

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 764**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)
<b>C08K 9/02</b>	(2006.01)
<b>C08K 9/10</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2016 PCT/JP2016/060104**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17077722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2016 E 16775447 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3181605**

54 Título: **Amina recubierta con polvo fino y composición que contiene la misma**

30 Prioridad:

**05.11.2015 JP 2015217842**

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

**01.04.2020**

73 Titular/es:

**SUNSTAR ENGINEERING INC. (100.0%)  
3-1 Asahi-machi  
Takatsuki-shi, Osaka 569-1134, JP**

72 Inventor/es:

**USA, NOZOMI y  
OKUNO, TATSUYA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 751 764 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**

Amina recubierta con polvo fino y composición que contiene la misma

**5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una amina recubierta con partículas finas y a una composición curable por calor de tipo un paquete que contiene la amina recubierta con partículas finas como componente endurecedor.

**10 Técnica anterior**

En el pasado, se utilizaron una amina recubierta con partículas finas preparada recubriendo la superficie de un compuesto de amina sólida con partículas finas y un compuesto de amina sólida tratada en la superficie preparada inactivando la superficie del compuesto de amina sólida con un derivado con una base de sulfonamida como componente endurecedor de una composición curable por calor del tipo un paquete (documentos relacionados con patentes 1-3).

Documento relacionado con Patentes 1: JP-B-3769421

Documento relacionado con Patentes 2: JP-B-4423802

20 Documento relacionado con Patentes 3: JP-A-2002-302600

**Compendio de la invención**

25 Sin embargo, se ha encontrado que una composición curable por calor de tipo un paquete en la que la amina recubierta con partículas finas o el compuesto de amina sólido tratado en la superficie que se describen en los documentos relacionados con patentes mencionados anteriormente 1-3 no se puede endurecer completamente a una temperatura relativamente baja y que no se puede obtener la resistencia a la rotura deseada.

30 Esta invención se refiere a una composición curable por calor de tipo un paquete que contiene una amina recubierta con partículas finas como componente endurecedor que muestra buenas propiedades de endurecimiento y propiedades físicas, en particular, resistencia a la rotura incluso cuando la composición curable por calor de tipo un paquete está endurecida a una temperatura relativamente baja.

35 Los autores de la presente invención han realizado estudios intensivos basados en el hecho de que la temperatura a la que se activa una amina recubierta con partículas finas varía dependiendo de las condiciones o del entorno en la producción de una amina recubierta con partículas finas. Como resultado, los autores de la presente invención han descubierto que el objeto de la invención mencionado anteriormente se logra mediante una amina recubierta con partículas finas que contiene una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C y un tamaño medio de partícula igual a, o menor que, 20 µm, la amina recubierta con partículas finas tiene una cantidad de calor en el segundo pico de absorción medido por un calorímetro de barrido diferencial igual a, o menos de 220 J/g y la superficie de la amina sólida está recubierta con partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 2 µm, así como una composición curable por calor de un paquete que contiene la amina recubierta con partículas finas.

45 La presente invención está destinada a proporcionar las siguientes realizaciones.

[1] Una amina recubierta con partículas finas que comprende una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C y un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 20 µm, en donde la amina recubierta con partículas finas tiene una cantidad de calor en el segundo pico de absorción medido por un calorímetro de barrido diferencial igual a, o menos de 220 J/g, y la superficie de la amina sólida está recubierta con partículas finas que tienen un tamaño medio de partículas igual a, o más pequeño que 2 µm.

[2] La amina recubierta con partículas finas de acuerdo con el apartado [1], en donde la amina sólida es un compuesto de amina aromática o alifática.

55 [3] La amina recubierta con partículas finas de acuerdo con los apartados [1] o [2], en donde la amina sólida tiene un tamaño medio de partícula de 1 µm a 20 µm.

[4] La amina recubierta con partículas finas de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [3], en donde la razón en peso de las aminas sólidas con respecto a las partículas finas es de 1/0,001 a 1/0,5.

[5] La amina recubierta con partículas finas de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [4], en donde las partículas finas son al menos una seleccionada del grupo que consiste en un poli(cloruro de vinilo), óxido de titanio, carbonato de calcio, arcilla, carbono, alúmina, talco, óxido de zinc y sílice.

60 [6] Una composición curable por calor de tipo un paquete que comprende la amina recubierta con partículas finas de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [5].

[7] La composición curable por calor de tipo un paquete de acuerdo con el apartado [6], que comprende un componente isocianato.

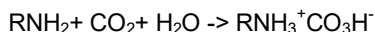
**Efectos de la invención**

Una composición curable por calor de tipo un paquete que contiene una amina recubierta con partículas finas como componente endurecedor de la invención puede mostrar buenas propiedades de endurecimiento y propiedades físicas, en particular, buena resistencia a la rotura incluso cuando la composición curable por calor de tipo un paquete está endurecida a una temperatura relativamente baja, p. ej., 100°C. Además, una amina recubierta con partículas finas de la invención tiene suficiente actividad como componente endurecedor de una composición curable por calor de tipo un paquete, incluso cuando el tamaño medio de partícula de una amina sólida es comparativamente pequeño, p. ej., 20 µm o más pequeño. Por consiguiente, en una composición curable por calor de tipo un paquete, se hace posible utilizar una amina recubierta con partículas finas que está finamente dividida.

**Realizaciones de la invención**

En la amina recubierta con partículas finas de la invención, la superficie de una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C y un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 20 µm está recubierta con partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que, 2 µm. Además, la cantidad de calor en el segundo pico de absorción medido por un calorímetro de barrido diferencial es igual a, o menos de 220 J/g. En lo sucesivo, la cantidad de calor del segundo pico de absorción medido por un calorímetro de barrido diferencial también se denominará cantidad de calor del segundo pico de absorción.

En la invención, la cantidad de calor del segundo pico de absorción es una cantidad endoérgica en un pico de absorción de calor que se mide después del primer pico de absorción de calor (punto de fusión) medido por un calorímetro de barrido diferencial cuando se calienta una amina recubierta con partículas finas. Se entiende que la cantidad de calor del segundo pico de absorción resulta del grupo amino carbonatado por una reacción de la siguiente fórmula:



Cuando la cantidad de calor del segundo pico de absorción es baja, una amina fina recubierta con partículas contiene muchos grupos amino (NH<sub>2</sub>) activos que no están carbonatados y tiene una alta actividad como endurecedor. Por lo tanto, la cantidad de calor del segundo pico de absorción de una amina recubierta con partículas finas de la invención es igual a, o menos de 220 J/g, preferiblemente igual a, o menos de 200 J/g, más preferiblemente igual a, o menos de 150 J/g. El límite inferior de la cantidad de calor del segundo pico de absorción no está particularmente limitado sino que, por ejemplo, es igual a, o más de 0 J/g. Cuando la cantidad de calor del segundo pico de absorción es superior a 220 J/g, una amina recubierta con partículas finas no se activa suficientemente a la temperatura de curado relativamente baja, por ejemplo, 100°C, y no se obtiene la alta actividad como endurecedor. En la invención, la cantidad de calor del segundo pico de absorción es un valor medido por el método de medición de la cantidad de calor del segundo pico de absorción descrito en el siguiente Ejemplo, a menos que se indique lo contrario.

Se puede utilizar cualquier amina aromática y amina alifática como una amina sólida si el punto de fusión de la misma es igual o superior a 50°C. Los ejemplos de la amina aromática y la amina alifática incluyen aminas aromáticas tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diamino bifenilo, 2,4'-diamino bifenilo, 3,3'-diaminobifenilo, 2,4-diaminofenol, 2,5-diaminofenoles, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 2,3-tolilendiamina, 2,4-tolilendiamina, 2,5-tolilendiamina, 2,6-tolilendiamina y 3,4-tolilendiamina, y aminas alifáticas tales como 1,12-dodecanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,16-hexadecano diamina. Se pueden utilizar solas o en combinaciones de dos o más tipos.

El tamaño medio de partícula de una amina sólida es igual a, o más pequeño que 20 µm. El límite inferior del tamaño medio de partícula es preferiblemente igual a, o mayor que 1 µm, más preferiblemente igual a, o mayor que 1,5 µm, más preferiblemente igual a, o mayor que 2 µm, particularmente preferiblemente igual a, o mayor que 3 µm. El límite superior del tamaño medio de partícula es preferiblemente igual a, o menor que 15 µm, más preferiblemente igual a, o menor que 12 µm, más preferiblemente igual a, o menor que 10 µm, particularmente preferiblemente igual a, o menor que 8 µm, en particular igual a, o menor que 6 µm. El intervalo del tamaño medio de partícula puede ser una combinación de esos límites superior e inferior, por ejemplo, de 1 µm a 15 µm, preferiblemente de 1 µm a 12 µm, más preferiblemente, de 1,5 µm a 10 µm, adicionalmente preferiblemente de 2 µm a 8 µm, particularmente preferiblemente de 3 µm a 6 µm. Cuando se utiliza una amina recubierta con partículas finas que tiene un tamaño medio de partícula mayor de 20 µm en una composición curable de un paquete, existe la tendencia de que la composición curable de un paquete se endurezca imperfectamente tras el endurecimiento por calor. Además, tal amina recubierta con partículas finas se puede sedimentar en una formulación. Por lo tanto, existe la posibilidad de que la cantidad de descarga en la aplicación no se establezca. En la invención, el tamaño medio de partícula se refiere al tamaño de partícula que se obtiene utilizando una unidad de secado de un aparato de medición de distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión láser y en el que la distribución acumulativa de la

porción de paso es de 50%. En la invención, el tamaño medio de partícula de una amina sólida es un valor medido por el método de medición del tamaño medio de partícula descrito en el siguiente Ejemplo, a menos que se indique lo contrario.

5 Como partículas finas, se pueden utilizar partículas finas inorgánicas y partículas finas orgánicas. Los ejemplos de partículas finas inorgánicas incluyen óxido de titanio, carbonato de calcio, arcilla, sílice, circonia, carbono, alúmina, talco, etc. Los ejemplos de partículas finas orgánicas incluyen poli(cloruro de vinilo), una resina poliacrílica, poliestireno, polietileno, una resina de urea, etc. Se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más tipos.

10 El tamaño medio de partícula de las partículas finas es igual a, o más pequeño que 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente igual a, o más pequeño que 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente igual a, o más pequeño que 0,5  $\mu\text{m}$ , adicionalmente preferiblemente igual a, o más pequeño que 0,1  $\mu\text{m}$ , en particular igual a, o más pequeño que 0,05  $\mu\text{m}$ . El límite inferior del tamaño medio de partícula de las partículas finas no está particularmente limitado pero es, por ejemplo, igual a, o más grande que 0,001  $\mu\text{m}$ . Cuando el tamaño medio de partícula de las partículas finas es más grande que 2  $\mu\text{m}$ , puede resultar difícil que la partícula fina se adhiera a la superficie de una amina sólida. En la invención, el tamaño medio de partícula de las partículas finas es un valor medido por el método de medición del tamaño medio de partícula descrito en el siguiente Ejemplo, a menos que se indique lo contrario.

20 La razón en peso de una amina sólida con respecto a las partículas finas (amina sólida/partículas finas) es preferiblemente de 1/0,001 a 1/0,5, más preferiblemente de 1/0,01 a 1/0,5. Cuando la razón en peso de una amina sólida con respecto a las partículas finas está en el intervalo mencionado anteriormente, se puede lograr eficazmente la estabilidad de almacenamiento.

25 La amina recubierta con partículas finas de la invención se puede obtener mediante un procedimiento de producción que incluye las etapas de:

- 1) pulverizar una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C a partículas de la amina sólida que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 20  $\mu\text{m}$  utilizando un pulverizador; y
- 30 2) mezclar las partículas de la amina sólida obtenida en la etapa 1) y las partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 2  $\mu\text{m}$  entre sí utilizando un agitador de mezcla para recubrir la superficie de cada una de las partículas de la amina sólida con las partículas finas, en donde las etapas 1) y 2) se llevan a cabo en una atmósfera a una temperatura igual o inferior a 30°C y/o con una humedad relativa igual o inferior al 70%.

35 De acuerdo con el procedimiento de producción, las etapas 1) y 2) se llevan a cabo en una atmósfera, a una temperatura igual o inferior a 30°C, preferiblemente, igual o inferior a 25°C y, más preferiblemente, igual o inferior a 20°C y/o con una humedad relativa igual o inferior al 70%, preferentemente igual o inferior al 65% y, más preferiblemente, igual o inferior al 55%. De este modo, se puede suprimir cualquier carbonatación del grupo amino reactivo y la superficie de cada una de las partículas de la amina sólida se puede recubrir con las partículas finas sin desactivar ningún grupo amino presente en la superficie de la partícula de la amina sólida. Incluso cuando la amina sólida se pulveriza en partículas relativamente pequeñas, se puede obtener una amina fina recubierta con partículas que tenga suficiente actividad.

45 Se puede utilizar como pulverizador un pulverizador de mezcla de impacto de alta velocidad tal como, por ejemplo, un molino de chorro, un molino de martillos o similares. Se puede utilizar un molino de chorro sobre todo, preferiblemente, porque el ajuste del tamaño de partícula es fácil, se puede obtener una distribución nítida del tamaño de partícula y se puede suprimir cualquier contaminación, tal como polvo de metal, y, especialmente preferiblemente, un molino de chorro opuesto que pulveriza una materia prima haciendo que los trozos de la materia prima choquen entre sí utilizando flujos de gas comprimido que se enfrentan entre sí. Cuando se utiliza el molino de chorro opuesto, se pueden ajustar adecuadamente la presión del aire (de 0,4 a 0,8 MPa), el número de rotaciones para la clasificación (3.000 a 12.000 rpm), y el período de tiempo de trituración según el rendimiento, el tamaño de partícula deseado, y similares. También es preferible una forma de utilización de un gas inerte tal como gas nitrógeno en lugar del aire comprimido.

55 Las partículas de amina sólida pulverizada se mezclan con las partículas finas utilizando el agitador de mezcla. De este modo, se genera electricidad estática y las partículas finas se pueden unir a las superficies de las partículas de amina sólidas. O bien, las partículas finas se pueden unir a éstas debido a un fenómeno de unión por fusión local de las partículas de amina sólidas causada por la generación de calor causada por la fricción, los impactos, el cizallamiento por compresión y similares generados por la fuerza mecánica del agitador de mezcla. Alternativamente, las partículas finas se pueden unir cada una a la superficie de la partícula de amina sólida al anclarse físicamente a la misma o enterrarse en ella, o las partículas finas se pueden unir a ésta mediante activación química. Como anteriormente, el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) reactivo en la superficie de la partícula de amina sólida está recubierto por las partículas finas.

Por ejemplo, se puede utilizar un mezclador Henschel, un molino Hybridizer o un molino de chorro como agitador de mezcla. Sobre todo, preferiblemente, se puede utilizar el mezclador Henschel porque las partículas finas se pueden enterrar fuertemente en la superficie de la partícula de amina sólida y, por lo tanto, se puede hacer que las partículas finas sean más difíciles de despegar. Cuando se utiliza el mezclador Henschel, se pueden ajustar según el rendimiento y el tamaño de partícula deseados, elementos tales como el período de tiempo de mezcla (1 a 30 minutos), el tipo de cuchillas (por ejemplo, una combinación de cuchillas superiores: Y cuchillas 4 o menos cuchillas especiales: SO, o similar), y la velocidad de rotación (10 a 100 m/seg). Las partículas de amina sólida pulverizada y las partículas finas también se pueden mezclar entre sí en el mezclador Henschel lleno de un gas inerte tal como un gas nitrógeno.

Las partículas finas se pueden poner en un pulverizador simultáneamente con la amina sólida y/o poner en un agitador de mezcla después de la etapa 1). Cuando el molino de chorro se utiliza como un sustituto del agitador de mezcla, la amina recubierta con partículas finas se puede producir añadiendo las partículas finas después de pulverizar la amina sólida y/o añadiendo las partículas finas simultáneamente con la amina sólida para conducir el procedimiento de pulverización y mezclado.

De esta manera, una amina recubierta con partículas finas que contiene una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C y un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 20 µm y que tiene la superficie recubierta con partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño de 2 µm y que tiene una cantidad de calor en el segundo pico de absorción medido por un calorímetro de barrido diferencial igual o inferior a 220 J/g.

La amina recubierta con partículas finas de la invención se puede activar a una temperatura de 50°C a 150°C y, preferiblemente, de 60°C a 120°C.

La composición curable por calor de tipo un paquete de la invención contiene la amina recubierta con partículas finas.

La composición curable por calor de tipo un paquete de la invención contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un componente de isocianato, un componente que contiene un grupo sililo hidrolizable, un componente de resina epoxídica y una mezcla de los mismos, además de la amina recubierta con partículas finas.

Los ejemplos del componente de isocianato incluyen, por ejemplo, un compuesto de poliisocianato, un prepolímero de uretano que contiene un grupo isocianato activado terminalmente y una mezcla de los mismos.

Los ejemplos del compuesto de poliisocianato incluyen un poliisocianato aromático, un poliisocianato alifático y un poliisocianato alicíclico. Los ejemplos de ellos incluyen diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI bruto, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, isocianato de p-toluenosulfonilo, isocianato de n-octadecilo, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de naftileno, metano-4,4'-diisocianato de dicitlohexilo, TDI bruto, polifenilisocianato de polimetileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno hidrogenado y un isocianurato, carbodiimidizado y un compuesto modificado con biuret del mismo. Se puede utilizar cada uno de los anteriores solo o una mezcla de dos o más de los anteriores.

El prepolímero de uretano que contiene el grupo isocianato activado terminalmente (NCO) (en lo sucesivo, también denominado "prepolímero NCO terminal") se puede producir haciendo reaccionar un componente poliólico ordinario con una cantidad excesiva del compuesto de poliisocianato de manera que la razón equivalente de OH/NCO sea de 1/1,2 a 3,5. El compuesto de poliisocianato anterior se puede utilizar como el compuesto de poliisocianato. La reacción generalmente puede tener lugar en condiciones de temperatura desde la temperatura normal o de 60 a 90°C y durante un período de tiempo de 1 a 7 horas, cuando sea necesario, en presencia de un disolvente de reacción adecuado (por ejemplo, acetato de etilo, tolueno o xileno) y un catalizador de reacción (por ejemplo, un catalizador orgánico a base de estaño tal como dilaurato de dibutilestaño, un catalizador a base de bismuto tal como octilato de bismuto o un catalizador terciario a base de amina tal como 1,4-diaza[2,2,2]-bicyclooctano). El prepolímero que contiene NCO terminal resultante generalmente puede tener un contenido de NCO terminal de 0,5 a 5% (% en peso y lo mismo se aplicará de aquí en adelante) y una viscosidad de 5.000 a 500.000 Pa·s a 20°C.

Los ejemplos del componente poliólico incluyen, por ejemplo, un poliéter polioliol formado por polimerización por adición de un óxido de propileno, o un óxido de propileno y un óxido de alquileo tal como un óxido de etileno, a un alcohol polihidroxilado tal como agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol, o sacarosa; etilenglicol, propilenglicol y un oligoglicol del mismo; butilenglicol, hexilenglicol, un politetrametileneterglicol; una policaprolactona polioliol; un policarbonato polioliol; un poliéster polioliol tal como adipato de polietileno; un polibutadieno polioliol; un éster de ácido graso superior que tiene un grupo hidroxilo tal como aceite de ricino; y un polioliol polimérico formado por injerto de un monómero de vinilo en un poliéster polioliol o un poliéster polioliol. Los expertos en la materia pueden seleccionar adecuadamente cualquiera de las sustancias anteriores para

utilizarlas como componente poliólico, correspondiente al propósito de uso y las condiciones de uso para la composición curable por calor de tipo un paquete.

5 Cuando la composición curable por calor de tipo un paquete de la invención está constituida por un sistema que tiene el componente isocianato y la amina recubierta con partículas finas mezclada en el mismo, según sea necesario, se puede añadir una resina epoxídica que tenga dos o más grupos funcionales en una cantidad adecuada como componente adicional para conferir propiedades físicas de material endurecido tales como, especialmente, durabilidad robusta contra la tensión por compresión y similares.

10 Los ejemplos de la resina epoxídica incluyen bisfenol A, de tipo F, de tipo AD, de tipo fenol, de tipo cresol, basada en una sustancia alicíclica, basada en un éster de glicidilo, y basada en una glicidilamina, y, especialmente preferiblemente, se puede utilizar una que esté en forma líquida. Debido a la adición de la resina epoxídica, durante el endurecimiento por calor, se produce una reacción entre la resina epoxídica y la amina sólida además de una  
15 reacción entre el componente isocianato y la amina sólida, y se establece una estructura reticular basada en estas tres reacciones de dimensionamiento. Por lo tanto, se puede formar un material endurecido que tenga propiedades físicas robustas duraderas.

La resina epoxídica se puede utilizar en una cantidad en el intervalo de 1 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente isocianato. Cuando la resina epoxídica se utiliza en una cantidad en el intervalo anterior, se puede hacer que las propiedades físicas de la resina epoxídica se logren sin degradar ninguna de las propiedades físicas del caucho del material endurecido con poliuretano. Cuando se desean las propiedades físicas de la resina epoxídica, se puede utilizar la resina epoxídica en una forma rica en resina epoxídica o se puede utilizar sola.

25 Las razones de mezcla del componente isocianato y la amina recubierta con partículas finas se pueden establecerse de modo que la razón en peso equivalente de NCO con respecto a  $\text{NH}_2$  después de la activación por calentamiento sea, preferiblemente, de 0,9 a 1,3, sea más preferiblemente, de 0,95 a 1,2, y sea más preferiblemente, de 1,0 a 1,1.

Los ejemplos del componente que contiene un grupo sililo hidrolizable incluyen, por ejemplo, un polímero de silicona modificado, un polímero acrílico que tiene un grupo alcoxisililo, un polímero de poliisobutileno que tiene un grupo  
30 alcoxisililo y una mezcla de los mismos.

El polímero de silicona modificado mencionado anteriormente se refiere a un polímero líquido que tiene un polioxialquilen éter como cadena principal y que contiene un grupo sililo con un grupo hidrolizable tal como un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo cetoximato, un grupo amino, un grupo amida, un grupo amida de ácido, un grupo aminooxi, un grupo mercapto y un grupo alquenilo en la cadena terminal o en una cadena lateral. Entre ellos, se prefiere un polímero de silicona modificado que tiene un polialquilen éter de tal como un polioxipropilén éter como cadena principal y se prefiere un peso molecular promedio en número (Mn) de 9.000 a 25.000.

40 El polímero de silicona modificado está típicamente disponible comercialmente, por ejemplo, como el polímero MS "Polímero MS S-203" de Kaneka Corporation o "EXCESTAR®" de Asahi Glass Co., Ltd.

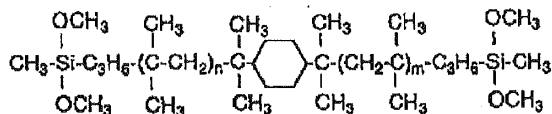
El polímero acrílico mencionado anteriormente que tiene un grupo alcoxisililo se refiere a un polímero que tiene una cadena principal compuesta de al menos una unidad de éster de ácido (met)acrílico (si es necesario, la cadena principal puede contener una unidad de un monómero copolimerizable con una unidad de éster de ácido (met)acrílico tal como las olefinas C4-12, éteres vinílicos, un compuesto vinílico aromático, vinilsilanos y alilsilanos distintos de una unidad de éster de ácido (met)acrílico) y que contiene un grupo alcoxisililo en una molécula. Los ejemplos del polímero acrílico que tiene un grupo alcoxisililo utilizado en la invención son los siguientes.

50 (i) Un polímero que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 3.000 a 100.000 y que tiene un promedio de 1,5 a 3 grupos alcoxisililo en una molécula, como se describe en el documento JP-B-3-80829. El polímero se puede producir por copolimerización de radicales de (a) un éster alquílico de ácido acrílico (preferiblemente, alquilo C2-C4) tal como acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de amilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo y acrilato de n-octilo con (b) una clase seleccionada del grupo de un vinil alcoxisilano tal como vinil trimetoxisilano, vinil metil dimetoxisilano, vinil trietoxisilano y vinil dimetil metoxisilano y un (meta)acriloxi alcoxi silano tal como  $\gamma$ -metacriloxipropil trimetoxi silano y  $\gamma$ -metacriloxipropil metil dimetoxisilano o una mezcla de dos o más clases de los mismos en presencia de (c) un mercaptoalcoxi silano tal como  $\gamma$ -mercaptopropil metil dimetoxisilano y  $\gamma$ -mercaptopropil trimetoxisilano como agente de transferencia de cadena (generalmente, mediante un procedimiento conocido públicamente tal como una polimerización en masa y una polimerización en solución utilizando un iniciador de polimerización tal como  $\alpha, \alpha'$ -azobis isobutironitrilo (AIBN),  $\alpha, \alpha'$ -azobisisovaleronitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de metil etil cetona o un procedimiento de polimerización rédox en el que un catalizador rédox tal como una sal de metal de transición y una amina se combinan con un iniciador a base  
60

de peróxido).

(ii) Un polímero descrito en el documento JP-B-4-69667. El polímero se puede producir añadiendo de 0,05 a 50 partes en peso de un compuesto de disulfuro que contiene un grupo alcoxisililo tal como disulfuro de bis(trimetoxisililmetilo), disulfuro de bis(trietoxisililmetilo), disulfuro de bis(trimetoxisililpropilo), disulfuro de bis(trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(metildimetoxisililmetilo), disulfuro de bis(metildietoxisililmetilo), disulfuro de bis(propildimetoxisililmetilo), disulfuro de bis(propildietoxisililmetilo), disulfuro de bis(dimetildimetoxisililpropilo), y disulfuro de bis(dimetildietoxisililpropilo) con respecto a 100 partes en peso de monómero de vinilo, por ejemplo, un acrilato tal como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de propilo, acrilato de pentilo y acrilato de estearilo; un metacrilato tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de bencilo y metacrilato de ciclohexilo; estireno o un derivado del mismo tal como  $\alpha$ -metilestireno y clorometilestireno; un diéster de ácido fumárico tal como fumarato de dietilo, fumarato de dibutilo y fumarato de dipropilo; un haluro de vinilo tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de etileno, fluoruro de vinilideno y vinileno fluorado, y llevar a cabo la fotopolimerización (exposición a la luz a temperatura normal (23°C) o de 50 a 60°C durante 4 a 30 horas), si es necesario, en un disolvente orgánico tal como tolueno, xileno, hexano, acetato de etilo y ftalato de dioctilo.

El polímero a base de poliisobutileno mencionado anteriormente que tiene un grupo alcoxisililo se refiere a un polímero que tiene una cadena principal compuesta de al menos una unidad de isobutileno (si es necesario, la cadena principal puede contener una unidad de un monómero copolimerizable con isobutileno tales como olefinas C4-C12, vinil éter, un compuesto de vinilo aromático, vinilsilanos y aliilsilanos, además de la unidad de isobutileno) y que contiene un grupo alcoxisililo en ambos extremos terminales de una molécula. El polímero a base de poliisobutileno que tiene un grupo alcoxisililo usualmente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 1.000 a 40.000 y es similar a cera o líquido altamente viscoso a temperatura normal. Además, el polímero a base de poliisobutileno que tiene un grupo alcoxisililo se puede producir generalmente utilizando un polímero a base de isobutileno que tiene un grupo funcional en todos los extremos terminales obtenidos por polimerización catiónica denominado proceso Inifer (véase el documento JP-A-8-231758). Tal polímero a base de poliisobutileno que tiene un grupo alcoxisililo está típicamente disponible comercialmente como serie "Epion®" de Kaneka Corporation, que tiene una estructura química:



[en donde, n es de 5 a 400 y m es de 5 a 400].

Cuando se utilizan un polímero de silicona modificado y/o un polímero acrílico como polímero que contiene un grupo sililo hidrolizable, se puede obtener una composición curable que tiene una buena resistencia a la intemperie y las propiedades físicas de una composición curable se pueden ajustar a un módulo bajo y una elevada elongación. Cuando se utiliza un polímero de silicona modificado acrílico que está disponible comercialmente como un polímero acrílico que contiene un grupo alcoxisililo obtenido mediante polimerización en un polímero de silicona modificado (por ejemplo, que está disponible comercialmente como "MS Polymer S-943", etc. de Kaneka Corporation), se puede obtener una buena compatibilidad con cada componente en una composición curable por calor de tipo un paquete, la resistencia a la intemperie se puede mejorar por interacción con un polímero de silicona modificado o por entrecruzamiento debido a la hidrólisis, y las propiedades físicas de una composición curable después del curado se pueden ajustar a bajo módulo y elevada elongación.

En la invención, un polímero acrílico de tipo no disolvente que no tiene grupo funcional y líquido a temperatura normal, que se obtiene por polimerización en masa continua a alta temperatura y alta presión, se puede componer con un polímero que contiene un grupo sililo hidrolizable en la composición curable de la invención. Tal polímero acrílico de tipo no disolvente que no tiene grupo funcional y es líquido a temperatura normal se puede utilizar para ajustar las propiedades físicas de una composición curable a módulo bajo y elevada elongación. Se puede producir el polímero acrílico de tipo no disolvente mencionado anteriormente que no tiene grupo funcional y líquido a temperatura normal, utilizando un monómero acrílico que no tiene grupo funcional (por ejemplo, tal como un acrilato y un metacrilato como los utilizados en la polimerización de un polímero acrílico que contiene un grupo alcoxisililo (ii)), por ejemplo, mediante polimerización en masa continua con una cantidad muy pequeña de iniciador o sin iniciador y sin agente de transferencia de cadena a una elevada temperatura de alrededor de 400°C y alta presión durante un tiempo de reacción muy corto, por ejemplo, aproximadamente 5 minutos. El polímero acrílico de tipo no disolvente mencionado anteriormente que no tiene grupo funcional y es líquido a temperatura normal tiene una distribución de composición estrecha y una distribución de peso molecular estrecha, y por lo tanto, puede mostrar 100% de polímero, baja Tg y forma líquida a temperatura normal y tener una buena compatibilidad con un polímero de silicona modificado. Cuando se utiliza el polímero acrílico de tipo no disolvente mencionado anteriormente que no

tiene grupo funcional y líquido a temperatura normal, se pueden ajustar la viscosidad y la pegajosidad de la composición curable, se puede obtener una buena trabajabilidad y se puede mejorar aún más la resistencia a la intemperie. El polímero acrílico de tipo no disolvente mencionado anteriormente que no tiene grupo funcional y líquido a temperatura normal está disponible comercialmente, por ejemplo, como "ARUFON® UP-1000" de TOAGOSEI Corporation.

En la invención, el polímero acrílico mencionado anteriormente puede ser una mezcla de un polímero acrílico que contiene un grupo alcoxisililo polimerizado en un polímero de silicona modificado y un polímero acrílico de tipo no solvente que no tiene grupo funcional y líquido a temperatura normal obtenido por polimerización en masa continua a alta temperatura y alta presión. Cuando se utiliza un polímero acrílico de tipo no solvente que no tiene grupo funcional y es líquido a temperatura normal, se puede obtener el efecto de sustituir el plastificante, se pueden ajustar las propiedades físicas de una composición después del curado a bajo módulo y elevada elongación, y se pueden mejorar la trabajabilidad y la resistencia a la intemperie de una composición curable.

La cantidad que se va a combinar se puede seleccionar en el intervalo para que la amina recubierta con partículas finas sea de 0,1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero hidrolizable que incluye grupos sililo, sea, preferiblemente de 1 a 15 partes en peso, y sea, más preferiblemente de 2 a 12 partes en peso. Cuando la cantidad de la amina recubierta con partículas finas es igual a o menos de 0,1 partes en peso, puede ser imposible completar el endurecimiento por calentamiento en un corto período de tiempo. Cuando la cantidad de la amina recubierta con partículas finas supera las 20 partes en peso, no se puede lograr ningún efecto económico.

El componente de resina epoxídica que se conoce como tal se puede utilizar en la composición curable por calor de tipo un paquete. Los ejemplos del componente de resina epoxídica incluyen los de tipo de glicidiléter obtenido por reacción entre un fenol polihidroxilado tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, hexahidrobisfenol A, tetrametilbisfenol A, pirocatecol, resorcinol, cresolnovolac, tetrabromobisfenol A, trihidroxibifenilo, bisresorcinol, bisfenolhexafluoroacetona, tetrametilbisfenol F o bixilenol y epiclorhidrina; los de tipo de poliglicidil éter obtenidos mediante una reacción entre un alcohol polihidroxilado alifático tal como glicerina, neopentilglicol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol y epiclorhidrina; los de tipo de éster de glicidiléter obtenido mediante una reacción entre un ácido hidroxicarboxílico tal como ácido p-oxibenzoico o ácido  $\beta$ -oxinaftoico, y epiclorhidrina; los de tipo de éster poliglicidílico derivado de un ácido policarboxílico tal como ácido ftálico, ácido metilftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftáltico, ácido endometilénhexahidroftálico, ácido trimelítico, o un ácido graso polimerizado; los de tipo de glicidilaminoglicidil éter derivado de aminofenol, aminoalquilfenol o similares; los de tipo de éster de glicidilaminoglicidilo derivado de un ácido aminobenzoico; los de tipo glicidilamina derivados de anilina, toluidina, tribromoanilina, xililendiamina, diaminociclohexano, bisaminometilciclohexano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, o similares; poliolefina epoxidada, glicidilhidantoína, glicidilalquilhidantoína, cianurato de triglicidilo o similares; compuestos monoepoxídicos tales como butilglicidiléter, fenilglicidiléter, alquilfenilglicidiléter, éster glicidilbenzoato u óxido de estireno; o similares. Se puede utilizar cada uno de estos solo o se pueden utilizar dos o más de estos como una mezcla.

La composición curable por calor de tipo un paquete de la invención puede contener, según sea necesario, aditivos habituales tales como un catalizador de curado, un agente de relleno, un disolvente y un plastificante en una cantidad adecuada.

Los ejemplos del catalizador de curado incluyen aquellos basados en DBU tales como DBU [1,8-diazabicyclo (5,4,0)undeceno-7], fenóxido de DBU, octilato de DBU y formiato de DBU; aquellos basados en amina tales como una monoamina (tal como trietilamina), una diamina (tal como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina), una triamina (tal como tetrametilguanidina), una amina cíclica (tal como trietilendiamina), una alcohol amina (tal como dimetilaminometanol) y una éter amina [tal como bis(2-dimetilaminoetil)éter]; carboxilatos de metales orgánicos tales como aquellos basados en Sn (tal como dilaurato de dibutilestaño y octilato de estaño), aquellos basados en Pb (tales como octilato de plomo) y aquellos basados en Zn (tales como octilato de zinc); y aquellos basados en imidazol tales como 2-metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol.

Los ejemplos del agente de relleno incluyen carbonato de calcio pesado, carbonato de calcio tratado con ácido graso, sílice pirógena, sílice sedimentaria, negro de carbón, talco, mica, arcilla, cuentas de vidrio, globos tales como globos shirasu, globos de vidrio, globos de sílice y globos de plástico, fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio y fibra metálica, fibras orgánicas tales como fibra de polietileno y fibra de polipropileno y cargas cristalinas con forma de aguja tales como borato de aluminio, carburo de silicio, nitruro de silicio, titanato de potasio, grafito, carbonato de calcio cristalino con forma de aguja, borato de magnesio, diboruro de titanio, crisotilo y wallastonita.

Los ejemplos del solvente incluyen disolventes que tienen una polaridad débil tales como, por ejemplo, aquellos basados en hidrocarburos alifáticos, aquellos basados en hidrocarburos aromáticos, aquellos basados en hidrocarburos alicíclicos, aquellos basados en hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres y cetonas. Especialmente preferiblemente, se pueden utilizar disolventes basados en hidrocarburos alifáticos.



Los ejemplos del plastificante incluyen ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, fosfato de trioctilo, plastificantes con una base epoxídica, tolueno-sulfonamida, cloroparafina, cloroftalato, ésteres adipato, ésteres de polipropilenglicol, hidrocarburos con una base de parafina, hidrocarburos con una base de nafteno, y aceite de ricino.

5 Se puede combinar un aditivo adicional en una cantidad adecuada. Los ejemplos de los aditivos adicionales incluyen como un agente tixotrópico, un agente absorbente de ultravioleta, un agente anti-envejecimiento, un colorante y un pigmento, un agente de adherencia y un agente deshidratante.

10 La composición curable por calor de tipo un paquete de la invención se puede producir mezclando colectivamente los componentes anteriores de acuerdo con un método convencionalmente conocido.

15 La composición curable por calor de tipo un paquete de la invención se puede curar a una temperatura de curado de 50°C a 150°C y, preferiblemente, de 60°C a 120°C durante 3 minutos a 30 minutos y, preferiblemente, durante 5 minutos a 20 minutos.

20 La amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente como un agente de curado para la composición curable por calor de tipo un paquete porque la superficie de la partícula de amina sólida está recubierta con las partículas finas sin ninguna carbonatación del grupo amino de la amina sólida. La composición curable por calor de tipo un paquete que contiene la amina recubierta con partículas finas de la invención se puede curar suficientemente incluso cuando la temperatura de curado es baja o incluso cuando el tamaño medio de partícula de las partículas de amina sólida de la amina recubierta con partículas finas es pequeño y, por lo tanto, se puede utilizar ventajosamente para un adhesivo, un material de sellado, un material de recubrimiento, un material de relleno inferior y similares.

25 La presente invención se describirá con más detalle con referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos, si bien la presente invención no está limitada en absoluto por los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

### Ejemplos

30 [Cantidad de calor del segundo pico de absorción]

35 La cantidad de calor del segundo pico de absorción se midió utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Como DSC, se utilizó el modelo Q2000 DSC fabricado por TA Instruments Japan Inc. De acuerdo con el programa de temperatura, la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de 5°C/min y la medición del segundo pico de absorción se realizó durante el aumento de la temperatura.

[Tamaño medio de partícula]

40 Para medir el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las partículas de amina sólidas y las partículas finas, se utilizó un aparato de medición de la distribución del tamaño de partícula por difracción-dispersión láser LA-950V2 fabricado por Horiba Ltd., y la medición se llevó a cabo de acuerdo con un método en seco. El tamaño de partícula con el que la distribución acumulativa de la sustancia que pasa resultante era del 50% se tomó como el tamaño medio de partícula.

45 [Resistencia a la rotura]

50 Las composiciones que se iban a someter a prueba se aplicaron con un grosor de 2 mm sobre una hoja de papel de liberación, y se calentaron a 100°C durante 10 minutos para el curado. La resistencia a la rotura de los mismos se obtuvo posteriormente de acuerdo con JIS K 6251 "Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber-How to Acquire Value of Tensile Property" y el resultado de la medición se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

o: Resistencia a la rotura igual o superior a 2 MPa  
x: Resistencia a la rotura inferior a 2 MPa

55 [Pegajosidad]

60 Las composiciones que se iban a someter a prueba se aplicaron cada una con un grosor de 2 mm sobre una hoja de papel de liberación, y cada una se calentó a 100°C durante 10 minutos para el curado. El estado de la superficie de cada material endurecido se verificó mediante un examen digital y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

o: Ningún componente del material endurecido se adhirió al dedo.

x: Un componente del material endurecido se adhirió al dedo.

## [Propiedades reactivas]

Para evaluar la templabilidad de la composición curable por calor de tipo un paquete, se verificó la presencia o ausencia de un pico de absorción ( $2.260\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo isocianato que quedaba en la composición curable por calor de tipo un paquete después del curado se verificó utilizando un FT-IR (Nicolet iS10 fabricado por Thermo Fisher Scientific K.K.).

## Ejemplo 1 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era de  $29^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 69% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $13\ \mu\text{m}$ . Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de  $71\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 2 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio con un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era  $28^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 65% para realizar la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $8\ \mu\text{m}$ . Se adquirió una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de  $120\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 3 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Se colocaron 76,9 g de una amina sólida (1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) en un molino de chorro (un molino de chorro opuesto fabricado por Hosokawa Micron Corporation) en una atmósfera cuya temperatura era  $28^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 68% para ser pulverizado a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $4\ \mu\text{m}$ . Las partículas de amina sólida pulverizada y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un mezclador Henschel (un modelo FM20 fabricado por Nippon Coke Co., Ltd.). Después de mezclar los componentes entre sí durante 5 minutos, se obtuvo una amina recubierta con partículas finas. La cantidad de calor del segundo pico de absorción de la amina recubierta con partículas finas obtenida fue de  $187\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 4 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era de  $23^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 63% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $5\ \mu\text{m}$ . Se adquirió una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de  $120\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 5 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era de  $25^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 63% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $15\ \mu\text{m}$ . Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de  $37\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 6 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era  $71^{\circ}\text{C}$ ) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $0,02\ \mu\text{m}$  se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era  $15^{\circ}\text{C}$  y cuya humedad relativa era de 52% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de  $4\ \mu\text{m}$ . Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas cuya cantidad de calor del segundo pico de absorción era de  $63\ \text{J/g}$ .

## Ejemplo 7 (Producción de amina recubierta con partículas finas de acuerdo con la presente invención)

Una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era 71°C) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,02 µm se colocaron en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era 28°C y cuya humedad relativa era de 72% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de 10 µm. Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de 209 J/g.

Ejemplo comparativo 1 (Producción de amina recubierta con partículas finas que no forma parte de la presente invención)

Se colocaron 76,9 g de una amina sólida (1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era de 71°C) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,02 µm en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era de 35°C y cuya humedad relativa era de 85% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de 15 µm. Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de 263 J/g.

Ejemplo comparativo 2 (Producción de amina recubierta con partículas finas que no forma parte de la presente invención)

Se colocaron 76,9 g de una amina sólida (1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era de 71°C) en un molino de chorro (un molino de chorro opuesto fabricado por Hosokawa Micron Corporation) en una atmósfera cuya temperatura era de 32°C y cuya humedad relativa era de 73% para ser pulverizada a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de 5 µm. Las partículas de amina sólida pulverizada y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,02 µm se pusieron en un mezclador Henschel (un modelo FM20 fabricado por Nippon Coke Co., Ltd.) para mezclarlas entre sí durante 5 minutos para obtener una amina fina recubierta con partículas. La cantidad de calor del segundo pico de absorción de la amina recubierta con partículas finas obtenida fue de 374 J/g.

Ejemplo comparativo 3 (Producción de amina recubierta con partículas finas que no forma parte de la presente invención)

Se colocaron una amina sólida (76,9 g de 1,12-dodecanodiamina cuyo punto de fusión era de 71°C) y 23,1 g de partículas finas de óxido de titanio que tenían un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,02 µm en un molino de chorro en una atmósfera cuya temperatura era de 31°C y cuya humedad relativa era de 71% para llevar a cabo la pulverización y el recubrimiento del contenido. La amina sólida se pulverizó a partículas que tenían un tamaño medio de partícula de 4 µm. Se obtuvo una amina recubierta con partículas finas que tenía una cantidad de calor del segundo pico de absorción de 275 J/g.

Ejemplos 8 a 14 (Producción de composición curable por calor de tipo un paquete de acuerdo con la presente invención) y Ejemplos Comparativos 4 a 6 (Producción de composición curable por calor de tipo un paquete que no forma parte de la presente invención)

Los componentes que tenían cada una de las composiciones mostradas en la Tabla 1 a continuación se mezclaron y dispersaron a temperatura ambiente utilizando un agitador de mezcla para obtener una composición curable por calor de tipo un paquete. La composición curable por calor de tipo un paquete obtenida se curó a 100°C durante 10 minutos. La resistencia a la rotura, la pegajosidad y las propiedades reactivas de la composición curable por calor de tipo un paquete después del curado se evaluaron de acuerdo con los métodos de evaluación anteriores. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Tabla 1]

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Amina recubierta con partículas finas 1	9,1				
Amina recubierta con partículas finas 2		9,1			
Amina recubierta con partículas finas 3			9,1		
Amina recubierta con partículas finas 4				9,1	
Amina recubierta con partículas finas 5					9,1
Amina recubierta con partículas finas 6					
Amina recubierta con partículas finas 7					
Amina recubierta con partículas finas 8					
Amina recubierta con partículas finas 9					
Amina recubierta con partículas finas 10					
Componente isocianato	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Amina recubierta con partículas finas 1					
Amina recubierta con partículas finas 2					
Amina recubierta con partículas finas 3					
Amina recubierta con partículas finas 4					
Amina recubierta con partículas finas 5					
Amina recubierta con partículas finas 6	9,1				
Amina recubierta con partículas finas 7		9,1			
Amina recubierta con partículas finas 8			9,1		
Amina recubierta con partículas finas 9				9,1	
Amina recubierta con partículas finas 10					9,1
Componente isocianato	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9

Unidad: Partes en peso

5 [Aminas recubiertas con partículas finas 1 a 7]

Las aminas recubiertas con partículas finas 1 a 7 fueron las aminas recubiertas con partículas finas obtenidas respectivamente en los Ejemplos 1 a 7.

10 [Aminas recubiertas con partículas finas 8 a 10]

Las aminas recubiertas con partículas finas 8 a 10 fueron las aminas recubiertas con partículas finas obtenidas respectivamente en los Ejemplos Comparativos 1 a 3.

15 [Componente isocianato]

Un prepolímero NCO terminal que tiene una tasa de contenido de NCO terminal de 3,5% y una viscosidad de 20.000

mPa · s a 20°C. El prepolímero NCO terminal se obtuvo haciendo reaccionar 79,3 g de poliéter poliol que tenía un peso molecular promedio de 2.000 (Excenol 2020 producido por Asahi Glass Co., Ltd.) y 20,7 g de diisocianato de difenilmetano entre sí a una temperatura de reacción de 80°C durante 2 horas.

5

[Tabla 2]

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Tamaño medio de partícula de amina sólida	13	8	4	5	15	4
Cantidad de calor del segundo pico de absorción de amina recubierta con partículas finas (J/g)	71	120	187	120	37	63
Resistencia a la rotura	○	○	○	○	○	○
Pegajosidad	○	○	○	○	○	○
Absorción a 2.260 cm <sup>-1</sup> de FT-IR	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna

	Ejemplo 14	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Tamaño medio de partícula de amina sólida	10	15	5	4
Cantidad de calor del segundo pico de absorción de amina recubierta con partículas finas (J/g)	209	263	374	275
Resistencia a la rotura	○	X	X	X
Pegajosidad	○	X	X	X
Absorción a 2.260 cm <sup>-1</sup> de FT-IR	Ninguna	Presente	Presente	Presente

10

A partir del resultado mostrado en la Tabla 2, en cuanto a los Ejemplos 8 a 14, cada uno utilizando la amina recubierta con partículas finas de la invención, se obtuvo una excelente resistencia a la rotura, excelente pegajosidad y unas excelentes propiedades reactivas después del curado incluso a una temperatura de curado relativamente baja tal como 100°C. Por el contrario, en cuanto a los Ejemplos Comparativos 4 a 6, cada uno de los cuales utiliza la amina recubierta con partículas finas que no está de acuerdo con la presente invención, no se obtuvo ningún resultado excelente para ninguna de las resistencias a la rotura, la pegajosidad y las propiedades reactivas después del curado.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una amina recubierta con partículas finas que comprende una amina sólida que tiene un punto de fusión igual o superior a 50°C y un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 20 µm, en donde la amina recubierta con partículas finas tiene una cantidad de calor en el segundo pico de absorción, medida por un calorímetro de barrido diferencial al aumentar la temperatura de la temperatura ambiente a 200°C a una velocidad de 5°C/min, igual o inferior a 220 J/g, y la superficie de la amina sólida se recubre con partículas finas que tienen un tamaño medio de partícula igual a, o más pequeño que 2 µm, en donde el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas de amina sólida y las partículas finas se determinan mediante un aparato de medición de la distribución de tamaño de partícula por difracción-dispersión láser llevada a cabo de acuerdo con un método en seco y tomando el tamaño de partícula con el que la distribución acumulativa resultante de la sustancia que pasa era de 50% como tamaño medio de partícula.
- 10
- 15 2. La amina recubierta con partículas finas según la reivindicación 1, en donde la amina sólida es un compuesto de amina aromática o alifática.
- 20 3. La amina recubierta con partículas finas según la reivindicación 1 o 2, en donde la amina sólida tiene un tamaño medio de partícula de 1 µm a 20 µm.
- 25 4. La amina recubierta con partículas finas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la razón en peso de la amina sólida con respecto a las partículas finas es de 1/0,001 a 1/0,5.
5. La amina recubierta con partículas finas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las partículas finas son al menos una seleccionada del grupo que consiste en un poli(cloruro de vinilo), óxido de titanio, carbonato de calcio, arcilla, carbono, alúmina, talco, óxido de zinc y sílice.
- 30 6. Una composición curable por calor de tipo un paquete que comprende la amina recubierta con partículas finas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. La composición curable por calor de tipo un paquete según la reivindicación 6, que comprende un componente isocianato.