(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 758 354**

(51) Int. CI.:

C08G 59/62 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2016 PCT/JP2016/061474**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16163491**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16776657 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3281965**

(54) Título: **Composición de resina curable que contiene partículas poliméricas finas con fuerza de unión mejorada frente al desconchado por impacto**

(30) Prioridad:

09.04.2015 JP 2015080397

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2020

(73) Titular/es:

KANEKA CORPORATION (100.0%)
2-3-18, Nakanoshima, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8288, JP

(72) Inventor/es:

OKAMOTO, TOSHIHIKO y
NISHIMORI, SHOHEI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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 poliméricas finas con fuerza de unión mejorada frente al desconchado por impacto

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina curable que contiene una resina epoxi como componente principal y que tiene una excelente adherencia resistente al desconchado por impacto.

Técnica anterior

Los productos curados con resina epoxi tienen excelentes propiedades, tales como la estabilidad dimensional, la resistencia mecánica, el aislamiento eléctrico, la resistencia al calor, la resistencia al agua y la resistencia a las sustancias químicas. Sin embargo, existe el problema de que el producto curado de la resina epoxi tiene una propiedad muy frágil tal como una baja tenacidad a la fractura, y en algunos casos los problemas son producidos por esta propiedad en una amplia gama de aplicaciones.

El Documento de patente 1 describe una técnica en la que las partículas poliméricas finas que tienen una estructura núcleo-envoltura se dispersan en una composición de resina curable, que contiene una resina curable tal como una resina epoxi como componente principal.

Se ha utilizado un adhesivo que contiene la composición de resina epoxi que tiene tenacidad y resistencia al impacto como adhesivo estructural para vehículos, y en particular, la adherencia resistente al desconchado por impacto descrita en la norma ISO11343 se considera importante, de manera que se ha requerido la mejora de la adherencia resistente al desconchado por impacto en la composición de resina curable.

Además, los documentos de patente 2 y 3 describen técnicas en las que partículas poliméricas finas que tienen una estructura núcleo-envoltura en las que una capa de núcleo contiene caucho de dieno y una capa de envoltura contiene al menos un grupo hidroxilo, se dispersan en una composición de resina curable que contiene como componente principal un poliol que se utiliza en la formación de poliuretano y similares.

Por otro lado, el Documento de Patente 4 describe que las partículas poliméricas finas que tienen una estructura núcleo-envoltura y un agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas que tienen la estructura núcleo-envoltura se combinan con una composición adhesiva que contiene como componente principal una resina epoxi para mejorar la adherencia resistente al desconchado por impacto.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: WO2009/034966

Documento de patente 2: WO2014/196607

Documento de patente 3: WO2009/014037

Documento de patente 4: JP2009-506169

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, las técnicas de los documentos de patente 2 y 3 que contienen partículas poliméricas finas, un poliol, y un poliisocianato son esencialmente diferentes de la técnica del Documento de patente 4, que contiene como componente principal una resina epoxi.

Además, el Documento de Patente 4 describe que las partículas poliméricas finas con estructura núcleo-envoltura tienen, preferiblemente, como polímero que constituye una capa de envoltura, un grupo funcional que puede reaccionar químicamente con una resina epoxi y un agente de curado epóxico en una composición adhesiva. También, el Documento de patente 4 describe varios grupos funcionales tales como un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo amina, un grupo amida, un grupo carboxilo y similares, y describe como un agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas con estructura núcleo-envoltura diversos agentes endurecimiento tales como resina epoxi modificada con caucho, uretano bloqueado, y resina epoxi modificada con uretano. Sin embargo, en el Documento de Patente 4, no se describe que un grupo funcional determinado de la capa de envoltura se combine preferiblemente con un agente de endurecimiento determinado y no se sugiere que la combinación del grupo funcional de la capa de envoltura y el agente de endurecimiento mejore la adherencia resistente al desconchado por impacto. Además, el documento de patente 4 no describe ninguna idea para diseñar una composición de resina curable en la que se utilice un enlace químico de un grupo funcional (grupo hidroxilo) de la capa de envoltura de las partículas poliméricas finas

con estructura núcleo-envoltura y un agente de endurecimiento (uretano bloqueado).

En la composición de resina curable que contiene la resina epoxi, las partículas poliméricas finas y el uretano bloqueado, los autores de la presente invención han descubierto que la adherencia resistente al desconchado por impacto (por ejemplo, resistencia al desconchado dinámico) se cambia según un componente (particularmente un grupo hidroxilo) para formar la capa de envoltura de las partículas poliméricas finas y una cantidad del componente, para estudiar la capa de envoltura de las partículas poliméricas finas.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina curable que contenga como componente principal una resina epoxi y que tenga una excelente adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado.

El otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina curable que pueda evitar un aumento de la viscosidad de la composición de resina curable y que tenga una excelente adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado.

Medios para resolver el problema

En la composición de resina curable que contiene una resina epoxi (A), partículas poliméricas finas (B) que tienen una estructura de núcleo-envoltura y una capa de núcleo de caucho de dieno, y un agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas (B), los autores de la presente invención descubrieron que los objetos anteriormente mencionados se resuelven combinando partículas poliméricas finas que tengan un grupo hidroxilo de 0,01 a 0,8 mmol/g (preferiblemente de 0,01 a 0,4 mmol/g) en la capa de envoltura con uretano bloqueado (C) como el agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas (B), para completar la presente invención.

Específicamente, la esencia de la presente invención es la siguiente:

[1] Una composición de resina curable que contiene 100 partes en masa de una resina epoxi (A), de 1 a 100 partes en masa de partículas poliméricas finas (B), y de 1 a 100 partes en masa de un uretano bloqueado (C), en la que las partículas poliméricas finas tienen una estructura de núcleo-envoltura de una capa de núcleo y una capa de envoltura, la capa de núcleo contiene caucho de dieno, la capa de envoltura contiene al menos un grupo hidroxilo, y el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,8 mmol/g.

[2] La composición de resina curable de acuerdo con el apartado [1], en la que las partículas poliméricas finas (B) tienen la capa de envoltura polimerizada por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de envoltura se polimeriza con un monómero que tiene un grupo hidroxilo y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo, y un monómero de (met)acrilato.

[3] La composición de resina curable de acuerdo con los apartados [1] o [2], en la que el caucho de dieno es caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-estireno.

[4] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [3], en la que el uretano bloqueado (C) contiene un compuesto que incluye un prepolímero de uretano que tiene una estructura de polialquilenglicol terminada con un agente bloqueante.

[5] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [4], en la que una relación en masa de partículas poliméricas finas (B) a uretano bloqueado (C) es de 0,2 a 5,

[6] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [5], en la que la resina epoxi (A) contiene un diluyente reactivo de un poliepóxido, y la cantidad del diluyente reactivo es del 0,5 al 20 % en masa por 100 % en masa de la resina epoxi (A).

[7] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [6], en la que el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,4 mmol/g.

[8] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [7], en la que un agente de curado epóxico (D) está presente en una cantidad de 1 a 80 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxi (A).

[9] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [8], en la que un acelerador de curado (E) está presente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxi (A).

[10] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [9], en la que las partículas poliméricas finas (B) se dispersan en un estado de partículas primarias en la composición de resina curable.

[11] La composición de resina curable de acuerdo con uno cualquiera de los apartados de [1] a [10), en la que la resistencia dinámica a la escisión es más de 19 kN/m después de curar la composición de resina curable.

[12] Un producto curado obtenido al curar la composición de resina curable como se define en uno cualquiera de los apartados de [1] a [11].

[13] Una composición de resina curable de un paquete como se define en uno cualquiera de los apartados de [1] a [11).

[14] Un adhesivo estructural obtenido al contener la composición de resina curable como se define en uno cualquiera de los apartados de [1] a [11].

Efectos de la invención

La composición de resina curable de la presente invención puede mejorar la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado. Además, es preferible que se pueda evitar un aumento de la viscosidad de la composición de resina curable y que se pueda mejorar la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado.

Modo de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se explicará con detalle la composición de resina curable de la presente invención.

La composición de resina curable de la presente invención contiene 100 partes en masa de una resina epoxi (A), de 1 a 100 partes en masa de partículas poliméricas finas (B) y de 1 a 100 partes en masa de un uretano bloqueado (C), en la que las partículas poliméricas finas tienen una estructura núcleo-envoltura de una capa de núcleo y una capa de envoltura, la capa de núcleo contiene caucho de dieno, la capa de envoltura contiene al menos un grupo hidroxilo, y el contenido del grupo hidroxilo es de 0,01 a 0,8 mmol/g de las partículas poliméricas finas (B).

En lo sucesivo, la resina epoxi (A), las partículas poliméricas finas (B), y el uretano bloqueado (C) pueden estar representados por un componente (A), un componente (B), y un componente (C), respectivamente.

<Resina epoxi (A)>

La resina epoxi (A) se utiliza como un componente principal de la composición de resina curable de la presente invención. Como resina epoxi, se pueden utilizarvarias resinas epoxi duras, excepto la resina epoxi modificada con caucho y la resina epoxi modificada con uretano como se expone a continuación.

Ejemplos de las mismas incluyen una resina epoxi de bisfenol A, una resina epoxi de bisfenol F, una resina epoxi de bisfenol AD, una resina epoxi de bisfenol S, una resina epoxi de glicidiléter, una resina epoxi de glicidilamina, una resina epoxi de novolaca, una resina epoxi de glicidiléter, de un aducto de óxido de propileno de bisfenol A, una resina epoxi de bisfenol A (o F) hidrogenado, una resina epoxi fluorada, resinas epoxi ignífugas tal como un glicidiléter de tetrabromobisfenol A, una resina epoxi de glicidiléteréster del ácido p-hidroxibenzoico, una resina epoxi de m-aminofenol, una resina epoxi de diaminodifenilmetano, resinas epoxi alicíclicas, N,N-diglicidilanilina, N,N-diglicidil-o-toluidina, isocianurato de triglicidilo, dióxido de divinilbenceno, diglicidiléter de resorcinol, diglicidiléter de polialquilenglicol, diglicidiléter de glicol, diglicidilésteres de ácidos polibásicos alifáticos, diglicidiléteres de alcoholes alifáticos polihídricos tal como el glicerol, una resina epoxi modificada con quelato, una resina epoxi hidantoína, polímeros insaturados epoxidados tal como una resina de petróleo, una resina de glicidiléter que contiene amino, y los compuestos epóxicos obtenidos al preparar un bisfenol A (o F), un ácido polibásico, o similares, experimentan una reacción de adición con las resinas epoxi anteriormente mencionadas . Sin embargo, la resina epoxi no está limitada a las resinas epoxi anteriormente mencionadas, y se pueden utilizarresinas epoxi comúnmente utilizadas.

El diglicidiléter de polialquilenglicol incluye diglicidiléter de polietilenglicol, diglicidiléter de polipropilenglicol y similares. El diglicidiléter de glicol incluye concretamente diglicidiléter de neopentilglicol, diglicidiléter de 1,4-butanodiol, diglicidiléter de 1,6-hexanodiol, diglicidiléter de ciclohexandimetanol y similares. El diglicidiléster del ácido polibásico alifático incluye diglicidiléster de ácido dímero, diglicidiléster de ácido adípico, diglicidiléster de ácido sebácico, diglicidiléster de ácido maleico. El glicidiléter del alcohol alifático polivalente incluye triglicidiléter de trimetilolpropano, triglicidil éter de trimetilol etano, poliglicidiléter modificado con aceite ricino, triglicidil éter de glicerina propoxilado, poliglicidiléter de sorbitol y similares. Un compuesto epóxico obtenido de la reacción de adición de ácido polibásico y similares a una resina epoxi como se describe en el documento de patente WO 2010/098950 incluye los productos de reacción de adición del dímero de ácido graso de tall oil (ácido dimérico) y resina epoxi de bisfenol A. Estas resinas epoxi se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

Además, el diglicidiléter de polialquilenglicol, el diglicidiléter de glicol, el diglicidiléster del ácido polibásico alifático, el glicidiléter del alcohol alifático polivalente son resinas epoxi que tienen una viscosidad relativamente más baja, y sirven como diluyente reactivo en el caso de que se utilicen con otras resinas epoxi tales como la resina epoxi bisfenol A y la resina epoxi bisfenol F. Por lo tanto, se puede mejorar el equilibrio entre la viscosidad de la composición y la propiedad física del producto curado. Es decir, la resina epoxi (A) contiene preferiblemente el diluyente reactivo del poliepóxido. Por otro lado, un monoepóxido sirve como diluyente reactivo como se establece a continuación, y no está presente en la resina epoxi (A). La cantidad del diluyente reactivo (diluyente reactivo de poliepóxido) 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 epoxi (A).

Entre estos, el diluyente reactivo del poliepóxido es preferiblemente diglicidiléter de polialquilenglicol o diglicidiléter de glicol, más preferiblemente diglicidiléter de polietilenglicol, diglicidiléter de polipropilenglicol, diglicidiléter de 1,4-butanodiol, diglicidiléter de 1,6-hexanodiol, e incluso más preferiblemente diglicidiléter de polipropilenglicol, diglicidiléter de 1,6-hexanodiol.

La resina epoxi modificada con quelato es un producto de reacción de la resina epoxi y un compuesto que contiene un grupo funcional quelato (ligando quelato). En el caso de añadir la resina epoxi modificada con quelato a la composición de resina curable de la presente invención para utilizar como adhesivo para vehículos, se puede mejorar la adhesividad a la superficie del material metálico contaminado con sustancias oleosas. El grupo funcional quelato es un grupo funcional de un compuesto que tiene múltiples coordinaciones que tienen la capacidad de quelatarse con iones metálicos en una molécula, e incluye un grupo ácido que contiene fósforo (por ejemplo, $-PO(OH)_2$), un grupo carboxilo ($-CO_2H$) , un grupo ácido que contiene azufre (por ejemplo, $-SO_3H$), un grupo amino y un grupo hidroxilo (particularmente, grupos hidroxilo adyacentes entre sí en un anillo aromático) y similares. El ligando quelato incluye etilendiamina, bipiridina, ácido etilendiaminotetraacético, fenantrolina, porfirina, éter corona y similares. Una resina epoxi modificada con quelato disponible en el mercado incluye una resina adeka EP-49-10N fabricada por ADEKA CORPORATION y similares.

La cantidad de resina epoxi modificada con quelato es preferiblemente del 0,1 al 10 % en masa, y más preferiblemente del 0,5 al 3 % en masa por 100 % en masa de la resina epoxi (A). Entre estas resinas epoxi, la resina epoxi que tiene al menos dos grupos epoxi en una molécula es preferible porque las redes tridimensionales se introducen fácilmente en el producto curado debido a la alta reactividad durante el curado.

Entre las resinas epoxi, son preferibles la resina epoxi bisfenol A y la resina epoxi bisfenol F, y la resina epoxi bisfenol A es particularmente preferida debido al alto módulo elástico del producto curado obtenido, excelente resistencia al calor y adhesividad, y coste relativamente bajo.

Además, entre varias resinas epoxi, la resina epoxi tiene preferiblemente el equivalente epóxico de menos de 220, más preferiblemente el equivalente epóxico de 90 o más y de 210 o menos, e incluso más preferiblemente el equivalente epóxico es de 150 o más y de 200 o menos en vista del alto módulo elástico y la resistencia al calor del producto curado obtenido.

En particular, son preferidas la resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F que tienen el equivalente epoxi de menos de 220 porque son líquidas a temperatura ambiente y el manejo de la composición de resina curable obtenida es bueno.

La resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F que tienen el equivalente epoxi de 220 o más y de menos de 5.000 están presentes en una cantidad de preferiblemente 40 % en masa o menos, más preferiblemente del 20 % en masa o menos del 100 % en masa de la resina epoxi (A) en vista de la excelente resistencia al impacto de los productos curados obtenidos. Por el contrario, la viscosidad de la composición aumenta, y la trabajabilidad se deteriora en algunos casos.

<Partículas poliméricas finas (B)>

La composición de resina curable de la presente invención utiliza de 1 a 100 partes en masa de partículas poliméricas finas (B) que tienen una estructura núcleo-envoltura de una capa de núcleo y de una capa de envoltura, conteniendo la capa de núcleo caucho de dieno y conteniendo la capa de envoltura un grupo hidroxilo de 0,01 a 0,8 mmol/g en relación con 100 partes en masa de la resina epoxi (A). El producto curado obtenido tiene una excelente tenacidad y una adherencia resistente al desconchado por impacto de los efectos de mejorar la tenacidad de la partícula polimérica fina (B).

La capa de núcleo de las partículas poliméricas finas (B) es caucho de dieno que tiene menor afinidad por la resina epoxi (A), y el aumento de la viscosidad debido al hinchamiento de la capa de núcleo en la resina epoxi no se produce en el tiempo. Además, la capa de núcleo es de caucho de dieno, de modo que la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado es mayor en comparación con el uso de partículas poliméricas finas que tienen caucho de polisiloxano o caucho acrílico. Además, cuando se combinan las partículas poliméricas finas (B) que tienen el grupo hidroxilo en la capa de envoltura y el uretano bloqueado (C), la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado mejora notablemente debido a un enlace químico del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) con un grupo isocianato formado al liberar el agente de bloqueo del uretano bloqueado (C).

Cuando el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B), preferiblemente el contenido del grupo hidroxilo de la capa de envoltura de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,8 mmol/g, se puede obtener el producto curado con una excelente adherencia resistente al desconchado por impacto. En el caso en que el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas sea inferior a 0,01 mmol/g, el producto curado obtenido tiene una tendencia a disminuir la adherencia resistente al desconchado por impacto. En el caso en que el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas sea superior a 0,8 mmol/g, la composición después del almacenamiento tiene una tendencia a aumentar la viscosidad y el manejo de la composición tiende a volverse difícil.

El contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,8 mmol/g, preferiblemente de 0,02 a 0,6 mmol/g, más preferiblemente de 0,03 a 0,5 mmol/g, incluso más preferiblemente de 0,04 a 0,4 mmol/g, y con especial preferencia de 0,05 a 0,3 mmol/g desde el punto de vista de la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado obtenido y el fácil manejo de la composición de resina curable.

La cantidad de partículas poliméricas finas (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, incluso más preferiblemente de 3 a 30 partes en masa, y aún más preferiblemente de 4 a 20 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxi (A), a partir del equilibrio entre el fácil manejo de la composición de resina curable obtenida y los efectos de mejorar la tenacidad del producto curado obtenido.

El diámetro de partícula de las partículas poliméricas finas no está particularmente limitado, y el diámetro medio de partícula en volumen (Mv) de las partículas poliméricas finas es preferiblemente de 10 a 2.000 nm, más preferiblemente de 30 a 600 nm, más preferiblemente de 50 a 400 nm, incluso más preferiblemente de 50 a 300 nm, y especialmente preferiblemente de 100 a 200 nm en vista de la productividad industrial. El diámetro medio de partícula en volumen de las partículas poliméricas finas se puede medir usando Microtrack UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.).

En la composición de la presente invención, las partículas poliméricas finas (B) tienen preferiblemente un ancho de valor medio de 0,5 veces o más y 1 vez o menos el diámetro medio de partículas en número en la distribución de tamaños de partículas en número, porque la composición de resina curable obtenida tiene menor viscosidad y se maneja fácilmente.

Las partículas poliméricas finas (B) tienen preferiblemente el máximo de dos o más en la distribución de tamaño de partícula en número, con el fin de realizar fácilmente una distribución de tamaño de partícula determinada, más preferiblemente el máximo de dos o tres, y más preferiblemente el máximo de dos en vista del trabajo y el coste durante la fabricación. Especialmente, es preferible que las partículas poliméricas finas (B) contengan partículas poliméricas finas que tengan un diámetro medio de partículas en volumen de no menos de 10 nm y de menos de 150 nm en una cantidad del 10 al 90 % en masa y partículas poliméricas finas que tengan el diámetro medio de partículas en volumen de no menos de 150 nm y de no más de 2.000 nm en una cantidad del 90 al 10 % en masa.

Es preferible que las partículas poliméricas finas (B) se dispersen en el estado de la partícula primaria en la composición de resina curable. En la presente invención, "las partículas poliméricas finas se dispersan en el estado de la partícula primaria en la composición de resina curable" (en adelante, denominada, en algunos casos, dispersión primaria) significa que las partículas poliméricas finas se dispersan sustancialmente de manera individual (sin contactar entre sí). El estado de dispersión de las partículas poliméricas finas se puede confirmar al disolviendo una parte de la composición de resina curable en un disolvente tal como metiletilcetona, y midiendo el diámetro de partícula usando un dispositivo de medición de diámetro de partículas con dispersión de haz de láser y similares.

El valor del diámetro medio de partícula en volumen (Mv)/el diámetro medio de partícula en número (Mn) ya que la medición del diámetro de partícula no está particularmente limitada, y el valor del diámetro medio de partícula en volumen (Mv)/el diámetro medio de partícula en número (Mn) es preferiblemente de 3 o menos, más preferiblemente de 2,5 o menos, incluso más preferiblemente de 2 o menos, y con especial preferencia de 1,5 o menos. En el caso en que el valor del diámetro medio de partícula en volumen (Mv)/el diámetro medio de partícula en número (Mn) sea de 3 o menos, se dispersan favorablemente las partículas poliméricas finas. Por otro lado, la composición de resina curable que tenga una distribución de tamaño de partícula de más de 3 tiene propiedades físicas más bajas, tales como la resistencia al impacto y la adhesividad del producto curado obtenido en algunos casos.

El diámetro medio de partícula en volumen (Mv)/el diámetro medio de partícula en número (Mn) se puede medir usando Microtrack UPA (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.), y dividiendo Mv por Mn.

La "dispersión estable" de las partículas poliméricas finas significa que las partículas poliméricas finas se dispersan durante un largo período en condiciones generales sin añadirse, separarse y precipitarse en la capa continua. Preferiblemente, la distribución de las partículas poliméricas finas no cambia sustancialmente en la capa continua, y la "dispersión estable" se puede mantener incluso cuando la composición que contiene las partículas poliméricas finas se calienta en el intervalo exento de peligro con el fin de agitar la composición y disminuir la viscosidad de la composición. Las partículas poliméricas finas (B) se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

La estructura de la partícula polimérica fina (B) no está particularmente limitada, pero la partícula polimérica fina (B) tiene preferiblemente la estructura núcleo-envoltura de dos o más capas. Además, la partícula polimérica fina (B) puede tener una estructura que tenga tres o más capas que comprendan una capa de núcleo, una capa intermedia aplicada sobre la capa de núcleo y una capa de envoltura aplicada sobre la capa intermedia.

En lo sucesivo, se explica concretamente cada capa de la partícula polimérica fina.

<< 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 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 de gel de preferiblemente no menos del 60 % en masa, más preferiblemente no menos del 80 % en masa, más preferiblemente no menos del 90 % en masa, y especialmente preferiblemente no menos del 95 % en masa.

El contenido de gel utilizado en esta invención significa que una relación de una cantidad insoluble con respecto a una cantidad total de una cantidad insoluble y una cantidad soluble en el caso en que 0,5 g de partículas poliméricas finas obtenidas por coagulación y secas se sumergieron en 100 g de tolueno, y una parte insoluble y una parte soluble se dividieron después de reposar a 23 ºC durante 24 horas.

Un monómero de dieno conjugado para formar el caucho de dieno utilizado en la capa de núcleo elástica incluye 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno y similares. Estos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más monómeros.

El monómero de dieno conjugado está presente preferiblemente en una cantidad del 50 al 100 % en masa, más preferiblemente del 70 al 100 % en masa, e incluso más preferiblemente del 90 al 100 % en masa por 100 % en masa de la capa de núcleo. En el caso en que el contenido del monómero de dieno conjugado sea inferior al 50 % en masa, el producto curado obtenido tiene una tendencia a disminuir la adherencia resistente al desconchado por impacto.

Un monómero de vinilo polimerizable con el monómero de dieno conjugado incluye vinil arenos tales como estireno, metilestireno, monocloroestireno, dicloroestireno; ácidos vinil carboxílicos 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 dialilftalato, trialilcianurato, trialilisocianurato, divinilbenceno. El monómero de vinilo se puede utilizarindividualmente o en combinación de dos o más monómeros de vinilo. El monómero es especialmente preferiblemente estireno.

El monómero de vinilo copolimerizable con el monómero de dieno conjugado puede estar presente en el intervalo de preferiblemente 0 al 50 % en masa, más preferiblemente del 0 al 30 % en masa, e incluso más preferiblemente del 0 al 10 % en masa del 100 % en masa de la capa de núcleo. En el caso en que el contenido del monómero de vinilo copolimerizable con el monómero de dieno conjugado sea superior al 50 % en masa, el producto curado obtenido tiene una tendencia a disminuir la adherencia resistente al desconchado por impacto.

Desde el punto de vista de los efectos de mejorar notablemente la tenacidad y la adherencia resistente al desconchado por impacto, así como de aumentar apenas la viscosidad con el tiempo por el hinchamiento del núcleo debido a una menor afinidad por la resina de matriz, es preferible utilizar caucho de butadieno con 1,3-butadieno, o el caucho de butadieno-estireno de un copolímero de 1,3-butadieno y estireno, y siendo más preferido el caucho de butadieno. Además, el caucho de butadieno-estireno es más preferido para mejorar la transparencia del producto curado obtenido a partir del ajuste del índice de refracción.

En la presente invención, la temperatura de transición vítrea de la capa de núcleo es preferiblemente no más de 0 ºC, más preferiblemente no más de -20 ºC, más preferiblemente no más de -40 ºC, y especialmente preferiblemente no más de -60 ºC, con el fin de mejorar la tenacidad del producto curado obtenido. En lo sucesivo, la temperatura de transición vítrea se denomina "Tg" en algunos casos.

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

La cantidad de la capa de núcleo es preferiblemente del 40 al 97 % en masa, más preferiblemente del 60 al 95 % en masa, más preferiblemente del 70 al 93 % en masa, y especialmente preferiblemente del 80 al 90 % en masa por 100 % en masa del conjunto partículas poliméricas finas. En el caso de la capa de núcleo de menos del 40 % en masa, se puede reducir el efecto de mejorar la tenacidad del producto curado. En el caso de la capa de núcleo de más del 97 % en masa, las partículas poliméricas finas se agregan fácilmente, y el manejo de la composición de resina curable puede volverse difícil debido a la alta viscosidad.

En la presente invención, la capa de núcleo puede estar compuesta por monocapa en algunos casos, y puede estar compuesta por multicapas que contienen una capa que tiene elasticidad de caucho. En el caso de que la capa de núcleo esté compuesta de multicapa, la composición polimérica de cada capa puede ser diferente entre sí dentro del intervalo de las descripciones anteriores.

<< Capa intermedia >>

En la presente invención, se puede formar una capa intermedia entre la capa de núcleo y la capa de envoltura según sea necesario. Especialmente, la capa intermedia se puede formar como una capa de caucho reticulado como se

expone a continuación. Es preferible que la capa intermedia no esté presente, particularmente la siguiente capa de caucho reticulado no está presente desde el punto de vista de los efectos de mejorar la tenacidad y la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado obtenido.

Cuando se utiliza la capa intermedia, la relación 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 con especial preferencia de 1 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de la capa de núcleo.

La capa de caucho reticulado es un polímero de la capa intermedia polimerizada con componentes de la capa de caucho reticulado que contiene 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 de caucho reticulado tiene el efecto de disminuir la viscosidad de la composición de resina curable de la presente invención, y de mejorar la dispersabilidad de las partículas poliméricas finas (B) con respecto a la resina epoxi (A). Además, la capa de caucho reticulado tiene el efecto de mejorar la densidad de reticulación de la capa de núcleo y la eficacia del injerto de la capa de envoltura.

El monómero multifuncional no contiene monómero de dieno conjugado, tal como butadieno, e incluye (met)acrilato de alilo alquilo tal como (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de alilo alquilo; (met)acrilato de alilo oxialquilo; (met)acrilato multifuncional que tiene dos o más grupos (met)acrílicos tales 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. Son especialmente preferidos el metacrilato de alilo y el isocianurato de trialilo. En la presente invención, (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

<< Capa de envoltura >>

La capa de envoltura que existe en la parte más externa de las partículas poliméricas finas es un polímero polimerizado con un monómero para formar la capa de envoltura. La capa de envoltura contiene un polímero de envoltura para mejorar la compatibilidad de las partículas poliméricas finas (B) y la resina epoxi (A) y dispersar las partículas poliméricas finas en el estado de partícula primaria en la composición de resina curable o el producto curado obtenido a partir de ella mediante la presente invención.

El polímero para formar la capa de envoltura se injerta preferiblemente sobre la capa de núcleo y/o la capa intermedia. En las partículas poliméricas finas, la capa de envoltura se polimeriza preferiblemente por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de envoltura se polimeriza con los monómeros para formar la capa de envoltura. Cuando se hace referencia a la frase "injertado sobre la capa de núcleo", la presente invención contiene una realización en la que la capa de envoltura 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 utilizado en la formación de la capa de envoltura se polimerice por injerto sobre el polímero del núcleo para formar la capa de núcleo (cuando la capa intermedia está presente, el monómero se polimeriza por injerto sobre el polímero intermedio para formar la capa intermedia, lo mismo se aplica en lo sucesivo), y el polímero de envoltura se une químicamente al polímero de caucho (cuando el polímero de caucho está cubierto con la capa intermedia, es preferible que el polímero de la envoltura se una químicamente al polímero de la capa intermedia). Es preferible que el polímero de envoltura se forme mediante polimerización por injerto del monómero para formar la capa de envoltura bajo la presencia del polímero de núcleo (cuando el polímero de núcleo se cubre con el polímero intermedio, el polímero de núcleo en el que se forma el polímero intermedio), y una parte o la totalidad del polímero de núcleo esté cubierto con el polímero de envoltura. Dicha polimerización se puede llevar a cabo añadiendo un monómero para transformar el polímero de envoltura en 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 envoltura es preferiblemente un monómero que tiene un grupo hidroxilo, un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo, un monómero de (met)acrilato, y más preferiblemente un monómero que tiene un grupo hidroxilo, un monómero de vinilo aromático, un monómero de (met)acrilato en vista de la compatibilidad y la dispersabilidad de las partículas poliméricas finas (B) de la composición de resina curable. Estos monómeros para formar la capa de envoltura se pueden utilizar individualmente 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, con especial preferencia del 67 al 85 % en masa, y lo más preferiblemente del 67 al 80 % en masa del 100 % en masa del monómero para formar la capa de envoltura.

Con el fin de mejorar la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado obtenido al curar la composición de resina curable de la presente invención, se polimeriza un monómero para formar la capa de envoltura con al menos un monómero que tenga un grupo hidroxilo desde el punto de vista del enlace químico de las partículas poliméricas finas y el grupo isocianato producido al liberar el agente de bloqueo del uretano bloqueado (C) como se expone a continuación.

La cantidad del monómero que tiene un grupo hidroxilo es preferiblemente del 0,5 al 90 % en masa, más preferiblemente del 1 al 70 % en masa, incluso más preferiblemente del 3 al 50 % en masa, y con especial preferencia

del 5 al 25 % en masa del 100 % en masa del monómero para formar la capa de envoltura. Cuando la cantidad de monómero que tiene un grupo hidroxilo es inferior al 0,5 % en masa del 100 % en masa del monómero para formar la capa de envoltura, también disminuye la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado. Cuando la cantidad del monómero que tiene un grupo hidroxilo es más del 90 % en masa del 100 % del monómero para formar la capa de envoltura, la viscosidad de la composición de resina curable aumenta, y el manejo de la composición se vuelve difícil en algunos casos.

El monómero que tiene un grupo hidroxilo se utiliza preferiblemente para la formación de la capa de envoltura, y más preferiblemente se utiliza únicamente para la capa de envoltura.

El monómero para formar la capa de envoltura 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 amino, un grupo imida, un grupo ácido carboxílico, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, un éster cíclico, un grupo amida cíclico, un grupo benzoxazina y un grupo éster cianato, y contiene más preferiblemente un monómero que tiene un grupo epoxi, en vista del enlace químico de las partículas poliméricas finas (B) a la resina epoxi (A) con el fin de mantener la buena dispersabilidad sin coagular las partículas poliméricas finas (B) en el material curado y el polímero y producir el enlace químico con el componente (A).

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, con especial preferencia del 3 al 20 % en masa del 100 % en masa del monómero para formar la capa de envoltura. Cuando la cantidad de monómero que tiene un grupo epoxi es inferior al 0,5 % en masa del 100 % en masa del monómero para formar la capa de envoltura, se reduce en algunos casos el efecto de mejorar la resistencia al impacto del producto curado, y además también se reduce la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado. Cuando la cantidad de monómero que tiene un grupo epoxi es más del 90 % en masa del 100 % del monómero para formar la capa de envoltura, se reduce el efecto de mejorar la resistencia al impacto, y además se deteriora en algunos casos la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado.

El monómero que tiene un grupo epoxi se utiliza preferiblemente para la formación de la capa de envoltura, y más preferiblemente se utiliza únicamente para la capa de envoltura.

Además, un monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales se utiliza preferiblemente como un monómero para formar la capa de envoltura porque se evita el hinchamiento de las partículas poliméricas finas en la composición de resina curable, o la viscosidad de la composición de resina curable se vuelve baja para mejorar el manejo. Por el contrario, es preferible que el monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales no se utilice como el monómero para formar la capa de envoltura desde el punto de vista de los efectos de mejorar la tenacidad y la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado obtenido.

El monómero multifuncional puede estar presente en una cantidad de, por ejemplo, el 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 envoltura.

Un ejemplo concreto del monómero de vinilo aromático incluye estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno y similares.

Un ejemplo concreto del monómero de cianuro de vinilo incluye acrilonitrilo, metacrilonitrilo, o similares.

El ejemplo concreto del monómero de (met)acrilato incluye éster alquílico de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y similares.

Los ejemplos concretos de monómeros que tienen un grupo hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxialquilo lineal (particularmente (met)acrilato de hidroxialquilo C1-6 lineal) tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; (met)acrilato de hidroxilo modificado con caprolactona; (met)acrilato de alquilo ramificado con hidroxilo tal como acrilato de alfa-(hidroximetil)metilo, acrilato de alfa-(hidroximetil)etilo; (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo tales como mono(met)acrilato de poliéster diol (particularmente poliéster diol saturado) obtenido haciendo reaccionar ácido carboxílico divalente (ácido ftálico y similares) y alcohol divalente (propilenglicol y similares).

Un ejemplo concreto del monómero que tiene un grupo epoxi incluye un monómero de vinilo que contiene un grupo glicidilo tal como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 4 (hidroxi)butilo, glicidil éter, alil glicidil éter y similares.

Un ejemplo concreto del monómero multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales se ejemplifica con el mismo monómero que el monómero multifuncional anteriormente mencionado. El monómero multifuncional es preferiblemente metacrilato de alilo e isocianurato de trialilo.

En la presente invención, la capa de envoltura es un polímero polimerizado con (100 % en masa de) el monómero para formar la capa de envoltura 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 a 30 % en masa, más preferiblemente el 0 % 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 al 50 % en masa (preferiblemente del 0 al 30 % en masa, más preferiblemente del 0 % en masa) del monómero que tiene un grupo epoxi (preferiblemente, metacrilato de glicidilo). Este polímero de envoltura puede mostrar efectos bien equilibrados de mejorar la tenacidad deseada y la propiedad mecánica. Estos monómeros se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más monómeros.

La capa de envoltura se puede polimerizar con otro monómero además del monómero anteriormente mencionado. La velocidad de injerto de la capa de envoltura es preferiblemente del 70 % o superior, más preferiblemente del 80 % o superior, e incluso más preferiblemente del 90 % o superior. En el caso de una velocidad de injerto de menos del 70 %, se puede aumentar la viscosidad de la composición de resina curable. Por lo demás, el método para calcular la velocidad de injerto es el siguiente.

El polvo de las partículas poliméricas finas se obtiene coagulando y deshidratando el látex acuoso que contiene las partículas poliméricas finas, y secando las partículas poliméricas finas. Luego, se sumergen 2 g del polvo de las partículas poliméricas finas en 100 g de metiletilcetona (MEK) a 23 ºC 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 lo tanto, la velocidad de injerto se calcula determinando una relación de contenido insoluble en MEK con respecto al contenido total de contenido insoluble en MEK y contenido insoluble en metanol.

<< Método para producir partículas poliméricas finas >>

(Método para producir la capa de núcleo)

Cuando el polímero de la capa de núcleo para constituir las partículas poliméricas finas utilizadas en la presente invención se polimeriza con al menos un monómero (primer monómero) seleccionado de monómero de dieno (monómero de dieno conjugado) y (met)acrilato, la capa de núcleo se puede preparar según polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en micro-suspensión y similares, y se pueden utilizar los métodos descritos en el documento de patente WO2005/028546.

Además, cuando el polímero de la capa de núcleo contiene el polímero de polisiloxano, la capa de núcleo se puede preparar mediante polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en micro-suspensión y similares. La capa de envoltura se puede preparar de acuerdo con los métodos del documento de patente WO 2006/070664.

(Método para formar la capa de envoltura y la capa intermedia)

La capa intermedia se puede formar 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 obtenga 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.

La capa de envoltura se puede formar polimerizando un monómero para formar la capa de envoltura con una polimerización por radicales conocida. En el caso en que un precursor de partículas poliméricas que constituye la capa de núcleo o la capa de núcleo envuelta con la capa intermedia se obtenga como una emulsión, es preferible que la polimerización del monómero para formar la capa de envoltura se lleve a cabo con la polimerización en emulsión, y la capa de envoltura se puede preparar según los métodos del documento de patente WO 2005/028546.

Los siguientes dispersantes se pueden mencionar como ejemplos de emulsionantes (dispersantes) que se pueden utilizar en la polimerización en emulsión: varios ácidos que incluyen ácidos alquil o aril sulfónicos tales como ácido dioctilsulfosuccínico y ácido dodecilbencenosulfónico, ácidos alquil o ariléter sulfónicos, ácidos alquil o aril sulfúricos tales como ácidos dodecilsulfúricos, ácidos alquil o ariléter sulfúricos, ácidos fosfóricos sustituidos con alquilo o arilo, ácidos fosfóricos sustituidos con alquil o ariléter, ácidos N-alquil o aril sarcosínicos tales como ácido dodecilarcosínico, ácidos alquil o aril carboxílicos tales como ácido oleico y ácido esteárico, y ácidos alquil o ariléter carboxílicos, y emulsionantes aniónicos (dispersantes) tales como sales de metales alcalinos o sales de amonio de estos ácidos; emulsionantes no iónicos (dispersantes) tales como polietilenglicoles sustituidos con alquilo o arilo; y derivados de alcohol polivinílico, celulosas sustituidas con alquilo, polivinilpirrolidona, y ácido poliacrílico. Cualquiera de estos emulsionantes (dispersantes) se puede utilizar solo, o se pueden utilizar dos o más de éstos en combinación.

La cantidad del emulsionante (dispersante) es preferiblemente tan pequeña como sea posible, pero debe garantizarse la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas finas en el látex acuoso. El emulsionante (dispersante) tiene preferiblemente la mayor solubilidad en agua posible. Un emulsionante (dispersante) que tenga una alta solubilidad en agua se puede retirar fácilmente con agua, y por lo tanto se puede evitar fácilmente su mala influencia en el producto curado final.

En el caso de adoptar la polimerización en emulsión, como iniciadores conocidos, se puede utilizar un iniciador de

descomposición térmica tal como 2,2'-azobisisobutilonitrilo, peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de amonio.

Además, los iniciadores de tipo redox de peróxidos tales como peróxidos orgánicos (p. ej., carbonato de t-butilperoxi isopropilo, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-hexilo, etc.) y peróxidos inorgánicos (p. ej., peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de amonio, etc.) en combinación con agentes reductores (p. ej., formaldehído sulfoxilato de sodio, glucosa, etc.) según sea necesario y sales de metales de transición (p. ej. sulfato ferroso, etc.) según sea necesario, agentes quelantes (por ejemplo, etilendiaminotetraacetato disódico, etc.) según sea necesario, o también se pueden utilizar otros compuestos que contienen fósforo (por ejemplo, pirofosfato de sodio, etc.) según sea necesario.

En el caso de la polimerización mediante un iniciador de tipo redox, es posible llevar a cabo la polimerización incluso a una temperatura baja a la que el peróxido no produce una descomposición sustancialmente térmica y establecer la temperatura de polimerización en un amplio intervalo, y por lo tanto se prefiere dicha polimerización. Sobre todo, los peróxidos orgánicos tales como el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de dicumilo, y el hidroperóxido de t-butilo se utilizan preferiblemente como iniciadores de tipo redox.

La cantidad del iniciador o la cantidad del agente reductor/sal de metal de transición/agente quelante cuando se utiliza un iniciador de tipo redox se puede utilizaren el intervalo conocido en la técnica. Además, cuando se polimeriza un monómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales, se puede utilizar un agente de transferencia de cadena conocido en el intervalo conocido en la técnica. Es posible utilizar adicionalmente un tensioactivo, y dicho uso del tensioactivo también se incluye en el intervalo conocido.

Las condiciones a aplicar en la polimerización, tales como la temperatura, la presión de polimerización, y la desoxidación, son las que ya se conocen en la técnica. Además, la polimerización del monómero para la formación de la capa intermedia se puede llevar a cabo en una etapa o en dos o más etapas. Dicha polimerización incluye, por ejemplo, un método para añadir un monómero para la formación de una capa intermedia en una sola vez a una emulsión de un cuerpo elástico de caucho que constituye una capa de núcleo elástica, un método para añadir de manera continua un monómero para la formación de una capa intermedia a una emulsión de cuerpo elástico de caucho que constituye una capa de núcleo elástica y, además, un método para llevar a cabo la polimerización después de 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.

<Uretano bloqueado (C)>

La composición de resina curable de la presente invención contiene esencialmente de 1 a 100 partes en masa de uretano bloqueado (C) por 100 partes en masa de la resina epoxi (A). Cuando el uretano bloqueado (C) se combina con partículas poliméricas finas (B) que tienen un grupo hidroxilo sobre la capa de envoltura, el producto curado obtenido al curar la composición de resina curable presenta notablemente una excelente adherencia resistente al desconchado por impacto.

El uretano bloqueado es un elastómero y un compuesto que contiene un grupo uretano y/o un grupo urea y todo o parte del grupo isocianato en el terminal del compuesto está protegido con diversos agentes bloqueantes que tienen un grupo hidrógeno activo. De manera particularmente preferible, el uretano bloqueado es un compuesto en el que todo el grupo isocianato en el terminal está protegido con el agente bloqueante. El compuesto se obtiene haciendo reaccionar un polímero orgánico que tiene un grupo hidrógeno activo en el terminal con un compuesto de poliisocianato en una cantidad en exceso para preparar un polímero (prepolímero de uretano) que tenga un grupo uretano y/o un grupo urea en una cadena principal y un grupo isocianato en el terminal, y posteriormente o simultáneamente proteger todo o parte de un grupo isocianato del prepolímero de uretano con un agente bloqueante que tenga un grupo hidrógeno activo.

El uretano bloqueado se representa, por ejemplo, mediante la siguiente fórmula general (1):

$$A\text{-}(NR^2\text{-}C(=O)\text{-}X)_a \qquad (1)$$

en la que cada uno de R_2 del número a, es un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono. a es un número medio de grupo isocianato protegido, por una molécula. a es preferiblemente 1,1 o superior, más preferiblemente de 1,5 a 8, incluso más preferiblemente de 1,7 a 6, y con especial preferencia de 2 a 4. X es un residuo que excluye un átomo de hidrógeno activo del agente bloqueante. A es un residuo que excluye un grupo isocianato en el terminal de un prepolímero que tiene un grupo isocianato en el terminal.

El grupo hidrocarbonado puede ser un grupo hidrocarbonado alifático, un grupo hidrocarbonado alicíclico, y un grupo hidrocarbonado aromático. El grupo hidrocarbonado alifático incluye grupos alquilo tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo dodecilo; grupo alquenilo tal como grupo etenilo, grupo propenilo, grupo butenilo, grupo pentenilo, grupo hexenilo, grupo heptenilo, grupo octenilo, grupo nonenilo, grupo decenilo, grupo undecenilo, grupo dodecenilo y similares. El grupo hidrocarbonado alifático puede ser lineal o ramificado. El grupo hidrocarbonado alicíclico incluye grupo cicloalquilo tal como grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo,

grupo ciclooctilo, grupo ciclononilo, grupo ciclodecilo; grupo ciclopropenilo, grupo ciclobutenilo, grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo, grupo cicloheptenilo, grupo ciclooctenilo, grupo ciclopentadienilo y similares. El grupo hidrocarbonado aromático incluye grupo fenilo, grupo naftilo, grupo antrilo, grupo fenantrilo, grupo bifenilo, grupo terfenilo y similares.

El uretano bloqueado tiene un peso molecular medio en número de preferiblemente 2.000 a 40.000, más preferiblemente de 3.000 a 30.000, y con especial preferencia de 4.000 a 20.000, basado en el peso molecular de poliestireno medido por GPC. La distribución del peso molecular del uretano bloqueado, es decir, la relación del peso molecular medio en peso con respecto al peso molecular medio en número del uretano bloqueado es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1,2 a 3, y con especial preferencia de 1,5 a 2,5.

(Polímero orgánico C-1 que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en el terminal)

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

(Grupo que contiene hidrógeno activo)

Los ejemplos del grupo que contiene hidrógeno activo que constituye el polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en un 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 un grupo hidroxilo se prefiere más desde el punto de vista de la facilidad de manejo (viscosidad) del uretano bloqueado resultante.

Los ejemplos del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en un terminal del mismo incluyen un polímero de poliéter que tiene un grupo hidroxilo en un terminal del mismo (poliéter poliol), un polímero de poliéter que tiene un grupo amino y/o un grupo imino en un terminal del mismo (polieteramina), un poliacrilato poliol, un poliéster poliol, un polímero de dieno que tiene un grupo hidroxilo en un terminal del mismo (polidieno poliol), un polímero de hidrocarburo saturado que tiene un grupo hidroxilo en un terminal del mismo (un poliolefina poliol), un compuesto de politiol y un compuesto de poliamina. Entre estos polímeros orgánicos, se prefieren el poliéter poliol, la polieteramina y un poliacrilato poliol, porque estos polímeros orgánicos tienen una excelente compatibilidad con la resina epoxi (A), tienen temperaturas de transición vítrea relativamente bajas y los artículos curados tienen una excelente resistencia al impacto a temperaturas más bajas. Particularmente, el poliéter poliol y la polieteramina son más preferidos porque estos polímeros orgánicos tienen bajas viscosidades y, por lo tanto, se pueden manejar satisfactoriamente, y el poliéter poliol es particularmente preferido.

Los polímeros orgánicos que tienen cada uno un grupo que contiene hidrógeno activo en un terminal del mismo, cada uno de los cuales se puede utilizar para la preparación del prepolímero de uretano, que es un precursor del uretano bloqueado, se pueden utilizar individualmente, o se pueden utilizar dos o más de ellos en combinación

El peso molecular medio en número del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en un terminal del mismo es preferiblemente de 800 a 7.000, más preferiblemente de 1.500 a 5.000, y con especial preferencia de 2.000 a 4.000, basado en el peso molecular del poliestireno, según se mide por GPC.

(Polímero de poliéter)

El polímero de poliéter es sustancialmente un polímero que tiene una unidad repetitiva representada por la fórmula general (2):

$-R^1-O-$ (2)

en la que R_1 representa un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, R_1 en la fórmula general (2) es preferiblemente un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de la unidad repetitiva representada por la fórmula general (2) incluyen $-CH_2O-$, $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH(CH_3)O-$, $-CH_2CH(C_2H_5)O-$, $-CH_2C(CH_3)_2O-$, y $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$. El esqueleto de la cadena principal del polímero de poliéter puede estar compuesto por una sola unidad repetitiva, o puede estar compuesto por dos o más unidades repetitivas. Particularmente, se prefiere un polímero de poliéter que contenga, como componente principal, un polipropilenglicol que tenga no menos del 50 % en masa de una unidad repetitiva de óxido de propileno, desde el punto de vista de la fuerza de adherencia al desconchado en T. También se prefiere un polímero de poliéter que contenga, como componente principal, politetrametilenglicol (PTMG), que se produce mediante la polimerización por apertura de anillo de tetrahidrofurano, desde el punto de vista de la resistencia dinámica a la escisión.

En el caso de combinar el uretano bloqueado (C) y las partículas poliméricas finas (B), una relación de masa de las partículas poliméricas finas con respecto al uretano bloqueado (C) es preferiblemente de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,2 a 5, incluso más preferiblemente de 0,3 a 4, y con especial preferencia de 1 a 3.

(Poliéter poliol)

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

(Poliacrilato poliol)

Como el poliacrilato poliol, se puede mencionar un poliol que tiene un (co)polímero de éster de alquilo de ácido (met)acrílico como cadena principal y tiene un grupo hidroxilo en la molécula.

En particular, se prefiere un poliacrilato poliol que se produce mediante la copolimerización de un monómero de éster de alquilo de ácido (met)acrílico que contiene un grupo hidroxilo, tal como metacrilato de 2-hidroxietilo.

(Poliéster poliol)

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

(Polidieno poliol)

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

(Poliolefina poliol)

Los ejemplos del poliolefina poliol incluyen poliisobutileno poliol y polibutadieno poliol hidrogenado.

(Poliisocianato C-2)

Los ejemplos concretos de poliisocianato pueden incluir poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (trileno), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de xileno; poliisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno hidrogenado, diisocianato de difenilmetano hidrogenado y similares. Entre estos, el poliisocianato alifático es preferido desde el punto de vista de la resistencia al calor, y el diisocianato de isoforona y el diisocianato de hexametileno son más preferidos desde el punto de vista de la disponibilidad.

(Agente de bloqueo C-3)

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, son preferidos 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 son más preferidos un agente de bloqueo de (met)acrilato hidroxifuncional y un agente de bloqueo de fenol, y es aún más preferido 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, diciclohexilamina, 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 □-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, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, alcohol bencílico, glicolato de metilo, glicolato de butilo, alcohol de diacetona, lactato de metilo y lactato de etilo. Los ejemplos del agente de bloqueo de mercaptano incluyen mercaptano de butilo, mercaptano de hexilo, mercaptano de decilo, mercaptano de t-butilo, 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 del 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 diazabicicloalqueno tal como diazabicicloundeceno y diazabiciclononeno.

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 hidroxietilo, (met)acrilato de 2 hidroxipropilo, (met)acrilato de 4 hidroxibutilo, y (met)acrilato de 2 hidroxibutilo.

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 solo un grupo hidroxilo fenólico. El agente de bloqueo de fenol puede contener otro sustituyente, y el sustituyente es preferiblemente uno que no pueda reaccionar con un grupo isocianato en condiciones de reacción con protección y es preferiblemente un grupo alquenilo o un grupo alilo. Los ejemplos del otro sustituyente anteriormente mencionado 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 alquenilo); 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-hidroxilfenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbisfenol y 2,2'-dialilbisfenol A.

Se prefiere que el agente de bloqueo esté unido a un terminal de la cadena de polímero en el prepolímero de uretano de manera que el terminal al que está unido el agente de bloqueo no tenga un grupo reactivo. El agente de bloqueo anteriormente mencionado se puede utilizar individualmente, o se pueden utilizar dos o más de ellos en combinación. El uretano bloqueado puede contener un residuo de un agente de reticulación, un residuo de un extensor de cadena o los residuos del agente de reticulación y del extensor de cadena.

El isocianato bloqueado utilizado en la presente invención es preferiblemente un compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de polialquilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo, y más preferiblemente un compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de polipropilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo (preferiblemente agente de bloqueo de fenol) o un compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de politetrametilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo (preferiblemente agente de bloqueo de fenol). El isocianato bloqueado se puede utilizar adecuadamente para mejorar las propiedades de tixotropía y adhesivas.

El compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de polipropilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo (preferiblemente agente de bloqueo de fenol) se puede utilizar adecuadamente para mejorar la resistencia dinámica a la escisión y la fuerza adhesiva al desconchado en T. El compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de politetrametilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo (preferiblemente agente de bloqueo de fenol) se puede utilizar para mejorar la resistencia dinámica a la escisión en comparación con el compuesto del cual un prepolímero de uretano que contiene una estructura de polipropilenglicol que está terminalmente protegido con un agente de bloqueo (preferiblemente agente de bloqueo de fenol).

El equivalente de NCO bloqueado del isocianato bloqueado es, por ejemplo, de 300 a 3.000, y preferiblemente de 500 a 2.000. El isocianato bloqueado que tiene al menos una de estas propiedades se puede utilizar adecuadamente en la presente invención.

(Agente de reticulación)

El agente de reticulación preferiblemente tiene un peso molecular no superior a 750, más preferiblemente de 50 a 500, y es un compuesto de poliol o poliamina que tiene cada uno al menos tres grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos imino por molécula. El agente de reticulación puede impartir ramificaciones al uretano bloqueado y, por lo tanto, es útil para aumentar la funcionalidad (es decir, el número de grupos isocianato terminalmente protegidos por molécula) del uretano bloqueado.

(Extensor de cadena)

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

Entre los ejemplos específicos del agente de reticulación y el extensor de cadena se incluyen trimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sacarosa, sorbitol, pentaeritritol, etilendiamina, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, piperazina, piperazina y aminoetilpiperazina. Además, también se pueden mencionar 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-hidroxilfenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbisfenol y 2,2'-dialilbisfenol A, como ejemplos del agente de reticulación y el extensor de cadena.

(Cantidad de uretano bloqueado)

Una cantidad de uretano bloqueado (C) es de 1 a 100 partes en masa, preferiblemente de 2 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 40 partes en masa, y con especial preferencia de 5 a 30 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxi (A). En el caso de menos de 1 parte en masa, la adherencia resistente al desconchado por impacto del producto curado disminuye en algunos casos. En el caso de más de 100 partes en masa, la resistencia al calor y el módulo (rigidez) del producto curado disminuyen en algunos casos. El uretano bloqueado (C) se puede utilizar individualmente o en dos o más tipos.

<Agente de curado epóxico (D)>

En la presente invención, se puede utilizar un agente de curado epóxico (D) según sea necesario.

Si la composición de resina curable de la presente la invención se utiliza como una composición de tipo de un componente (una composición de resina curable de un paquete, etc.), se prefiere elegir el agente de curado epóxico (D) de modo que el adhesivo se cure rápidamente al calentarlo a una temperatura de 80 ºC o superior, preferiblemente una temperatura de 140 ºC o superior. Por el contrario, se prefiere elegir el agente de curado epóxico (D) y el acelerador de curado (E) que se describen a continuación, de modo que el adhesivo se cure muy lentamente a temperatura ambiente (aproximadamente a 22 ºC) o a temperaturas de al menos 50 ºC incluso si se cura.

Como el agente de curado epóxico (D), se puede utilizar un componente que presenta actividad por calentamiento (a veces denominado "agente de curado latente"). Como dicho agente de curado epóxico latente, se pueden utilizaragentes de curado que contienen N, tales como agentes de curado a base de amina específicos (que incluyen agentes de curado a base de imina), y ejemplos de los mismos incluyen complejos de tricloruro de boro/amina, complejos de trifluoruro de boro/amina, diciandiamida, melamina, dialilmelamina, guanaminas (p. ej., acetoguanamina y benzoguanamina), aminotriazoles (p. ej., 3-amino-1,2,4-triazol), hidrazidas (p. ej., dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido esteárico, dihidrazida de ácido isoftálico y semicarbazida), cianoacetamida, y poliaminas aromáticas (p. ej., metafenilendiamina, diaminodifenilmetano y diaminodifenilsulfona). Se utiliza más preferiblemente diciandiamida, dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico o 4,4'-diaminodifenilsulfona, y se prefiere particularmente la diciandiamida.

Entre los agentes de curado (D) anteriores, es preferible que mediante el agente de curado latente se pueda preparar la composición de resina curable de la presente invención del tipo de un único paquete.

En la composición de resina curable, la cantidad del agente de curado epóxico latente (dicianodiamida) es preferiblemente de 4 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 9 partes en masa, incluso más preferiblemente de 5 a 9 partes en masa, y aún más preferiblemente de 6 a 8 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxi (A). En el caso de menos de 4 partes en masa, el curado se vuelve insuficiente y puede disminuir la adherencia. En el caso de más de 10 partes en masa, la adherencia del producto cuajado disminuye en algunos casos.

Cuando la composición de resina curable de la presente invención se utiliza como una composición de tipo de dos componentes o una composición de tipo de múltiples componentes, los agentes de curado a base de amina (que incluyen agentes de curado a base de imina) distintos de los descritos anteriormente, o los agentes de curado de tipo mercaptano (también denominados agentes de curado curables a temperatura ambiente) se pueden elegir como un agente de curado epóxico (D) que presenta actividad a una temperatura relativamente baja de aproximadamente la temperatura ambiente.

Los ejemplos del agente de curado epóxico (D) que tiene actividad a una temperatura relativamente menor 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, metenodiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8, 10-tetraoxaspiro[5.5]undecano (espiroacetaldiamina), norbornandiamina, triciclodecanodiamina y 1,3-bisaminometilciclohexano; una amina aliaromática tal como metaxilendiamina; un aducto de resina epoxi de poliamina que es un producto de reacción de una resina epoxi con una cantidad excesiva 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 por la condensación entre un dímero de un ácido graso de tall oil (ácido dímero) con una poliamina; y una amida amina que se produce por condensación entre un ácido graso de tall oil con una poliamina; policaptanos y similares.

Como otro ejemplo del agente de curado epóxico (D), también se puede utilizar un poliéter terminado en amina que contiene una cadena principal de poliéter y tiene preferiblemente de 1 a 4 (más preferiblemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino en 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, fabricados por HUNTSMAN CORPORATION, y similares.

Como agente de curado epóxico (D), también se puede utilizar un caucho terminado en amina que contiene una cadena principal de polímero de dieno conjugado y tiene preferiblemente de 1 a 4 (más preferiblemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino en promedio por molécula. A este respecto, la cadena principal del caucho es

preferiblemente un homopolímero o copolímero de polibutadieno, más preferiblemente un copolímero de polibutadieno/acrilonitrilo, con especial preferencia un copolímero de polibutadieno/acrilonitrilo que tiene un contenido de 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.

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

Como agente de curado epóxico (D), también se pueden utilizar anhídridos de ácido y fenoles. Aunque los anhídridos de ácido y los fenoles necesitan altas temperaturas en comparación con los agentes de curado a base de amina, tienen una larga vida útil y los productos curados resultantes son buenos en equilibrio de propiedades físicas, tales como propiedades eléctricas, propiedades químicas, y propiedades mecánicas. Los ejemplos de los anhídridos de ácidos incluyen polianhídrido polisebásico, polianhídrido poliazelaico, anhídrido succínico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídridos succínicos sustituidos con alquenilo, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido tricarbalílico, anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, aductos de ácido linoleico con anhídrido maleico, anhídridos de ácido endoalquillentetrahidroftálico alquilados, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido cloronádico y anhídrido clorendico, y polibutadieno injertado con anhídrido maleico. Los ejemplos de los fenoles incluyen fenol novolac, bisfenol A novolac y cresol novolac. El agente de curado epóxico (D) se puede utilizar individualmente o en dos o más tipos.

El agente de curado epóxico (D) se utiliza en una cantidad suficiente para curar la composición. Típicamente, se suministra un agente de curado suficiente para consumir al menos el 80 % de los grupos epóxido existentes en la composición. Por lo general, no es necesaria una cantidad excesivamente grande que exceda la cantidad requerida para el consumo de los grupos epóxido.

La cantidad del agente de curado epóxico (D) a utilizar 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 con especial preferencia de 5 a 20 partes en masa, en función de 100 partes en masa de la resina epoxi (A). Si es menos de 1 parte en masa, puede verse afectada la curabilidad de la composición de resina curable de la presente invención. Si tiene más de 80 partes en masa, puede verse afectada y puede ser difícil de manejar la estabilidad de almacenamiento de la composición de resina curable de la presente invención.

<Acelerador de curado (E)>

El acelerador de curado (E) se puede utilizar en la presente invención según sea necesario.

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

Los ejemplos del acelerador de 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: Clortoluron), 1,1-dimetilfenilurea (nombre comercial: Dyhard); aminas terciarias tales como bencildimetilanina, 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-undecimidazolio y productos de adición de resinas epoxi e imidazol; y 6-caprolactama. El catalizador puede haber estado incluido o, como alternativa, puede estar latente de modo que se active solo en el momento cuando se eleva la temperatura.

Las aminas terciarias o los imidazoles pueden aumentar la velocidad de curado, las propiedades físicas (resistencia al calor) de un producto curado, y similares al utilizarse junto con el agente de curado a base de amina del agente de curado epóxico (D). El acelerador de curado (E) se puede utilizar individualmente o en una combinación de dos o más tipos de aceleradores de curado.

La cantidad del acelerador de curado (E) a utilizar 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 con especial preferencia de 0,8 a 2 partes en masa, en función de 100 partes en masa de la resina epoxi (A). Si es inferior a 0,1 partes en masa, puede verse afectada la curabilidad de la composición de resina curable de la presente invención. Si tiene más de 10 partes en masa, la estabilidad de almacenamiento de la composición de resina curable de la presente invención puede verse afectada y puede ser difícil de manejar.

<Agente de endurecimiento que no sea las partículas poliméricas finas (B) y el uretano bloqueado (C)>

En la presente invención, con el fin de mejorar aún más las propiedades tales como tenacidad, resistencia al impacto,

adherencia al cizallamiento, y adherencia al desconchado, se pueden utilizar la resina epoxi modificada con caucho o la resina epoxi modificada con uretano, como un agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas (B) y el uretano bloqueado (C). La resina epoxi modificada con caucho o la resina epoxi modificada con uretano no está presente en la resina epoxi. El agente de endurecimiento distinto de las partículas poliméricas finas (B) y el uretano bloqueado (C) se puede utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos de agente de endurecimiento.

<< Resina epoxi modificada con caucho >>

La resina epoxi 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 una molécula, que se obtiene haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene grupos 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 etileno propileno (EPDM), caucho de acrilato (ACM), caucho de butilo (IIR), caucho de butadieno, polioxialquileno tal como óxido de polipropileno, óxido de polietileno, óxido de politetrametileno 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 terminal. La resina epoxi modificada con caucho utilizada en la presente invención es un producto de reacción obtenido al hacer reaccionar el polímero de caucho y la resina epoxi a una relación de mezcla apropiada de acuerdo con los métodos conocidos. Entre estas, son preferibles la resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo butadieno y la resina epoxi modificada con polioxialquileno desde el punto de vista de la adherencia y la adherencia resistente al desconchado por impacto de la composición de resina curable obtenida, y es más preferible la resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo butadieno. Por ejemplo, la resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno se obtiene por la reacción de NBR que tiene un grupo carboxilo en el terminal (CTBN) con resina epoxi de bisfenol A.

La cantidad de monómero de acrilonitrilo es preferiblemente del 5 al 40 % en masa, más preferiblemente del 10 al 35 % en masa, incluso más preferiblemente del 15 al 30 % en masa, de 100 % en masa del caucho de acrilonitrilo-butadieno desde el punto de vista de la adherencia y la adherencia resistente al desconchado por impacto de la composición de resina curable obtenida. La cantidad de monómero de acrilonitrilo es particularmente preferible del 20 al 30 % en masa, del 100 % en masa del caucho de acrilonitrilo-butadieno desde el punto de vista de la trabajabilidad de la composición de resina curable obtenida.

La resina epoxi modificada con caucho incluye un producto de reacción de adición (en lo sucesivo, denominado aducto) de polioxialquileno que tiene un grupo amino en el terminal y la resina epoxi. Los aductos se pueden preparar fácilmente de acuerdo con métodos conocidos tales como los descritos en los documentos de patente US 5084532 y US 6015865. La resina epoxi utilizada en la preparación de aductos incluye ejemplos concretos del componente (A) ejemplificado en la presente invención, siendo preferible utilizar la resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F, y más preferible la resina epoxi de bisfenol A. Los polioxialquilenos disponibles que tienen un grupo amino en el terminal incluyen Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamime D-4000, Jeffamine T-5000, fabricados por Huntsman CORPORATION, y similares.

El número promedio de grupo terminal reactivo con epóxido por una molécula de la resina epoxi modificada con caucho es preferiblemente de 1,5 a 2,5, y más preferiblemente de 1,8 a 2,2, La resina epoxi modificada con caucho tiene el peso molecular medio en número de preferiblemente 1.000 a 10.000, más preferiblemente de 2.000 a 8.000, y con especial preferencia de 3.000 a 6.000, basado en el peso molecular de poliestireno medido por GPC.

El método para fabricar la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitado, y se puede preparar haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene el grupo epoxi bajo la condición de que la cantidad del compuesto que contiene el grupo epoxi sea grande. Concretamente, es preferible preparar la resina epoxi modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene un grupo epoxi que tiene 2 o más equivalentes por un equivalente de terminal reactivo epóxico del caucho. Es más preferible preparar la resina epoxi modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene un grupo epoxi en una cantidad suficiente de manera que el producto obtenido sea una mezcla de aducto del caucho y el compuesto que contiene un grupo epoxi y el compuesto que no contiene un grupo epoxi. La resina epoxi modificada con caucho se prepara calentando a una temperatura de 100 a 250 ºC en presencia de catalizador tal como fenildimetilurea y trifenilfosfina. El compuesto que contiene grupos epoxi utilizado en la preparación de la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitado. El compuesto que contiene grupo epoxi es preferiblemente la resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F, y más preferiblemente la resina epoxi de bisfenol A. En el caso en que el compuesto que contiene grupo epoxi se utilice en una cantidad en exceso para la preparación de la resina epoxi modificada con caucho, la resina epoxi modificada con caucho no contendrá el compuesto que contiene grupo epoxi que no ha reaccionado o restante después de la reacción.

La resina epoxi modificada con caucho se puede modificar haciendo reaccionar preliminarmente el componente bisfenol. La cantidad de componente bisfenol utilizada 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 epoxi modificada con caucho. Un producto curado de una composición de resina curable que contiene una resina epoxi modificada con caucho modificado tiene una excelente durabilidad de la adherencia después de someterse a altas temperaturas y excelente resistencia al impacto a temperaturas más bajas.

La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitada. La resina epoxi modificada con caucho tiene una temperatura de transición vítrea preferiblemente de -25 ºC o menos, más preferiblemente de -35 ºC o menos, incluso más preferiblemente de -40 ºC o menos, y con especial preferencia de -50 ºC o menos.

La resina epoxi modificada con caucho tiene el peso molecular medio en número de preferiblemente 1.500 a 40.000, más preferiblemente de 3.000 a 30.000, y con especial preferencia de 4.000 a 20.000, basado en el peso molecular de poliestireno medido por GPC. La distribución del peso molecular de la resina epoxi modificada con caucho, es decir, la relación del peso molecular medio en peso con respecto al peso molecular medio en número de la resina epoxi modificada con caucho es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1,2 a 3, y con especial preferencia1,5 a 2,5.

La cantidad de resina epoxi modificada con caucho es preferiblemente de 1 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 40 partes en masa, incluso más preferiblemente de 5 a 30 partes en masa, y con especial preferencia de 10 a 20 partes en masa, de 100 partes en masa de la resina epoxi (A). En el caso de que sea inferior a 1 parte en masa, el producto curado se vuelve frágil, la adherencia al desconchado por impacto disminuye en algunos casos. En el caso de que sea superior a 50 partes en masa, la resistencia al calor y el módulo (rigidez) del producto curado se reducen en algunos casos. La resina epoxi modificada con caucho se puede utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos de resina epoxi modificada con caucho.

<< Resina epoxi modificada con uretano >>

La resina epoxi 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, que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto que tiene un grupo que tiene reactividad a un grupo isocianato y un grupo epoxi, y un prepolímero de uretano que contiene un grupo isocianato. Por ejemplo, la resina epoxi modificada con uretano se obtiene haciendo reaccionar un compuesto epóxico que tiene un grupo hidroxilo y un prepolímero de uretano.

La resina epoxi modificada con uretano tiene un peso molecular medio en número de preferiblemente 1.500 a 40.000, más preferiblemente de 3.000 a 30.000, y con especial preferencia de 4.000 a 20.000, basado en el peso molecular de poliestireno medido por GPC. La distribución del peso molecular de la resina epoxi modificada con uretano, es decir, la relación entre el peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número de la resina epoxi modificada con uretano es preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1,2 a 3, y con especial preferencia de 1,5 a 2,5.

La cantidad de resina epoxi modificada con uretano es preferiblemente de 1 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 40 partes en masa, incluso más preferiblemente de 5 a 30 partes en masa, y con especial preferencia de 10 a 20 partes en masa, de 100 partes en masa de la resina epoxi (A). En el caso de que sea inferior a 1 parte en masa, el producto curado se vuelve frágil, la adherencia al desconchado por impacto disminuye en algunos casos. En el caso de que sea superior a 50 partes en masa, la resistencia al calor y el módulo (rigidez) del producto curado se reducen en algunos casos. La resina epoxi modificada con uretano se puede utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos de resina epoxi modificada con uretano.

<Carga inorgánica>

Se puede añadir ácido silícico y/o silicato como carga inorgánica a la composición de resina curable de la presente invención. Los ejemplos concretos de carga inorgánica incluyen sílice seca, sílice húmeda, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, wollastonita, talco y similares.

La sílice seca se denomina sílice pirógena, e incluye sílice pirógena hidrófila con superficie no tratada y sílice pirógena hidrófoba fabricada tratando químicamente el grupo silanol de la sílice pirógena hidrófila con silano y siloxano. La sílice ahumada hidrófoba se prefiere desde el punto de vista de la dispersabilidad en la resina epoxi (A).

Otras cargas inorgánicas incluyen cargas de refuerzo tales como dolomita, y negro de carbón; cargas tales como carbonato de calcio coloidal, carbonato de calcio molido, carbonato de magnesio, óxido de titanio, óxido férrico, polvo fino de aluminio, óxido de cinc, flor de cinc activo, y similares. Las cargas inorgánicas son preferiblemente tratadas en su superficie con el agente de tratamiento superficial. Mediante el tratamiento superficial, se mejora la dispersabilidad de las cargas inorgánicas en la composición, y luego se mejoran varias propiedades del producto curado.

La cantidad de las cargas inorgánicas es preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 70 partes en masa, incluso más preferiblemente de 5 a 40 partes en masa, y con especial preferencia de 7 a 20 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxi (A). Las cargas inorgánicas se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más tipos de cargas inorgánicas.

<El óxido de calcio>

En la composición de resina curable de la presente invención, se puede añadir óxido de calcio según sea necesario. El óxido de calcio elimina el agua mediante una reacción con el agua presente en la composición de resina curable,

de modo que resuelve varios problemas de propiedades físicas causados por la presencia de agua. Por ejemplo, éste funciona como un agente antiespumante mediante la eliminación de agua e inhibe la caída de la fuerza de adherencia.

Preferiblemente, el óxido de calcio se puede tratar en su superficie con un agente de tratamiento de la superficie. El tratamiento de la superficie mejora la dispersabilidad del óxido de calcio en la composición, de manera que también mejora las propiedades físicas, tales como la fuerza de adherencia de un producto curado que se va a obtener, en comparación con el caso del uso de óxido de calcio no tratado en su superficie. Particularmente, el óxido de calcio mejora notablemente la adherencia al desconchado en T y la adherencia resistente al desconchado por impacto. El agente de tratamiento de superficie no está particularmente limitado, y el agente de tratamiento de superficie es preferiblemente un ácido graso.

La cantidad de óxido de calcio a utilizar 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 con especial preferencia de 1 a 2 partes en masa, en función de 100 partes en masa de la resina epoxi (A). Si la cantidad es inferior a 0,1 partes en masa, puede no ser suficiente el efecto de eliminar agua, y si es superior a 10 partes en masa, puede disminuir la resistencia de un producto curado resultante. El óxido de calcio se puede utilizar individualmente o se pueden utilizar dos o más de los mismos en combinación.

<Resina curable por radicales>

En la presente invención, una resina curable por radicales que tiene al menos dos dobles enlaces en la molécula se puede utilizar según se requiera. Si fuese necesario, también se puede añadir un compuesto de bajo peso molecular que tenga un peso molecular inferior a 300 y que tenga al menos un doble enlace en la molécula. El compuesto de bajo peso molecular puede presentar una función de modular la viscosidad de la composición, las propiedades de un producto curado de la composición y la velocidad de curado de la composición cuando se utiliza en combinación con la resina curable por radicales y, por lo tanto, puede actuar como el denominado diluyente reactivo para la resina curable por radicales. Además, también se puede añadir un iniciador de polimerización por radicales a la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención. A este respecto, el iniciador de polimerización por radicales es preferiblemente uno de tipo latente que se puede activar cuando se aumenta la temperatura (preferiblemente de aproximadamente 50 ºC a aproximadamente 150 ºC).

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, (met)acrilato acrilatado y similares. Estas resinas curables por radicales se pueden utilizar individualmente, o en combinación de dos o más de las mismas. Los ejemplos específicos de la resina curable por radicales incluyen los compuestos descritos en un folleto del documento de patente 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 folleto del documento de patente WO 2014/115778.

Cuando el iniciador de polimerización por radicales se activa a una temperatura diferente a la temperatura de curado para la resina epoxi, como se describe en un folleto del documento de patente WO 2010/019539, se hace posible curar parcialmente la composición de resina curable a través de la polimerización selectiva a la resina curable por radicales. Este curado parcial permite el aumento de la viscosidad de la composición después de la aplicación de la composición y la mejora de la resistencia a la eliminación por lavado de la composición. En la etapa de lavado con agua en una línea de producción para vehículos y similares, la composición del agente adhesivo, que aún no está curada, a menudo se disuelve parcialmente, se dispersa o se deforma por la presión del agua de lavado durante la etapa de lavado con agua, lo cual afecta negativamente a la resistencia a la corrosión de una parte de una chapa de acero sobre la cual se aplica la composición de agente adhesivo o produce el deterioro de la rigidez de la lámina de acero. El término "resistencia a la eliminación por lavado" significa la resistencia a este problema. El curado parcial también permite impartir una función de fijación temporal (adherencia temporal) de los sustratos entre sí, hasta la finalización del curado de la composición. En este caso, se prefiere que el iniciador por radicales libres se pueda activar calentándolo a una temperatura de 80 ºC a 130 ºC, y más preferiblemente de 100 ºC a 120 ºC.

<Monoepóxido>

En la presente invención, se puede utilizar un monoepóxido según sea necesario. El monoepóxido puede funcionar como un 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, tal 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 pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, tal 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, tal como dodecil glicidil éter; ésteres de glicidilo alifáticos tales como (met)acrilato de glicidilo y maleato de glicidilo; ésteres de glicidilo 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.

Cuando se utiliza un monoepóxido, su cantidad a utilizar es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en masa, y con especial preferencia de 1 a 5 partes en masa, por 100 partes en

masa de la resina epoxi (A). Si la cantidad es inferior a 0,1 partes en masa, puede no ser suficiente el efecto de reducir la viscosidad, y si es superior a 20 partes en masa, se pueden deteriorar las propiedades físicas, tales como las propiedades de adherencia.

<Iniciador de la fotopolimerización>

Cuando la composición de resina curable de la presente invención se cura por fotopolimerización, se puede añadir a la misma un iniciador de la fotopolimerización. Los ejemplos de un iniciador de la fotopolimerización de este tipo incluyen sales de sulfonio aromáticas con aniones tales como hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato, y borato de tetrafenilo, sales de onio tales como sales de yodonio aromáticas, e iniciadores de polimerización fotocatiónicos (generadores de fotoácidos) tales como sales de diazonio aromáticas y sales de metaloceno. Dichos iniciadores de la fotopolimerización se pueden utilizar individualmente o se pueden utilizar dos o más de los mismos en combinación.

<Otros componentes>

En la presente invención, se pueden utilizar otros componentes según sea necesario. Los ejemplos de dichos otros componentes incluyen agentes expansores tales como agentes espumantes químicos de tipo azo y microglobos expandibles térmicamente, pulpas de fibra tales como pulpa de aramida, agentes colorantes, tales como pigmentos y colorantes, pigmentos extensores, absorbedores de rayos UV, antioxidantes, estabilizantes (agentes anti-gelificantes), plastificantes, agentes niveladores, agentes antiespumantes, agentes de acoplamiento de silano, agentes antiestáticos, retardantes de llama, lubricantes, diluyentes, aditivos de bajo perfil, cargas orgánicas, resinas termoplásticas, desecantes, y agentes dispersantes.

<Método para preparar la composición de resina curable>

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

Se pueden utilizar varios métodos como método para obtener una composición en la cual las partículas poliméricas finas (B) se dispersan en el estado de partículas primarias en la resina epoxi (A). Por ejemplo, dicho método incluye un método para poner en contacto partículas poliméricas finas obtenidas en el estado de un látex acuoso, con la resina epoxi (A) y luego eliminar componentes innecesarios tales como agua y similares, y un método para eliminar el disolvente orgánico, una vez extraídas las partículas poliméricas finas con un disolvente orgánico y después de mezclar el extracto con la resina epoxi (A). Sin embargo, se prefiere utilizar el método descrito en el documento de patente WO 2005/028546. Específicamente, dicho método incluye una primera etapa de mezclar un látex acuoso que contiene partículas poliméricas finas (B) (en particular, una mezcla de reacción después de la producción de las partículas poliméricas finas por 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 ºC y después mezclar la mezcla con un exceso de agua para aglutinar las partículas poliméricas finas; una segunda etapa de separar y recoger las partículas poliméricas finas aglutinadas (B) de la fase líquida y mezclar nuevamente las partículas poliméricas finas con un disolvente orgánico para obtener una disolución de disolvente orgánico que contiene las partículas poliméricas finas (B); y una tercera etapa de mezclar posteriormente la disolución de disolvente orgánico con la resina epoxi (A) y luego eliminar por destilación el disolvente orgánico, y este método se utiliza preferiblemente para la preparación de la composición.

La resina epoxi (A) es preferiblemente un líquido a 23 ºC para que la tercera etapa se realice fácilmente. La expresión "líquido a 23 ºC" significa que el punto de reblandecimiento es de 23 ºC o menos y significa que la resina epoxi (A) tiene una fluidez a 23 ºC.

Al mezclar adicionalmente la resina epoxi (A), la carga inorgánica (C), el agente de curado epóxico (D), y el acelerador de curado (E), y los otros componentes descritos anteriormente, según fuese necesario, con la composición obtenida a través de las etapas descritas anteriormente, en las que las partículas poliméricas finas (B) se dispersan en un estado de partículas primarias en la resina epoxi (A), se obtiene una composición de resina curable de la presente invención en la que las partículas poliméricas finas (B) se dispersan en un estado de partículas primarias.

Por otro lado, las partículas poliméricas finas en polvo (B) obtenidas por secado después de la coagulación mediante un método tal como precipitación salina, se pueden redispersar en la resina epoxi (A) utilizando un dispersor que tiene una alta fuerza mecánica de cizalladura, tal como un molino de pintura de tres rodillos, un molino de rodillos, y una amasadora. En este caso, la resina epoxi (A) y la partícula polimérica fina (B) hacen posible la dispersión de las partículas poliméricas finas (B) de manera eficaz al recibir una fuerza mecánica de cizalladura a altas temperaturas. La temperatura a la que se realiza la dispersión es preferiblemente de 50 a 200ºC, más preferiblemente de 70 a 170ºC, incluso más preferiblemente de 80 a 150ºC, y con especial preferencia de 90 a 120ºC. Si la temperatura es inferior a 50 ºC, la partícula polimérica fina (B) puede no estar suficientemente dispersa, y si la temperatura es superior a 200 ºC, la resina epoxi (A) y la partícula polimérica fina (B) se pueden degradar térmicamente.

La composición de resina curable de la presente invención se puede utilizaren forma de una composición de resina curable del tipo de un solo paquete que se sella y almacena después de mezclar todos los componentes de antemano,

y se cura mediante calentamiento o irradiación con luz después de la aplicación de los mismos. También se permite preparar una composición de resina curable de dos o múltiples paquetes compuesta por un líquido A que contiene la resina epoxi (A) como componente principal, las partículas poliméricas finas (B) y, según sea necesario, el uretano bloqueado (C), y un líquido B preparado por separado que contiene el agente de curado epóxico (D), el acelerador de curado (E) y, según sea necesario, las partículas poliméricas finas (B) y/o el uretano bloqueado (C), y se mezcla el líquido A y el líquido B antes de usar y después se usa la mezcla. Dado que la composición de resina curable de la presente invención es excelente en estabilidad de almacenamiento, es particularmente beneficiosa cuando se utiliza como una composición de resina curable del tipo de un único paquete. Únicamente se requiere que las partículas poliméricas finas (B) y el uretano bloqueado (C) estén presentes en al menos uno del líquido A y el líquido B: por ejemplo, pueden estar presentes sólo en el líquido A o sólo en el líquido B o pueden estar presentes tanto en el líquido A como en el líquido B.

<Producto endurecido>

La presente invención abarca un producto curado producido al curar la composición de resina curable. En el caso de una composición de resina curable en la que las partículas poliméricas finas se dispersan en forma de partículas primarias, se puede producir fácilmente un producto curado en el que las partículas poliméricas finas se dispersan homogéneamente curando la composición de resina curable. En este caso, dado que las partículas poliméricas finas apenas se hinchan y la viscosidad de la composición de resina curable es baja, el producto curado se puede producir con buena trabajabilidad.

<Método de aplicación>

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención se puede aplicar por cualquier método. La composición de resina se puede aplicar a una temperatura tan baja como la temperatura ambiente, y también se puede aplicar mientras se calienta si es necesario. La composición de resina curable de la presente invención es particularmente útil para métodos de revestimiento de la composición calentando la composición debido a una excelente estabilidad al almacenamiento.

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención se puede extruir en forma de gránulo, monofilamento o espiral sobre un sustrato usando un robot de aplicación, o se puede aplicar empleando un método de aplicación mecánica usando una pistola de calafateo o similar u otro medio de aplicación manual. Alternativamente, la composición se puede aplicar sobre un sustrato mediante un método de pulverización por chorro o un método de corriente. La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención se aplica sobre uno o ambos de dos sustratos y los sustratos se ponen en contacto entre sí de manera que la composición quede situada entre los sustratos que se unirán entre sí, y luego la composición de resina se cura 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 gránulo extruido es preferiblemente de 150 a 600 Pa•s a 45 ºC, y la viscosidad de la composición de resina curable en el método de revestimiento en espiral es preferiblemente de 100 Pa • s a 45 ºC, y la viscosidad de la composición de resina curable en el método para aplicar un alto volumen de la composición usando el dispositivo de flujo a alta velocidad es preferiblemente de 20 a 400 Pa • s a 45 ºC.

Cuando se pretende utilizar la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención como adhesivo para vehículo, con el fin de mejorar la "resistencia a la eliminación por lavado" anteriormente mencionada, ésta es eficaz para aumentar la viscosidad de la composición. Se prefiere la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención, porque la composición de resina curable tiene altas propiedades tixotrópicas y, por lo tanto, tiende a tener una alta viscosidad. La viscosidad de la composición altamente viscosa se puede ajustar a un valor en el que la composición se pueda aplicar por calentamiento.

Además, con el fin de mejorar la "resistencia a la eliminación por lavado", se prefiere añadir a la composición un compuesto polimérico que tenga un punto de fusión cristalino alrededor de una temperatura a la que se aplicará la composición curable de acuerdo con la presente invención, como se describe en un folleto del documento de patente WO 2005/118734. La viscosidad de la composición es baja (fácil de aplicar) a una temperatura a la que se aplicará la composición, y es alta a una temperatura a la que se debe llevar a cabo una etapa de lavado con agua, y por lo tanto se mejora la "resistencia a la eliminación por lavado" de la composición. Los ejemplos del compuesto polimérico que tiene un punto de fusión cristalino alrededor de una temperatura a la que se aplicará la composición incluyen varias resinas de poliéster que incluyen un poliéster poliol cristalino o semicristalino.

Además, como otro método para mejorar la "resistencia a la eliminación por lavado" de la composición, se puede mencionar un método en el que se prepara la composición de resina curable en forma de una preparación de dos paquetes, se utiliza un agente de curado que se puede 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 utiliza en combinación un agente de curado latente que pueda presentar su actividad a una temperatura superior (por ejemplo, diciandiamida), como se describe en un folleto del documento de patente WO 2006/093949. Cuando se utilizan en combinación al menos dos tipos de agentes de curado que tienen temperaturas de curado muy diferentes, el curado parcial de la composición continúa inmediatamente después de la aplicación de la composición, y la viscosidad de la composición se vuelve alta en el momento en que se lleva a cabo esta etapa de lavado con agua,

mejorando así la "resistencia a la eliminación por lavado" de la composición.

Después de curar la composición de resina curable, la resistencia dinámica a la escisión es preferiblemente superior a 19 kN/m, y más preferiblemente 20 kN/m o superior. El límite superior de la resistencia dinámica a la escisión no está particularmente limitado y, por ejemplo, es de 100 kN/m. La resistencia dinámica a la escisión se puede evaluar de acuerdo con la norma ISO 11343. Una viscosidad a 50 ºC de la composición de resina curable es, por ejemplo, de 1 a 500 Pa·s, preferiblemente de 5 a 300 Pa·s, más preferiblemente de 10 a 200 Pa·s, e incluso más preferiblemente de 20 a 100 Pa·s.

<Sustrato adhesivo>

Cuando se pretende unir entre sí diversos tipos de sustratos utilizando la composición de resina de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, se pueden unir materiales leñosos, metales, materiales plásticos y materiales de vidrio. Se prefiere la unión de partes automotrices entre sí, y la unión de chasis automotrices entre sí y es más preferida la unión de un chasis automotriz a otra parte automotriz. Los ejemplos del sustrato incluyen materiales de acero que incluyen acero laminado en frío y acero revestido con cinc por inmersión en caliente, materiales de aluminio que incluyen aluminio y aluminio revestido, y varios tipos de sustratos de plástico que incluyen un plástico de uso general, plástico de ingeniería y un material compuesto tal como CFRP, GFRP, y similares.

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención tiene una excelente adherencia, tal como resistencia dinámica a la escisión. Se puede obtener un laminado unido con múltiples elementos al intercalar la composición de resina curable de la presente invención entre múltiples elementos que incluyen sustrato de aluminio para laminar estos, y al curar la composición de resina curable. El laminado indica una alta fuerza de adherencia.

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención es adecuada para la unión de diferentes sustratos que tienen diferentes coeficientes de expansión lineal entre sí debido a la excelente tenacidad.

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención también se puede utilizar para unir materiales constituyentes aeroespaciales entre sí, particularmente para unir materiales constituyentes metálicos exteriores entre sí.

<Temperatura de curado>

La temperatura de curado para la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitada. Cuando la composición de resina se utiliza como una composición de resina curable de un unico paquete, la temperatura de curado es preferiblemente de 50 ºC a 250 ºC, más preferiblemente de 80 ºC a 220 ºC, aún más preferiblemente de 100 ºC a 200 ºC, y con especial preferencia de 130 ºC a 180 ºC. Cuando la composición de resina se utiliza como una composición de resina curable de dos paquetes, la temperatura de curado no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 0 ºC a 150 ºC, más preferiblemente de 10 ºC a 100 ºC, incluso más preferiblemente de 15 ºC a 80 ºC ºC, y con especial preferencia de 20 ºC a 60 ºC.

Cuando la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención se utiliza como adhesivo automotriz, se prefiere aplicar el adhesivo a un elemento automotriz, después aplicar un material de revestimiento sobre el elemento automotriz, y luego curar el adhesivo simultáneamente con la cocción/curado del material de revestimiento, desde el punto de vista del acortamiento y simplificación del procedimiento.

<Aplicaciones de uso>

La composición de resina curable de la presente invención es preferiblemente una composición de resina curable de un único paquete desde el punto de vista del manejo.

La composición de resina curable de acuerdo con la presente invención se puede utilizar adecuadamente como adhesivo estructural para estructuras aeroespaciales y de vehículos, un adhesivo para estructuras generadoras de energía eólica, una pintura, un material laminado que utiliza fibra de vidrio, un material para sustratos de cableado impreso, un material resistente a la soldadura, una película aislante de capa intermedia, un material de construcción, un adhesivo para FPC, un material aislante eléctrico que incluye un material de sellado para componentes electrónicos tales como semiconductores y LED, un material de unión de microprocesadores, un relleno, un material de alojamiento de semiconductores 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 que incluye un panel de cristal líquido, dispositivos de iluminación OLED y una pantalla OLED. Particularmente, la composición de resina curable de la presente invención es útil para el adhesivo estructural para vehículos.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con detalle mediante referencias 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 de la esencia descrita anteriormente y a continuación, se incluyen en el alcance 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

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

[1] Medición del diámetro medio de partícula en volumen

El diámetro medio de partícula en volumen (Mv) de las partículas poliméricas finas que se dispersan en el látex acuoso se determinaron usando Microtrac UPA 150 (fabricado por Nikkiso Co., Ltd.). Como muestra de medición, se utilizó una disolución preparada diluyendo el látex acuoso con agua desionizada. La medición se realizó de manera que se introdujeron el índice de refracción del agua y el índice de refracción de cada una de las partículas poliméricas finas, el tiempo de medición fue de 600 segundos y la concentración de la muestra se ajustó para que el nivel de señal cayera dentro del intervalo de 0,6 a 0,8.

1. Formación de la capa de núcleo

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

Se cargaron en un reactor de polimerización resistente a la presión, 200 partes en masa de agua desionizada, 0,03 partes en masa de fosfato de tripotasio, 0,002 partes en masa de etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA), 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidratado (FE) y 1,55 partes en masa de dodecilbencenosulfonato de sodio (SDS), y se agitaron mientras se realizó una purga de nitrógeno suficiente para eliminar el oxígeno. Después, se alimentaron al sistema 99,6 partes en masa de butadieno (BD) y 0,4 partes en masa de t-dodecil mercaptano, y la mezcla se calentó hasta 45 ºC. A esto, se añadieron 0,03 partes en masa de hidroperóxido de paramentano (PHP) y posteriormente 0,10 partes en masa de sulfoxilato de formaldehído de sodio (SFS) para iniciar la polimerización. Además, se cargaron 0,025 partes en masa de PHP al cumplirse las 3, 5, y 7 horas desde el inicio de la polimerización, se cargaron 0,0006 partes en masa de EDTA y 0,003 partes en masa de FE al cumplirse las 4, 6, y 8 horas desde el inicio de la polimerización. Al cabo de 15 horas desde el comienzo de la polimerización, los monómeros restantes se eliminaron por destilación y se eliminaron a presión reducida para detener la polimerización, de modo que se obtuvo un látex (R-1) que contenía partículas de caucho de polibutadieno como componente principal. El diámetro medio en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno presentes en el látex resultante fue de 0,08 µm.

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

Se cargaron en un reactor de polimerización resistente a la presión, 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 tripotásico, 0,002 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de sulfato ferroso heptahidrato y se agitaron mientras se realizó una purga de nitrógeno suficiente para eliminar el oxígeno. Después, se alimentaron 93 partes en masa de butadieno (BO) al sistema, y la mezcla se calentó hasta 45ºC. A esto, se añadieron 0,02 partes en masa de PHP y posteriormente 0,10 partes en masa de SFS para iniciar la polimerización. Además, se cargaron 0,025 partes en masa de PHP, 0,0006 partes en masa de EDTA, y 0,003 partes en masa de FE cada 3 horas desde el inicio de la polimerización hasta las 24 horas. Al cumplirse las 30 horas desde el comienzo de la polimerización, los monómeros restantes se eliminaron por destilación y se eliminaron 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 medio de partícula en volumen de las partículas de caucho de polibutadieno presentes en el látex resultante fue de 0,20 µm.

2. Preparación de partículas poliméricas finas (Formación de capa de envoltura)

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

Se cargaron en un recipiente de vidrio provisto de un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de nitrógeno y un dispositivo para añadir un monómero, 241 partes en masa del látex (R-1) obtenido en el Ejemplo de producción 1-2 (que contenía 80 partes en masa de partículas de caucho de polibutadieno) y 71 partes en masa de agua desionizada, y se agitaron a 60 ºC mientras se realizó la purga de nitrógeno. Después de añadir 0,004 partes en masa de EDTA, 0,001 partes en masa de FE, y 0,2 partes en masa de SFS, se realizó la polimerización por injerto añadiendo una mezcla de un monómero de injerto (17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (ST), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA)) y 0,06 partes en masa de hidroperóxido de cumeno (CHP), de manera continua durante 2 horas. Una vez completada la adición, se añadieron 0,04 partes en masa de CHP a la misma, se agitó la mezcla adicionalmente durante 2 horas para completar la reacción y se obtuvo un látex acuoso (L-1) de un polímero con estructura de núcleo-envoltura. La velocidad de conversión de polimerización de un monómero fue del 99 % o más. El diámetro medio de partícula en volumen del polímero núcleo-envoltura presente en el látex resultante fue de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 14 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 4 partes en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se produjo el látex acuoso (L-2) que contenía polímero con una estructura de núcleo-envoltura. El polímero de núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tuvo un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 18 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se produjo el látex acuoso (L-3) que contenía el polímero núcleo-envoltura. El polímero núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tuvo un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 15 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 3 partes en masa de estireno (St), 2 partes en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se produjo el látex acuoso (L-4) que contenía polímero núcleo-envoltura. El polímero núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tuvo un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 13 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 3 partes en masa de estireno (St), 4 partes en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se produjo el látex acuoso (L-5) que contenía polímero núcleo-envoltura. El polímero núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tuvo un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 11 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 3 partes en masa de estireno (St), 6 partes en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se produjo el látex acuoso (L-6) que contenía polímero núcleo-envoltura. El polímero núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tenía un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 2-1, excepto que se utilizaron 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 3 partes en masa de estireno (St), en lugar de 17 partes en masa de metacrilato de metilo (MMA), 2 partes en masa de estireno (St), 1 parte en masa de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA). De esta manera, se obtuvo el látex acuoso (L-7) que contenía un polímero núcleo-envoltura. El polímero núcleo-envoltura presente en el látex acuoso tuvo un diámetro medio de partícula en volumen de 0,21 µm.

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

Ejemplo de producción 3-1; preparación de la dispersión (M-1)

Se cargaron 132 g de metil etil cetona (MEK), en un depósito agitado de 1 litro mantenido a 25 ºC, y luego también se cargaron con agitación 132 g (correspondientes a 40 g de partículas poliméricas finas) del látex acuoso (L-1) del polímero núcleo-envoltura obtenido en el Ejemplo de producción 2-1 descrito anteriormente. Después de mezclar uniformemente, se añadieron 200 g de agua a una velocidad de alimentación de 80 g/min. Inmediatamente después de completar la adición, se detuvo la agitación y, por lo tanto, se obtuvo una suspensión 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 puerto de descarga en una parte inferior del depósito al tiempo que se dejaron los agregados que contenían algo de fase acuosa. Se añadieron 90 g de MEK a los agregados resultantes, y se mezclaron uniformemente para obtener una dispersión en la que los polímeros núcleo-envoltura se dispersaron uniformemente. A esta dispersión se mezclaron 120 g de una resina epoxi (A-1: producida por Mitsubishi Chemical Corporation, JER 828: resina epoxi de bisfenol A líquida) como una resina epoxi (A). Se eliminó la MEK de la mezcla utilizando un evaporador giratorio. De esta manera, se obtuvo una dispersión (M-1) en la que se dispersaron las partículas

poliméricas finas en una resina epoxi.

Ejemplo de producción 3-2; Preparación de la dispersión (M-2)

Se obtuvo una dispersión (M-2) en la que se dispersaron partículas poliméricas finas en una resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo de producción 3-1, excepto que se utilizó el látex acuoso (L-2) en lugar del látex acuoso (L-1) del polímero núcleo-envoltura.

Ejemplo de producción 3-3; Preparación de la dispersión (M-3)

Se obtuvo una dispersión (M-3) en la que se dispersaron partículas poliméricas finas en una resina epoxi de la misma manera que en el Ejemplo de producción 3-1, excepto que se utilizó el látex acuoso (L-3) en lugar del látex acuoso (L-1) del polímero núcleo-envoltura.

Ejemplos de producción 3-4 a 7; Preparación de las dispersiones (M-4 a 7)

Las dispersiones (M-4 a 7) en las que se dispersaron partículas poliméricas finas en una resina epoxi se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 3-1, excepto que se utilizaron cada uno de los látex acuosos (L-4 a 7) obtenidos en los ejemplos de producción 2-4 a 7 en lugar del látex acuoso (L-1) del polímero núcleo-envoltura, y se mezclaron 93,3 g de la resina epoxi (A) en lugar de 120 g de la resina epoxi (A-1).

(Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 8)

Se prepararon las composiciones de resina curables pesando cada componente de acuerdo con la formulación de la Tabla 1 y se mezclaron suficientemente los componentes.

Se midió la resistencia dinámica a la escisión de cada una de las composiciones de la Tabla 1 mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Resistencia dinámica a la escisión (adherencia resistente al desconchado por impacto)>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero SPCC, se apilaron las placas hasta alcanzar un espesor de capa adhesiva de 0,25 mm, seguido de curado a 170 ºC durante 25 minutos, y luego se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23 ºC de acuerdo con la norma ISO 11343. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1. Además, se utilizaron los siguientes componentes como cada uno de los agentes de composición dados en la Tabla 1.

<Resina epoxi (A)>

A-1: JER (marca registrada) 828 (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation, resina epoxi de bisfenol A líquida a temperatura ambiente, equivalente de epoxi: 184 a 194)

A-2: YED216 (fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, equivalente epoxi: 110 a 130)).

<Dispersión (M) en la que se dispersan las partículas poliméricas finas (B) en resina epoxi (A)>

M-1 a 3: dispersiones obtenidas en los ejemplos de producción 3-1 a 3-3.

<Uretano bloqueado (C)>

C-1: QR-9466 (fabricado por ADEKA CORPORATION, estructura de polipropilenglicol que contiene uretano bloqueado, equivalente de NCO bloqueado 1.400, viscosidad 25.000 mPa·s a 25 ºC)

C-2: Flexibilizer DY 965 (fabricado por HUNTSMAN CORPORATION, estructura de politetrametilenglicol con uretano bloqueado, viscosidad de 4.400 a 12.800 cP a 25 ºC)

<< Resina epoxi modificada con caucho >>

Hypox (marca registrada) RA 1340 (fabricada por CVC Thermoset Specialties, resina epoxi modificada con caucho: 40 % en peso, resina epoxi de bisfenol A: 60 % en peso, equivalente epoxi: de 325 a 375.

<< Resina epoxi modificada con uretano >>

EPU-73B (fabricada por ADEKA CORPORATION, resina epoxi modificada con uretano: 40 % en peso, concentración de resina epoxi de bisfenol A: 60 % en peso, equivalente de epoxi: 245)

<< Sílice pirógena >>

CAB-O-SIL TS-720 (producida por Cabot Corporation, sílice pirógena tratada en su superficie con polidimetilsiloxano)

<< Carbonato de calcio molido >>

WHITON SB Red (producido por Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd., carbonato de calcio molido sin tratamiento de superficie, diámetro medio de partícula: 1,8 µm)

<< Óxido de calcio >>

CML nº. 31 (producido por Ohmi Chemical Industry Co., Ltd., óxido de calcio tratado en su superficie con un ácido graso)

<< Negro de carbono >>

MONARCH 280 (producido por Cabot Corporation)

<Agente de curado epóxico (D)>

Dyhard (marca registrada) 100S (fabricado por AlzChem AG, diciandiamida)

<Acelerador de curado (E)>

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

Tabla 1

Composición (partes en masa)				Ejemplo			Ejemplo comparativo							
				1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	Resina epóxica		A-1	25	25	25	25	25	100	25	10	10	10	10
			A-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(A)+(B)	Dispersión en la que se dispersan las partículas poliméricas finas (B) en la resina epóxica (A) Partículas poliméricas finas del 25 % en masa	0,07 (*)	M-1	100			100				100			
		0,28 (*)	M-2		100	100		100				100		100
		0 (*)	M-3							100			100	
(C)	Uretano bloqueado		C-1	15	15				40	15				
			C-2			15								
	Resina epóxica modificada con con caucho (que contiene el componente (A)	Hypox RA1340									25	25	25	
	Resina epóxica modificada con con uretano (que contiene el componente (A)	EPU-73B												25
	Sílice pirógena	TS-720		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Carbonato de calcio molido	Whiton SB		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	Óxido de calcio	CML#31		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Negro de carbono	MONARCH 280		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
(D)	Agente de curado epóxico	Dyhard 100S		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
(E)	Acelerador de curado	Dyhard UR300		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cantidad de componente (B) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				24partes	24partes	24partes	24partes	24partes	0 partes	24partes	24partes	24partes	24partes	24partes
Cantidad de componente (C) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				14partes	14partes	14partes	0 partes	0 partes	38partes	14partes	0 partes	0 partes	0 partes	0 partes
Cantidad de componente (D) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes
Cantidad de componente (E) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes
Resistencia dinámica a la escisión (kN/m), adherendo: chapa de acero				21	21	20	12	13	4	18	17	17	16	11

(*) Contenido de grupo hidroxilo de partículas poliméricas finas, (mmol/g)

Como se desprende de los resultados de la Tabla 1, en los Ejemplos 1 a 3, las composiciones de resina curables que contienen la resina epoxi (A), las partículas poliméricas finas (B) y el uretano bloqueado (C) tienen una excelente adherencia resistente al desconchado. La cantidad de resina epoxi (A) presente en la composición de resina curable de la Tabla 1, es una cantidad total de un componente añadido como resina epoxi, un componente presente en la dispersión (M) que incluye las partículas poliméricas finas y un componente presente en la resina epoxi modificada con caucho o la resina epoxi modificada con uretano. Las partículas poliméricas finas de la presente invención significan partículas poliméricas finas que satisfacen un contenido determinado de un grupo hidroxilo.

(Ejemplos 4 a 6 y Ejemplo comparativo 9)

Se prepararon las composiciones de resina curables pesando cada componente de acuerdo con la formulación de la Tabla 2 y mezclando los componentes. Se midieron la resistencia dinámica a la escisión y la viscosidad de cada una de las composiciones de la Tabla 2 mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

<Viscosidad>

Se midió la viscosidad de la composición de resina curable con un viscosímetro digital DV-II + Pro Type fabricado por Brookfield. Se midieron cada una de las viscosidades a 50 ºC utilizando el husillo CPE-52 bajo la condición de que la velocidad de cizalladura fuera de 2 (s^{-1}).

<Resistencia dinámica a la escisión (adherencia resistente al desconchado por impacto)>

Se aplicó una composición de resina curable a dos placas de acero SPCC, se apilaron las placas hasta alcanzar un espesor de capa adhesiva de 0,25 mm, seguido de curado a 170 ºC durante 1 hora, y luego se midió la resistencia dinámica a la escisión a 23 ºC de acuerdo con la norma ISO 11343.

Se utilizaron los siguientes agentes como agentes de formulación distintos de los componentes anteriores.

<Resina epoxi (A)>

A-3: Epolight 400P (fabricada por KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD, diglicidiléter de polipropilenglicol, equivalente de epoxi: de 300 a 330)

<Dispersión (M) en la que las partículas poliméricas finas (B) se dispersan en la resina epoxi (A)>

M-4 a 7: dispersiones obtenidas en los ejemplos de producción anteriores 3-4 a 7.

Tabla 2

Composición (partes en masa)				Ejemplo			Ejemplo comparativo
				4	5	6	9
(A)	Resina epóxica		A-1	30	30	30	30
			A-3	5	5	5	5
(A)+(B)	Dispersión en la que se dispersan las partículas poliméricas finas (B) en la resina epóxica (A)	0,14 (*)	M-4	100			
		0,28 (*)	M-5		100		
		0,42 (*)	M-6			100	
	Partículas poliméricas finas del 25 % en masa	0 (*)	M-7				100
(C)	Uretano bloqueado		C-2	10	10	10	10
	Sílice pirógena	TS-720		3	3	3	3
	Carbonato de calcio molido	Whiton SB		15	15	15	15
	Óxido de calcio	CML#31		1,5	1,5	1,5	1,5
	Negro de carbono	MONARCH 280		0,3	0,3	0,3	0,3
(D)	Agente de curado epóxico	Dyhard 100S		7	7	7	7
(E)	Acelerador de curado	Dyhard UR300		1	1	1	1
Cantidad de componente (B) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				29partes	29partes	29partes	29partes
Cantidad de componente (C) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				10partes	10partes	10partes	10partes
Cantidad de componente (D) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				6,7partes	6,7partes	6,7partes	6,7partes
Cantidad de componente (E) a 100 partes de componente (A) (partes en masa)				1,0partes	1,0partes	1,0partes	1,0partes
Viscosidad a 50 °C de la composición (Pa.s)				29	46	352	33
Resistencia dinámica a la escisión (kN/m), adherendo: chapa de acero				38	43	43	19

(*) Contenido de grupo hidroxilo de partículas poliméricas finas, (mmol/g)

Como se desprende de los resultados de la Tabla 2, en los ejemplos 4 a 6, las composiciones de resina curables que contienen la resina epoxi (A), las partículas poliméricas finas (B), y el uretano bloqueado (C) tienen una excelente adherencia resistente al desconchado. Especialmente, las composiciones de resina curables de los Ejemplos 4 y 5 presentaron una viscosidad relativamente baja y una buena trabajabilidad. La cantidad de resina epoxi (A) presente en la composición de resina curable de la Tabla 2, es una cantidad total de un componente añadido como resina epoxi, un componente presente en la dispersión (M) que incluye las partículas poliméricas finas, y un componente presente en la resina epoxi modificada con caucho o en la resina epoxi modificada con uretano. Las partículas poliméricas finas (B) de la presente invención significan partículas poliméricas finas que satisfacen un contenido determinado de un grupo hidroxilo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina curable que comprende 100 partes en masa de una resina epoxi (A), de 1 a 100 partes en masa de partículas poliméricas finas {B), y de 1 a 100 partes en masa de un uretano bloqueado (C), en la que las partículas poliméricas finas tienen una estructura de núcleo-envoltura de una capa de núcleo y una capa de envoltura, comprendiendo la capa de núcleo caucho de dieno, comprendiendo la capa de envoltura al menos un grupo hidroxilo, y el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,8 mmol/g.

2. La composición de resina curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas poliméricas finas (B) tienen la capa de envoltura polimerizada por injerto sobre la capa de núcleo, y la capa de envoltura se polimeriza con un monómero que tiene un grupo hidroxilo y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero de vinilo aromático, un monómero de cianuro de vinilo, y un monómero de (met)acrilato .

3. La composición de resina curable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el caucho de dieno es caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-estireno.

4. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el uretano bloqueado (C) comprende un compuesto que incluye un prepolímero de uretano que tiene una estructura de polialquilenglicol terminalmente protegido con un agente bloqueante.

5. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que una relación de masa de partículas poliméricas finas (B) con respecto al uretano bloqueado {C) es de 0,2 a 5.

6. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina epoxi (A) comprende un diluyente reactivo de un poliepóxido, y la cantidad del diluyente reactivo es del 0,5 al 20 % en masa, por 100 % en masa de la resina epoxi (A).

7. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el contenido del grupo hidroxilo de las partículas poliméricas finas (B) es de 0,01 a 0,4 mmol/g.

8. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que está presente un agente de curado epóxico (D) en una cantidad de 1 a 80 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxi (A).

9. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que está presente un acelerador de curado (E) en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina epoxi (A).

10. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que se dispersan las partículas poliméricas finas (B) en un estado de partículas primarias en la composición de resina curable.

11. La composición de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la resistencia dinámica a la escisión es superior a 19 kN/m, evaluada de acuerdo con la norma ISO 11343, después de curar la composición de resina curable.

12. Un producto curado obtenido al curar la composición de resina curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Una composición de resina curable de un único paquete como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Un adhesivo estructural obtenido al contener la composición de resina curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.