemie AG, sílice pirogénica tratada en superficie con polidimetilsiloxano, área de superficie específica: 120 m²/g),

5 Aerosil R972 (producido por Evonik Industries AG, sílice pirogénica tratada en superficie con dimetildiclorosilano, diámetro de partícula promedio: 16 nm, área de superficie específica: 110 m²/g),

Aerosil 130 (producido por Evonik Industries AG, sílice pirogénica sin tratar, diámetro de partícula promedio: 16 nm, área de superficie específica: 130 m²/g),

10 <<Sílice cristalina>>

CRYSTALITE 5X (producido por Tatsumori Ltd., diámetro de partícula promedio: 1 μm)

15 <<Sílice fundida>>

FUSELEX E1 (producido por Tatsumori Ltd., diámetro de partícula promedio: 11 μm)

20 <<Carbonato de calcio coloidal>>

HAKUENKA CCR (producido por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd., carbonato de calcio coloidal tratado en superficie con un ácido graso saturado, diámetro de partícula promedio: 80 nm)

25 <<Carbonato de calcio triturado>>

WHITON SB Red (producido por Shiraishi Calcio Kaisha, Ltd., carbonato de calcio triturado sin tratar, diámetro de partícula promedio: 1,8 μm)

30 <<Óxido de calcio (F)>>

CML#31 (producido por Ohmi Chemical Industry Co., Ltd., óxido de calcio tratado en superficie con un ácido graso)

<<Negro de carbono>>

35 MONARCH 280 (producido por Cabot Corporation)

<Diluyente reactivo>

Cardula E10P (producido por Momentive Specialty Chemicals Inc., versatato de glicidilo)

40 <Acelerador del curado (E)>

El acelerador del curado (E-1) en la tabla 1 se preparó mediante el siguiente método.

45 Se disolvió Maruka Lyncur M Grade S-2 (producido por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., poliparavinitilfenol) en una cantidad de 600 g en 1050 ml de metanol, y se añadieron 660 g de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y se agitó bien durante 30 minutos. Después, se usó un material obtenido triturando con un mortero un sólido obtenido mediante eliminación por destilación de metanol en la mezcla con una bomba de vacío como acelerador del curado (E-1).

50

[Tabla 1, los ejemplos no son según la invención]

Composición (parte(s) en masa o % en masa)		Ejemplo							Ejemplo comparativo							
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
Resina epoxídica (A)	Resina epoxídica de bisfenol A-1 (JER828EL)	40 partes	100 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes					
	Resina epoxídica modificada con caucho															
	Resina epoxídica modificada con caucho															
Dispersión de partícula fina de polímero (M)	Resina epoxídica modificada con uretano															
	Clase de dispersión (M) (cantidad combinada)	M-1 (90 partes)	M-2 (90 partes)	M-2 (90 partes)	M-1 (90 partes)	M-1 (90 partes)	M-6 (90 partes)	M-7 (90 partes)	M-3 (90 partes)	M-4 (90 partes)	M-5 (90 partes)	M-1 (90 partes)	M-1 (90 partes)	M-1 (90 partes)	M-1 (90 partes)	
	Cantidad de partícula fina de polímero (B)	30 partes	30 partes	30 partes	30 partes	30 partes	30 partes	30 partes								
Cantidad de grupo epoxi de partícula fina de polímero (mmol/g)	Cantidad de resina epoxídica A-1	60 partes	60 partes	60 partes	60 partes	60 partes	60 partes	60 partes	60 partes							
	Aerosil R202	0,06 partes	0,12 partes	0,12 partes	0,06 partes	0,06 partes	0,14 partes	0,07 partes	0,23 partes	0,47 partes	0 partes	0,06 partes	0,06 partes	0,06 partes	0,06 partes	
	HDK H18	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes								
Silíce pirogénica (C)	Aerosil R972				3 partes											
	Aerosil 130					3 partes										
	TS-720															
Silíce cristalina	CRYSTALITE 5X												3 partes			

La tabla 1 muestra que las composiciones de resina curable que contienen los componentes (A), (B) y (C) de la presente invención tienen alta tixotropía, buena estabilidad en almacenamiento (pequeño cambio de viscosidad), y excelente adhesión con resistencia al desprendimiento y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento.

5 La partícula fina de polímero (B) de la presente invención significa partículas finas de polímero que satisfacen un contenido recomendado de grupos epoxi.

(Ejemplos 8 a 9, ejemplos comparativos 9 a 14)

10 Según la formulación facilitada en la tabla 2, se pesaron una resina epoxídica (A-1) como componente (A), una dispersión (M-1 a M-5, M-8 y M-9) obtenida en los ejemplos de producción 3-1 a 3-5, 3-8 y 3-9 anteriormente descritos, cargas inorgánicas, un diluyente reactivo, un agente de curado epoxídico como componente (D), y un acelerador del curado como componente (E) y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente.

15 En la tabla 2, se usó Ancamine 2014FG (producido por Air Products and Chemicals, Inc., amina modificada) como acelerador del curado.

<Estabilidad en almacenamiento>

20 Se midió la viscosidad de la composición de resina curable a una velocidad de cizalladura de 2 s^{-1} antes y después de almacenarla durante 14 días a 40°C . Como estabilidad en almacenamiento, se midió un valor de "la viscosidad a 2 s^{-1} tras el almacenamiento tomándose la viscosidad a 2 s^{-1} antes del almacenamiento como 100". Cuanto mayor es este valor, peor es la estabilidad en almacenamiento. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 2.

25 <Resistencia de la adhesión al desprendimiento T>

30 Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC que tenían dimensiones de 25 mm x 200 mm x 0,5 mm, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia de la adhesión al desprendimiento T a 23°C según la norma JIS K6854. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 2.

<Resistencia dinámica a la escisión (adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento)>

35 Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23°C según la norma ISO 11343. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 2.

40

[Tabla 2, los ejemplos no son según la invención]

Composición (parte(s) en masa o % en masa)	Ejemplo 8		Ejemplo 9		Ejemplo 10		Ejemplo 11		Ejemplo 12		Ejemplo 13		Ejemplo 14			
	Resina epoxidica (A)	Resina epoxidica de bisfenol A	Resina epoxidica de bisfenol A	A-1 (JER828EL)	Resina epoxidica modificada con caucho	EPON58005	Resina epoxidica modificada con caucho	EPON58006	Resina epoxidica modificada con caucho	EPU-73B	Clase de dispersion (M) (cantidad combinada)	Cantidad de partucula fina de polimero (B)	Cantidad de resina epoxidica A-1	Clase de dispersion (M) (cantidad combinada)	Cantidad de partucula fina de polimero (B)	Cantidad de resina epoxidica A-1
Resina epoxidica (A)			40 partes	40 partes	40 partes	100 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	40 partes
Dispersión de partucula fina de polimero (M)			M-1 (90 partes)	M-2 (90 partes)	M-3 (90 partes)	M-4 (90 partes)	M-5 (90 partes)	M-6 (90 partes)	M-7 (90 partes)	M-8 (90 partes)	M-9 (90 partes)	M-10 (90 partes)	M-11 (90 partes)	M-12 (90 partes)	M-13 (90 partes)	M-14 (90 partes)
Cantidad de grupo epoxi de partucula fina de polimero (mmol/g)			0,06	0,12	0,23	0,47	0	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Silice pirogenica (C)			3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes	3 partes
Silice cristalina																
Silice fundida																
Carbonato de calcio coloidal																
Carbonato de calcio triturado																
Oxido de calcio (F)			5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes

Negro de carbono	MONARCH 280	0,3 partes										
Diluyente reactivo	Cardura E10P	10 partes										
Agente de curado epoxídico (D)	dicianamida	7 partes										
Acelerador del curado (E)	E-1											
	Ancamine 2014FG Dyhard UR300	1 parte										
Cantidad de (B) con respecto a 100 partes de (A)		30 partes	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cantidad de (C) con respecto a 100 partes de (A)		3 partes										
Cantidad de (D) con respecto a 100 partes de (A)		7 partes										
Cantidad de (E) con respecto a 100 partes de (A)		1 parte										
Cantidad de (F) con respecto a 100 partes de (A)		5 partes										
Estabilidad en almacenamiento		111	108	104	122	125	115	109	130			
Resistencia de adhesivo al desprendimiento T (N/25 mm)		170	155	8	141	139	166	154	151			
Resistencia dinámica a la escisión (kN/m)		23	24	0	21	16	18	3	1			

La tabla 2 muestra que las composiciones de resina curable que contienen los componentes (A), (B) y (C) de la presente invención tienen buena estabilidad en almacenamiento (pequeño cambio de viscosidad) y excelente adhesión con resistencia al desprendimiento, y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento.

5 (Ejemplos 10 a 17, ejemplos comparativos 15 a 18)

Según la formulación mostrada en la tabla 3, se pesaron los componentes y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente.

10 <Tixotropía y estabilidad en almacenamiento>

15 Se midió la viscosidad de la composición de resina curable a tasas de cizalladura de 1 s^{-1} , 2 s^{-1} y 10 s^{-1} antes y después de almacenarla durante 7 días a 60°C . Se evaluó la tixotropía a partir de “la viscosidad a 2 s^{-1} antes del almacenamiento/la viscosidad a 10 s^{-1} antes del almacenamiento”. Cuanto mayor es este valor, mejor es la tixotropía. Como estabilidad en almacenamiento, se midió un valor de “la viscosidad a 1 s^{-1} tras el almacenamiento tomando la viscosidad a 1 s^{-1} antes del almacenamiento como 100”. Cuanto mayor es este valor, peor es la estabilidad en almacenamiento. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 3.

20 Adicionalmente, se usaron los siguientes componentes como agentes de combinación distintos de los agentes anteriormente descritos.

<Resina epoxídica (A)>

25 Resina EPON 58005 (producida por Momentive Specialty Chemicals Inc., resina epoxídica modificada con caucho, concentración de elastómero: el 40% en masa, concentración de resina epoxídica de tipo bisfenol A: el 60% en masa, peso de equivalente epoxídico: de 325 a 375)

30 Resina EPON 58006 (producida por Momentive Specialty Chemicals Inc., resina epoxídica modificada con caucho, concentración de elastómero: el 40% en masa, concentración de resina epoxídica de tipo bisfenol A: el 60% en masa, peso de equivalente epoxídico: de 330 a 360)

La tabla 3 muestra que las composiciones de resina curable que contienen una resina epoxídica de tipo bisfenol A y una resina epoxídica modificada con caucho como componente (A) de la presente invención y que también contienen la partícula fina de polímero (B) de la presente invención tienen alta tixotropía y buena estabilidad en almacenamiento (pequeño cambio de viscosidad). La resina epoxídica de tipo bisfenol A del componente (A) de los ejemplos 10 a 17 incluye tanto el componente contenido en la dispersión (M) de partículas finas de polímero como el componente añadido como resina epoxídica.

(Ejemplos 18 a 20, ejemplo 20, ejemplos comparativos 19 a 22)

Según la formulación mostrada en la tabla 4, se pesaron los componentes y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente. Se midieron la resistencia de la adhesión al desprendimiento T y la resistencia dinámica a la escisión usando cada una de las composiciones de resina curable de la tabla 4. Los resultados se muestran en la tabla 4.

<Resistencia de la adhesión al desprendimiento T>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC que tenían dimensiones de 25 mm x 200 mm x 0,5 mm y se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia de la adhesión al desprendimiento T a 23°C según la norma JIS K6854. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 4. Se observó la muestra tras haberse medido la resistencia de la adhesión al desprendimiento T y se evaluó la parte fracturada para determinar si se rompió en la superficie de contacto entre una placa de acero de SPCC y una resina curada (fallo en superficie de contacto) o se rompió en la resina curada (fallo de agregación). Cuando se observó totalmente fallo en superficie de contacto, esto se expresó por "fallo en superficie de contacto" en la tabla 4. Cuando se observaron en combinación tanto fallo en superficie de contacto como fallo de agregación, esto se expresó por "fallo de agregación parcial" en la tabla 4.

<Resistencia dinámica a la escisión (adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento)>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23°C según la norma ISO 11343. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 4.

Adicionalmente, se usaron los siguientes componentes como agentes de combinación distintos de los agentes anteriormente descritos.

<Carga inorgánica>

<<Sílice pirogénica>>

CAB-O-SIL TS-720 (producido por Cabot Corporation, sílice pirogénica tratada en superficie con polidimetilsiloxano)

<<Óxido de calcio (F)>>

CML#35 (producido por Ohmi Chemical Industry Co., Ltd., óxido de calcio no tratado en superficie)

<Acelerador del curado (E)>

Dyhard UR300 (producido por AlzChem AG, 1,1-dimetil-3-fenilurea)

[Tabla 4]

Composición (parte(s) en masa o % en masa)		Ejemplo					Ejemplo comparativo				
		18	19	20	19	20	19	20	21	22	
Resina epoxídica (A)	Resina epoxídica de bisfenol A	A-1 (JER828EL)	47,5 partes	47,5 partes	47,5 partes	40 partes	47,5 partes	47,5 partes	47,5 partes	47,5 partes	
	Resina epoxídica modificada con caucho	EPON58005	37,5 partes	37,5 partes	37,5 partes		37,5 partes	37,5 partes	37,5 partes	37,5 partes	
Dispersión de partícula fina de polímero (M)	Resina epoxídica modificada con caucho	EPON58006									
	Resina epoxídica modificada con uretano	EPU-73B									
Cantidad de grupo epoxi (mmol/g)	Clase de dispersión (M) (cantidad combinada)		M-2 (45 partes)	M-2 (45 partes)	M-2 (45 partes)	M-2 (90 partes)	M-3 (45 partes)	M-4 (45 partes)	M-5 (45 partes)		
	Cantidad de partícula fina de polímero (B)		15 partes	15 partes	15 partes	30 partes	15 partes	15 partes	15 partes		
Silice pirogénica (C)	Cantidad de resina epoxídica A-1		30 partes	30 partes	30 partes	60 partes	30 partes	30 partes	30 partes		
	Aerosil R202		0,12	0,12	0,12	0,12	0,23	0,47	0		
	HDK H18										
	Aerosil R972										
	Aerosil 130										
Carbonato de calcio triturado	WHITON SB		15 partes	15 partes	15 partes						
	Óxido de calcio (F)		5 partes	5 partes	5 partes						
Negro de carbono	MONARCH 280		0,3 partes	0,3 partes	0,3 partes						
	Diluyente reactivo	Cardura E10P	10 partes	10 partes	10 partes						
Agente de curado epoxídico (D)	Dicianamida		7 partes	7 partes	7 partes						
	E-1										
Acelerador del curado (E)	Ancamine 2014FG		1 parte	1 parte	1 parte						
	Dyhard UR300		13 partes	13 partes	13 partes	30 partes	-	-	-		
Cantidad de (B) con respecto a 100 partes de (A)		-	-	2,6 partes	-	-	-	-	-		
Cantidad de (C) con respecto a 100 partes de (A)		6,1 partes	6,1 partes	6,1 partes	7,0 partes	6,1 partes	6,1 partes	6,1 partes	6,1 partes		
Cantidad de (D) con respecto a 100 partes de (A)		0,9 partes	0,9 partes	0,9 partes	1,0 parte	0,9 partes	0,9 partes	0,9 partes	0,9 partes		
Cantidad de (E) con respecto a 100 partes de (A)		4,3 partes	4,3 partes	4,3 partes	5,0 partes	4,3 partes	4,3 partes	4,3 partes	4,3 partes		

Resistencia de adhesivo al desprendimiento T (N/25 mm)	206	236	240	184	231	227	273
Estado de rotura de muestras tras ensayo de adhesivo de resistencia al desprendimiento T	fallo de agregación parcial	fallo de agregación parcial	fallo de agregación parcial	fallo en superficie de contacto	fallo de agregación parcial	fallo de agregación parcial	fallo de agregación parcial
Resistencia dinámica a la escisión (kN/m)	28	30	30	32	26	25	17

5 La tabla 4 muestra que las composiciones de resina curable que contienen una resina epoxídica de tipo bisfenol A y una resina epoxídica modificada con caucho como componente (A) de la presente invención y que también contienen la partícula fina de polímero (B) de la presente invención tienen una excelente adhesión con resistencia al desprendimiento y adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento. La resina epoxídica de tipo bisfenol A del componente (A) de los ejemplos 18 a 20 incluye tanto el componente contenido en la dispersión (M) de partículas finas de polímero como el componente añadido como resina epoxídica (A).

10 (Ejemplos 21 a 22, ejemplos comparativos 23 a 26)

Según la formulación mostrada en la tabla 5, se pesaron los componentes y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente.

15 <Tixotropía y estabilidad en almacenamiento>

Se midió la viscosidad de la composición de resina curable a tasas de cizalladura de 1 s^{-1} , 2 s^{-1} y 5 s^{-1} antes y después de almacenarla durante 7 días a 60°C . Se evaluó la tixotropía a partir de “la viscosidad a 1 s^{-1} antes del almacenamiento/la viscosidad a 5 s^{-1} antes del almacenamiento”. Cuanto mayor es este valor, mejor es la tixotropía. Como estabilidad en almacenamiento, se midió un valor de “la viscosidad a 2 s^{-1} tras el almacenamiento tomando la viscosidad a 2 s^{-1} antes del almacenamiento como 100”. Cuanto mayor es este valor, peor es la estabilidad en almacenamiento. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 5.

Adicionalmente, se usaron los siguientes componentes como agentes de combinación distintos de los agentes anteriormente descritos.

25 <Resina epoxídica (A)>

RESINA ADEKA EPU-73B (producida por ADEKA CORPORATION, resina epoxídica modificada con uretano, concentración de elastómero: del 30 al 40% en masa, concentración de resina epoxídica de tipo bisfenol A: del 60 al 70% en masa, peso de equivalente epoxídico: 245)

30

[Tabla 5]

Composición (parte(s) en masa o % en masa)		Ejemplo		Ejemplo comparativo			
		21	22	23	24	25	26
Resina epoxídica (A)	Resina epoxídica de bisfenol A A-1 (JER828EL)			25 partes			
	Resina epoxídica modificada con caucho EPON58005						
	Resina epoxídica modificada con caucho EPON58006						
	Resina epoxídica modificada con uretano EPU-73B	25 partes	25 partes		25 partes	25 partes	25 partes
	Clase de dispersión (M) (cantidad combinada)	M-1 (60 partes)	M-2 (60 partes)	M-1 (60 partes)		M-4 (60 partes)	M-5 (60 partes)
Cantidad de partícula fina de polímero (B)		20 partes	20 partes	20 partes		20 partes	20 partes
		40 partes	40 partes	40 partes		40 partes	40 partes
Cantidad de grupo epoxi de partícula fina de polímero (mmol/g)	A-1	0,06	0,12	0,06		0,47	0
Cantidad de (B) con respecto a 100 partes de (A)		31 partes	31 partes	31 partes	-	-	-
Estabilidad en almacenamiento	Tixotropía	1,2	1,2	1,1	1,0	1,2	1,2
		121	121	110	102	128	129

5 La tabla 5 muestra que las composiciones de resina curable que contienen una resina epoxídica de bisfenol A y una resina epoxídica modificada con uretano como componente (A) de la presente invención y que también contienen la partícula fina de polímero (B) de la presente invención tienen alta tixotropía y buena estabilidad en almacenamiento (pequeño cambio de viscosidad). La resina epoxídica de tipo bisfenol A del componente (A) de los ejemplos 21 a 22 incluye tanto el componente contenido en la dispersión (M) de partículas finas de polímero como el componente añadido como resina epoxídica.

(Ejemplos 23 a 24, ejemplos comparativos 27 a 28)

10 Según la formulación mostrada en la tabla 6, se pesaron los componentes y se mezclaron bien, y por tanto se obtuvo una composición de resina curable, respectivamente.

Se midió la resistencia dinámica a la escisión usando cada una de las composiciones de resina curable de la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

15 <Resistencia dinámica a la escisión (adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento)>

20 Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero de SPCC, se apilaron las placas para tener un grosor de capa de adhesivo de 0,25 mm, seguido por curado a 170°C durante 1 hora, y después se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23°C según la norma ISO 11343. Los resultados de ensayo se muestran en la tabla 6.

Adicionalmente, se usaron los siguientes componentes como agentes de combinación distintos de los agentes anteriormente descritos.

25 <Diluyente reactivo>

YED216 (producido por Mitsubishi Chemical Corporation, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol)

[Tabla 6]

Composición (parte(s) en masa o % en masa)		Ejemplo			Ejemplo comparativo		
		23	24	27	28		
Resina epoxídica (A)	Resina epoxídica de bisfenol A	A-1 (JER828EL)	55 partes	55 partes	55 partes	55 partes	
	Resina epoxídica modificada con caucho	EPON58005					
	Resina epoxídica modificada con caucho	EPON58006					
	Resina epoxídica modificada con uretano	EPU-73B	25 partes	25 partes	25 partes	25 partes	
	1,6-hexanodiol diglicidil éter	YED216	5 partes	5 partes	5 partes	5 partes	
Dispersión de partícula fina de polímero (M)	Clase de dispersión (M) (cantidad combinada)		M-1 (60 partes)	M-2 (60 partes)	M-4 (60 partes)	M-5 (60 partes)	
	Cantidad de partícula fina de polímero (B)		20 partes	20 partes	20 partes	20 partes	
Cantidad de grupo epoxi de partícula fina de polímero (mmol/g)			40 partes	40 partes	40 partes	40 partes	
			0,06	0,12	0,47	0	
Carbonato de calcio triturado	WHITON SB		15 partes	15 partes	15 partes	15 partes	
Óxido de calcio (F)	CML#35		1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	1,5 partes	
	CML#31		0,3 partes	0,3 partes	0,3 partes	0,3 partes	
Negro de carbono	MONARCH 280		0,3 partes	0,3 partes	0,3 partes	0,3 partes	
Diluyente reactivo	Cardura E10P		7 partes	7 partes	7 partes	7 partes	
Agente de curado epoxídico (D)	Dicianamida						
Acelerador del curado (E)	E-1						
	Ancamine 2014FG						
	Dyhard UR300		1 parte	1 parte	1 parte	1 parte	
Cantidad de (B) con respecto a 100 partes de (A)			16 partes	16 partes	-	-	
Cantidad de (C) con respecto a 100 partes de (A)			-	-	-	-	
Cantidad de (D) con respecto a 100 partes de (A)			5,6 partes	5,6 partes	5,6 partes	5,6 partes	
Cantidad de (E) con respecto a 100 partes de (A)			0,8 partes	0,8 partes	0,8 partes	0,8 partes	
Cantidad de (F) con respecto a 100 partes de (A)			1,2 partes	1,2 partes	1,2 partes	1,2 partes	
Resistencia dinámica a la escisión (kN/m)			9	11	6	6	

5 La tabla 6 muestra que las composiciones de resina curable que contienen una resina epoxídica de tipo bisfenol A y una resina epoxídica modificada con uretano como componente (A) de la presente invención y que también contienen la partícula fina de polímero (B) de la presente invención tienen una excelente adhesión con resistencia al impacto y al desprendimiento. La resina epoxídica de tipo bisfenol A del componente (A) de los ejemplos 23 y 24 incluye tanto el componente contenido en la dispersión (M) de partículas finas de polímero como el componente añadido como resina epoxídica (A).

Aplicabilidad industrial

10 La composición de resina curable según la presente invención puede usarse de manera adecuada como adhesivo estructural para vehículo y estructuras aeroespaciales, un adhesivo para estructuras de generación de energía eólica, una pintura, un material laminado usando fibra de vidrio, un material para sustratos de cableado impreso, un material de resistencia a la soldadura, una película aislante entre capas, un material de acumulación, un adhesivo para FPC, un material eléctricamente aislante incluyendo un material de sellado para componentes electrónicos tales como semiconductores y LED, un material de soldadura de dado, un relleno inferior, un material de acondicionamiento de semiconductor para ACF, ACP, NCF, NCP y similares, un material de sellado tal como un material de sellado para dispositivos de visualización y dispositivos de iluminación incluyendo un panel de cristal líquido, un dispositivo de iluminación de OLED y un dispositivo de visualización de OLED.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina curable (II) que comprende de 1 a 100 partes en masa de una partícula fina de polímero (B), con respecto a 100 partes en masa de una resina epoxídica (A), en la que la partícula fina de polímero tiene una estructura de núcleo-cubierta, la capa de núcleo de la partícula fina de polímero es caucho de dieno, el contenido en grupo epoxi de la partícula fina de polímero (B) es de 0,01 a 0,15 mmol/g, la resina epoxídica (A) comprende resina epoxídica de bisfenol A y resina epoxídica modificada con caucho y/o resina epoxídica modificada con uretano.
- 10 2. Composición de resina curable (II) según la reivindicación 1, que comprende además de 0,5 a 30 partes en masa de sílice pirogénica como carga inorgánica (C) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).
- 15 3. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la composición de resina curable es una composición monocomponente.
- 20 4. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además de 1 a 80 partes en masa de un agente de curado epoxídico (D) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).
- 25 5. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además de 0,1 a 10 partes en masa de un acelerador del curado (E) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).
- 30 6. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además de 0,1 a 10 partes en masa de óxido de calcio (F) con respecto a 100 partes en masa de la resina epoxídica (A).
- 35 7. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el caucho de dieno es caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-estireno.
8. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la partícula fina de polímero (B) tiene la capa de cubierta polimerizada por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de cubierta está polimerizada con uno o más monómeros del grupo que consiste en un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo y un monómero de (met)acrilato.
- 40 9. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la partícula fina de polímero (B) tiene una capa de cubierta polimerizada por injerto sobre la capa del núcleo, y la capa de cubierta está polimerizada con al menos un monómero que tiene un grupo epoxi.
- 45 10. Composición de resina curable según la reivindicación 9, en la que el monómero que tiene un grupo epoxi es metacrilato de glicidilo.
- 50 11. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la partícula fina de polímero se dispersa en el estado de partícula primaria en la composición de resina curable.
12. Composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la resina epoxídica modificada con caucho es resina epoxídica modificada con acrilonitrilo-butadieno.
- 55 13. Producto curado de la composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Adhesivo estructural que usa la composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
15. Adhesivo estructural para vehículo que usa la composición de resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.