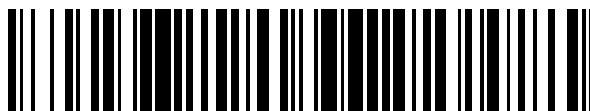


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 945**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/66** (2006.01)

**C08G 59/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2012 PCT/JP2012/081462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13089000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12858543 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2792695**

54 Título: **Composición curable**

30 Prioridad:

**15.12.2011 JP 2011274070**

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

**12.05.2020**

73 Titular/es:

**TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
3-1, Kanda-Sudacho 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 101-0041, JP**

72 Inventor/es:

**SUGA, YASUKAZU;  
HAMADA, YUKIKO;  
MATSUMOTO, KAZUNORI y  
UMANO, RIKA**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 759 945 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición curable

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a una composición curable que contiene un polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, una resina epoxídica y una amina. En particular, la presente invención se refiere a una composición curable basada en resina epoxídica, en la que el polímero de polisulfuro líquido tiene un contenido elevado de grupos tiol terminales, baja viscosidad, el aumento de la dureza es rápido y la flexibilidad es grande.

Estado de la técnica anterior

15 Un polímero de polisulfuro líquido tiene grupos tiol en los extremos y se oxida fácilmente mediante un agente oxidante, tal como dióxido de plomo y dióxido de manganeso, y se cura. Un material de caucho curado obtenido al curar un polímero de polisulfuro contiene azufre y no contiene un doble enlace en la cadena principal de la molécula, de este modo es excelente en resistencia al aceite, resistencia a la intemperie, estanqueidad al agua y al gas, y también es bueno en adhesión, y se utiliza por lo tanto ampliamente como sellante, adhesivo y pintura.

20 Un polímero de polisulfuro líquido tiene una compatibilidad elevada con una resina epoxídica, y se puede mezclar con una resina epoxídica a diversas proporciones, y se puede obtener una composición curable añadiendo una amina al polímero de polisulfuro líquido. La adición de polímero de polisulfuro a una resina epoxídica tiene el efecto de proporcionar flexibilidad a un material curado de resina epoxídica duro y frágil para mejorar la adhesión. Se sabe que, cuando se añade un polímero de polisulfuro líquido a una composición de resina epoxídica como imprimación para unir hormigón viejo y nuevo, se mejora la adhesión a una superficie húmeda y la cohesión después del curado es buena. Cuando se añade un polímero de polisulfuro a una resina epoxídica, se mejora la adhesión a un caucho muy poco adhesivo. Además, cuando se añade una mezcla de una resina epoxídica y un polímero de polisulfuro a un sellante, la resistencia del sellante mejora a largo plazo.

30 El procedimiento más común para producir un polímero de polisulfuro líquido es un procedimiento para obtener un polímero líquido a través de un polisulfuro sólido, descrito en la Patente US 2,466,963 (véase la bibliografía de patentes 1).

35 En el procedimiento para producir un polímero de polisulfuro líquido a través de un polisulfuro sólido, las moléculas se escinden para formar grupos terminales, y al mismo tiempo, el sólido se licua. Cuando se aumenta el contenido de grupos tiol, el peso molecular del polímero licuado disminuye, pero el control del peso molecular se vuelve difícil y, en consecuencia, el contenido de los grupos tiol se restringe. Además, cuando se intenta aumentar el contenido de tiol en los extremos, se necesita una gran cantidad de un agente de licuefacción y, de este modo, existen los problemas de que el coste de producción es elevado, y se genera mucha agua residual de alta carga en el proceso y afecta negativamente al medio ambiente. Además, se deterioran también cualidades tales como el color y el olor. Por lo tanto, el contenido de grupos tiol que se puede producir, como negocio, se ha limitado a "Thiokol LP-3" actualmente disponible en el mercado (contenido de grupos tiol, del 5,9 al 7,7 % en peso) que tiene un intervalo de viscosidades de 990 a 1.340 mPa·s (25 °C).

45 Un producto comercial de un polímero de polisulfuro líquido producido mediante un procedimiento de producción existente tiene una cadena principal larga respecto a los grupos tiol, de este modo, la reacción con un grupo epoxi es suave y, a veces, el endurecimiento es demasiado lento, y particularmente, el aumento de la dureza es insuficiente, dependiendo de la utilización prevista. Además, en un producto comercial de un polímero de polisulfuro líquido producido mediante un procedimiento de producción existente, a veces, la viscosidad es demasiado elevada, por lo que es necesario un disolvente orgánico, lo que plantea problemas ambientales, dependiendo de la utilización prevista.

50 Como un compuesto que puede hacer reaccionar rápidamente un grupo tiol con un grupo epoxi, se ha informado mucho sobre compuestos que contienen grupos tiol terminales que no contienen una estructura de polisulfuro en la cadena principal. Entre ellos, como agente de curado de una resina epoxídica que tiene tanto eficiencia económica como seguridad, un compuesto que tiene una estructura de poliéter en la cadena principal y que tiene tres o más grupos tiol en una molécula, está ampliamente disponible en el mercado, y entre los ejemplos se incluyen "Polythiol QE-340M" fabricado por Toray Fine Chemicals Co., Ltd., "Capcure 3-800" fabricado por BASF Japan Ltd., y "GPM-800" fabricado por Gabriel Performance Products. Estos compuestos de poliéter que contienen grupos tiol terminales tienen un contenido medio de grupos tiol del 12 % en peso y una viscosidad de 7.000 a 18.000 mPa·s (25 °C). Estos productos comerciales de compuestos de poliéter que contienen grupos tiol terminales se utilizan para diversas utilidades, y se caracterizan por tener un contenido elevado de grupos tiol y una elevada capacidad de endurecimiento. Sin embargo, dado que estos compuestos no tienen una estructura de polisulfuro en la cadena principal, existen problemas de rendimiento insatisfactorio en flexibilidad, resistencia al agua, resistencia química, resistencia a la intemperie y adhesión, en comparación con el caso en el que se utilice un polímero de polisulfuro

líquido que contenga grupos tiol terminales.

La bibliografía de patentes 2 da a conocer una composición de agente de curado para una resina epoxídica que incluye el componente (A): un compuesto de mercaptano que tiene, como mínimo, un grupo funcional SH en una molécula, tal como Capcure®3800; y el componente (B): un catalizador de curado que tiene un compuesto de amina que está representado por la fórmula general I o II, tal como se muestra en la reivindicación 1, en la que m denota un número entero que varía de 1 a 4 y n denota un número entero que varía de 5 a 12, o un mezcla de los compuestos de amina representados por las fórmulas generales I y II, y una composición de resina epoxídica que utiliza dicha composición de agente de curado.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: Patente US 2,466,963  
Bibliografía de patentes 2: Patente JP-H11-60693 A

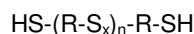
Características de la invención

Problema técnico

La presente invención da a conocer una composición curable de resina epoxídica que tiene baja viscosidad y suficiente flexibilidad, en la que la dureza en el endurecimiento inicial tiene un grado elevado de consecución respecto a la dureza final.

Solución al problema

La composición curable de la presente invención es una composición curable que contiene un polímero de polisulfuro líquido que contiene el 8 % en peso o más de dos o más grupos tiol en una molécula, una resina epoxídica y una amina, en la que el polímero de polisulfuro líquido es



en la que R es un grupo orgánico divalente o trivalente que contiene un enlace -O-CH<sub>2</sub>-O-, el promedio de n es menor que 10, x es un número entero de 1 a 5, y el promedio de x es de 1 a 2,5 y la amina se selecciona entre aminas terciarias alicíclicas y aminas terciarias aromáticas.

Efectos ventajosos de la invención

La composición curable de la presente invención tiene un aumento rápido de la dureza y se cura rápidamente. La composición curable de la presente invención tiene una viscosidad baja antes de curarse. La composición curable de la presente invención es buena en flexibilidad, resistencia al agua, resistencia química, resistencia a la intemperie y adhesión después del curado.

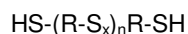
La composición curable de la presente invención es rápida en aumentar la dureza en el endurecimiento inicial, en comparación con una composición convencional de un polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, una resina epoxídica y una amina. Además, se mejoran la flexibilidad, la resistencia al agua, la resistencia química, la resistencia a la intemperie y la adhesión después del curado, que son un defecto de una composición de un compuesto de poliéter que contiene grupos tiol terminales que no tiene una estructura de polisulfuro, una resina epoxídica y una amina.

La composición curable de la presente invención se caracteriza por un rápido aumento de la dureza durante el curado, teniendo una viscosidad baja y teniendo una excelente flexibilidad, resistencia al agua, resistencia química y resistencia a la intemperie, y también es buena en adhesión, por lo tanto, puede utilizarse para un adhesivo, sellante, material para encapsulado, material de revestimiento, modificador para resina, imprimación y similares. La composición curable de la presente invención se utiliza de manera óptima, particularmente para un adhesivo para ingeniería civil y construcción, un material de revestimiento para ingeniería civil y construcción, una imprimación para ingeniería civil y construcción, un adhesivo para aplicaciones eléctricas y electrónicas, un material para encapsulado para aplicaciones eléctricas y electrónicas, un adhesivo para vehículos y una imprimación para vehículos.

Descripción de las realizaciones

A continuación, la presente invención se describirá en detalle.

El polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención, es un polímero representado por la siguiente fórmula general,

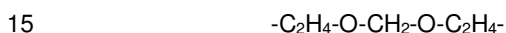


5 en la que R es un grupo orgánico divalente o trivalente que contiene un enlace -O-CH<sub>2</sub>-O-, el promedio de n es menor que 10, x es un número entero de 1 a 5, y el promedio de x es de 1 a 2,5 y la amina se selecciona entre aminas terciarias alicíclicas y aminas terciarias aromáticas.

10 Preferentemente, R es un grupo orgánico que contiene un enlace -O-CH<sub>2</sub>-O y un grupo alquileo ramificado. R contiene preferentemente



en una cantidad del 50 % molar o más. Preferentemente, R contiene, además



en una cantidad del 70 % molar o más.

20 Cuando R es un grupo orgánico que contiene un grupo alquileo ramificado, el grupo alquileo ramificado es, preferentemente, del 0 al 70 % molar, sobre la base del número de moles del enlace -O-CH<sub>2</sub>-O-.

Preferentemente, el grupo alquileo ramificado es un componente multifuncional derivado de un compuesto orgánico trihalogenado, y un grupo orgánico representado por

25 [Fórmula química 1]



30 El compuesto orgánico trihalogenado ramificado preferente es un compuesto trihaloalquilo y, más preferentemente, el compuesto orgánico trihalogenado ramificado es un trihalopropano. El átomo de halógeno preferente del trihalopropano es cloro, bromo y yodo, y el átomo de halógeno más preferente es un átomo de cloro.

35 En el polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención, x es un número entero de 1 a 5, y el promedio de x es de 1 a 2,5. El promedio de x es, preferentemente, de 1,1 a 2,0, más preferentemente de 1,1 a menos de 2, más preferentemente, de 1,1 a 1,9 y, aún más preferentemente, de 1,1 a 1,8. Particularmente, cuando el promedio de x es menor que 2, preferentemente de 1,1 a 1,9 y, más preferentemente, de 1,1 a 1,8, el polímero tiene una viscosidad baja, baja temperatura de transición vítrea y resistencia térmica elevada, en comparación con un polímero de polisulfuro líquido convencional disponible en el mercado, y de este modo se obtiene una composición curable que tiene baja viscosidad, baja temperatura de transición vítrea y alta resistencia térmica.

40 El polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención, el contenido de grupo tiol es del 8 % en peso o más y, preferentemente, del 9 % en peso o más y del 20 % en peso o menos.

45 El polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención, tiene una viscosidad, preferentemente, de 900 mPa·s o menos y, más preferentemente, de 200 a 900 mPa·s.

50 El polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención, el promedio de n es menor que 10 y, preferentemente, de 1 a 6.

55 El polímero de polisulfuro líquido, utilizado en la composición curable de la presente invención, se produce preferentemente sin formación de polisulfuro sólido. Por ejemplo, el contenido elevado de tiol y la baja viscosidad se facilitan produciendo un polímero de polisulfuro líquido mediante un procedimiento que utiliza un catalizador de transferencia de fase sin formación de polisulfuro sólido.

60 En un polímero de polisulfuro líquido producido formando polisulfuro sólido, cuanto más aumenta el contenido de tiol, más intenso es el color y más aumenta el olor (mal olor). Por otro lado, en un polímero de polisulfuro líquido producido mediante un procedimiento sin formación de polisulfuro sólido utilizando un catalizador de transferencia de fase, el color y el olor no se deterioran con el aumento en el contenido de tiol.

65 El color representativo del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la composición curable de la presente invención es, preferentemente, de 1 a 9 y, más preferentemente, de 1 a 3 en número de color, tal como se mide mediante un colorímetro Hellige.

El polímero de polisulfuro líquido, utilizado en la composición curable de la presente invención, se produce preferentemente, utilizando un catalizador de transferencia de fase. El polímero de polisulfuro líquido, utilizado en la composición curable de la presente invención, se produce, más preferentemente, utilizando un catalizador de transferencia de fase y sin la formación de polisulfuro sólido.

Los catalizadores de transferencia de fase preferentes son sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio y éteres corona, y los catalizadores de transferencia de fase más preferentes son haluros de metiltributilamonio, haluros de tetrabutilamonio, haluros de tetrafenilfosfonio y 18-corona-6. Los catalizadores de transferencia de fase más preferentes son cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de metiltributilamonio y bromuro de metiltributilamonio. La cantidad preferente del catalizador de transferencia de fase es de 0,0001 a 0,1 mol y, más preferentemente, de 0,0002 a 0,02 mol, respecto a 1 mol de un grupo orgánico de R que constituye el polímero de polisulfuro líquido.

El polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula también se puede obtener haciendo reaccionar un haluro terminal con hidrosulfuro de sodio.

El contenido de azufre x del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, utilizado en la presente invención, se determina mediante el ajuste de sulfuro de sodio al comenzar la reacción y se puede ajustar mezclando monosulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y polisulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ : x es 2 o más) en proporción arbitraria. Se pueden utilizar monosulfuro de sodio y polisulfuro de sodio, ajustados mediante cualquier procedimiento conveniente, tal como mediante combinaciones de hidrosulfuro de sodio, hidróxido de sodio y azufre.

Entre las resinas epoxídicas utilizadas en la presente invención se incluyen resinas epoxídicas obtenidas mediante la adición de epiclorhidrina a un fenol polihídrico, tal como bisfenol A, bisfenol F, resorcinol, hidroquinona, pirocatecol, 4,4-dihidroxibifenilo o 1,5-hidroxinaftaleno, resinas epoxídicas obtenidas mediante la adición de epiclorhidrina a un alcohol polihídrico, tal como etilenglicol, propilenglicol o glicerina, resinas epoxídicas obtenidas mediante la adición de epiclorhidrina a un ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido oxibenzoico o ácido ftálico, polímeros de polisulfuro que tienen un grupo epoxi en el extremo (nombres comerciales "FLEP-50", "FLEP-60", ambas fabricados por Toray Fine Chemicals Co., Ltd.) y similares, y son preferentes aquellos que están en forma líquida a temperatura ambiente.

En la presente invención, la resina epoxídica se puede mezclar en proporción arbitraria, dependiendo de las propiedades del material curado a diseñar y, preferentemente, se mezcla en una cantidad de 100 a 1.000 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula. Cuando la cantidad de mezcla de la resina epoxídica es de 100 a 1.000 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula, un material curado tiene suficiente dureza y esfuerzo de rotura y suficiente flexibilidad. Más preferentemente, la cantidad de mezcla de la resina epoxídica es de 100 a 700 partes en peso y, aún más preferentemente, de 100 a 600 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula.

Las aminas utilizadas en la presente invención pueden ser aquellas que se conocen como agente de curado normal para una resina epoxídica y un catalizador, entre las que se incluyen aminas terciarias alicíclicas, tales como N-metilpiperidina y N,N'-dimetilpiperazina, y aminas terciarias aromáticas tales como bencildimetilamina, dimetilaminometilfenol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

En la presente invención, la amina se mezcla preferentemente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina epoxídica. Cuando la cantidad de mezcla de la amina es de 1 a 100 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina epoxídica, el curado es rápido y tiene un coste ventajoso. Más preferentemente, la cantidad de mezcla de la amina es de 1 a 80 partes en peso y, aún más preferentemente, de 1 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina epoxídica.

La composición curable de la presente invención puede contener, con el fin de mejorar la eficiencia económica, la trabajabilidad cuando se prepara una composición y las propiedades físicas después del curado, plastificantes, cargas, agentes de reticulación multifuncionales, promotores de adhesión, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de pegajosidad, cauchos y elastómeros, fungicidas, inhibidores de corrosión, pigmentos y agentes de enmascaramiento, según sea necesario.

Entre los plastificantes se incluyen ésteres de ácido ftálico, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de butilo bencilo y ftalato de alquilo (C7-C9) bencilo, parafinas cloradas, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol, monobenzoato de dipropilenglicol, terfenilo hidrogenado, plastificantes hidrocarbonados, polímeros que contienen azufre terminados en halógeno, y similares.

Entre las cargas se incluyen cargas inorgánicas, tales como carbonato de calcio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, sílice, silicatos y sulfatos, negro de humo y similares. Además, entre las cargas se incluyen cargas de

5 polímeros ligeros tales como poliamida y polietileno, cargas huecas, tales como globos termoplásticos (microcápsulas de expansión térmica) tales como sílice, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y cloruro de vinilideno, globos termoendurecibles tales como fenol y epoxi, y globos inorgánicos tales como material volcánico de tipo "shirasu", cenizas volantes, vidrio y alúmina, y similares. En el presente documento, se pueden utilizar dos o más tipos de  
 10 cargas, y se pueden utilizar cargas cuya superficie se trata con un ácido graso, un ácido de resina, un surfactante, un agente de acoplamiento de silano, parafina o similares. En el presente documento, el carbonato de calcio es, preferentemente, carbonato de calcio pesado y carbonato de calcio coloidal. En general, el carbonato de calcio pesado es un carbonato de calcio obtenido pulverizando mecánicamente y clasificando mineral de piedra caliza para tener una distribución deseada de tamaños de partícula. Además, el carbonato de calcio coloidal es un carbonato de  
 15 calcio obtenido quemando mineral de piedra caliza junto con coque o similar para preparar una vez óxido de calcio (cal viva), haciendo reaccionar el óxido de calcio con agua para producir hidróxido de calcio (cal apagada), haciendo reaccionar hidróxido de calcio con gas carbónico generado durante la calcinación, para tener un tamaño de partícula y forma de partícula deseados.

15 Entre los agentes de reticulación multifuncionales se incluyen trimercaptopropionato de trimetilolpropano, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, y similares. Se pueden utilizar dos o más tipos de agentes de reticulación multifuncionales.

20 Entre los promotores de adhesión se incluyen agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo sililo hidrolizable y un grupo funcional orgánico reactivo. Específicamente, entre los promotores de adhesión se incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-triethoxisilil-N-(1,3-dimetil-butiliden)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, bis(triethoxisililpropil)tetrasulfuro y similares. Además, se puede utilizar también un polímero de polisulfuro modificado con trimetoxisilano terminal sintetizado haciendo reaccionar un polímero de polisulfuro "Thiokol LP-3" con 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como un agente de  
 30 acoplamiento de silano. Se pueden utilizar dos o más tipos de estos agentes de acoplamiento de silano.

Entre los absorbentes de UV se incluyen benzofenonas, benzotriazoles, salicilatos de fenilo, triazinas, sales de níquel y sales complejas de níquel. Específicamente, entre los absorbentes de UV se incluyen 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3-(3,4,5,6-tetrahidroftalimidometil)-5-metilfenil]benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-4-octilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-t-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-t-amilfenil)benzotriazol, dibutilditiocarbamato de níquel, [2,2'-tiobis(4-t-octilfenolato)]-2-etilhexilamina-níquel, y similares.

40 Entre los ejemplos del antioxidante se incluyen antioxidantes de amina, antioxidantes fenólicos, antioxidantes de fosfito y antioxidantes de tioéter. Específicamente, entre los antioxidantes se incluyen 1,3,5-tris[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]-1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-triona, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(4-hidroxi-2-metil-5-terc-butilfenil)butano, 2,2-bis[[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionil]oxi]metil]propano-1,3-diol, 1,3-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], bis(ácido 3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencenopropanoico) etilenbis(oxietileno), 4,4',4'-[(2,4,6-trimetilbenceno-1,3,5-triil)tris(metileno)]tris(2,6-di-terc-butilfenol) y similares.

50 Entre los agentes de pegajosidad se incluyen resinas de fenol, resinas de cumarona-indeno, resinas de cumarona, aceites nafténicos, colofonia, ésteres de colofonia, derivados de colofonia hidrogenada, resinas de terpeno, resinas de terpeno modificadas, resinas de terpeno-fenólicas, resinas de terpeno hidrogenado, resinas de  $\alpha$ -pineno, resinas de alquilfenol-acetileno, resinas de alquilfenol-formaldehído, resinas de estireno, resinas de petróleo C<sub>6</sub>, resinas de petróleo C<sub>9</sub>, resinas de petróleo alicíclicas, resinas de petróleo C<sub>6</sub>/C<sub>9</sub> copolimerizadas, resinas de xileno-formaldehído y similares.

55 Entre los aditivos de fluidez se incluye sílice pirógena, silicato de aluminio hidratado coloidal/complejo orgánico, compuestos de ácido graso saturado o sales del mismo, carbonato de calcio precipitado tratado con un compuesto de ácido graso saturado o sales del mismo, y similares. Entre los compuestos de ácido graso saturado o sales de los mismos se incluyen ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, y sales de sodio, calcio y magnesio de los mismos, y similares.

60 Entre los cauchos y elastómeros se incluyen cauchos naturales, cauchos de polibutadieno, cauchos acrílicos, cauchos de poliisopreno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de acrilonitrilo-butadieno, cauchos de cloropreno, elastómeros olefínicos, elastómeros estirénicos, elastómeros de cloruro de vinilo, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliuretano, elastómeros de polisiloxano y similares.

Preferentemente, en la composición curable de la presente invención, la dureza D después de curarse durante 7 días es de 60 o menos y, más preferentemente, de 20 a 60, a una atmósfera de 23 °C. Además, en la composición curable de la presente invención, la dureza después de curarse durante 1 día es, preferentemente, del 50 % o más, más preferentemente, del 50 al 100 % y, más preferentemente, del 70 al 100 % de la dureza después de curarse durante 7 días.

### Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

#### Determinación de la viscosidad

Se determinó una viscosidad de muestra a 25 °C utilizando el viscosímetro U-EII fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.

#### Análisis GPC y determinación del peso molecular promedio en peso (Mw)

Se utilizaron columnas de TSKgel G3000HXL, TSKgel G2000HXL y TSKgel G1000HXL conectadas en serie, y se utilizaron detectores de Detector RI MODELO 504R fabricado por GL Sciences Inc. y el Detector UV L-D4000 fabricado por Hitachi, Ltd. La muestra se disolvió en THF para preparar una solución de THF al 1 %, y la solución se determinó a una temperatura de columna de 40 °C, utilizando THF a un caudal de 1,0 ml/min como fase móvil. El peso molecular se calculó utilizando la estación de datos SIC480II del software de procesamiento de datos GPC fabricado por SHOKO Scientific, utilizando PEG como patrón.

#### Determinación del contenido de SH

Se disolvió una muestra en una solución mixta de tolueno y piridina, se añadió una solución acuosa de yodo de potasio, y posteriormente se valoró la mezcla utilizando una solución estándar de yodo.

#### Medición de color

Utilizando el comparador 705 fabricado por Orbeco-Hellige, se midió el número de color de Hellige.

#### Determinación del tiempo de gel

Se pesaron todos los componentes y se colocaron en un vaso de propileno, posteriormente se mezclaron y se agitaron utilizando una espátula de metal durante 1 minuto, y se curaron en un laboratorio controlado a 23 °C y 50 % de HR. Se observó visualmente la evolución de la reacción, y la mezcla se tocó desde el exterior de la copa de propileno, por lo que se registró el tiempo en que la mezcla cambió de líquido a gel.

#### Determinación del tiempo sin pegajosidad

Se pesaron todos los componentes y se colocaron en un vaso de propileno, posteriormente se mezclaron y se agitaron utilizando una espátula de metal durante 1 minuto, se aplicó con rodillo uniformemente a un espesor de 0,5 mm en una placa de aluminio de 50 mm de longitud x 50 mm de ancho x 3 mm de espesor y se curó en laboratorio controlado a 23 °C y 50 % de HR. Se presionó una barra de polipropileno contra la superficie y se registró el tiempo en el que no se levantó la placa de aluminio.

#### Medición de la dureza

La muestra curada después de determinar el tiempo de gel se desmoldeó del vaso de polipropileno, y la superficie se alisó utilizando una lima de metal. La muestra suavizada se curó en un laboratorio controlado a 23 °C y 50 % de HR durante 1, 3 y 7 días. Después de 1, 3 y 7 días, se midió y registró la "dureza D" a una atmósfera de 23 °C, utilizando el "Digital rubber durometer DD2-D" fabricado por KOBUNSHI KEIKI CO., LTD.

#### Ejemplo sintético 1

Utilizando un matraz separable de 1 l, se hicieron reaccionar 622,0 g de una solución acuosa de polisulfuro de sodio (2,17 mol/l), 2,6 g de una solución acuosa al 50 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio, 142,4 g de una solución acuosa al 42 % de hidrosulfuro de sodio, 154,6 g de agua, 271,3 g de bis(2-cloroetil)formal y 4,7 g de 1,2,3-tricloropropano a 80 °C durante 10 horas, en presencia de 365,6 g de una solución acuosa al 16,3 % en peso de sulfito de sodio, para obtener un polímero de polisulfuro líquido transparente amarillo pálido, sin pasar por polisulfuro sólido. El polímero obtenido tenía una unidad repetitiva n de 4,4, una viscosidad de 302 mPa·s, un Mw por GPC de 907, un contenido de SH del 10,0 % en peso y un número de color Hellige de 1.

## Ejemplo sintético 2

Utilizando un matraz separable de 1 l, se hicieron reaccionar 310,3 g de una solución acuosa de polisulfuro de sodio (2,17 mol/l), 6,5 g de una solución acuosa al 50 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio, 77,4 g de una solución acuosa al 42 % de hidrosulfuro de sodio, 48,8 g de agua, 131,5 g de bis(2-cloroetil)formal y 5,9 g de 1,2,3-tricloropropano a 80 °C durante 10 horas, en presencia de 182,4 g de una solución acuosa al 16,3 % en peso de sulfito de sodio, para obtener un polímero de polisulfuro líquido transparente amarillo pálido, sin pasar por polisulfuro sólido. El polímero obtenido tenía una viscosidad de 370 mPa·s, un Mw por GPC de 963, un contenido de SH del 9,5 % en peso y un número de color Hellige de 1.

## Ejemplo sintético 3

Utilizando un matraz separable de 1 l, se hicieron reaccionar 310,3 g de una solución acuosa de polisulfuro de sodio (2,17 mol/l), 6,5 g de una solución acuosa al 50 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio, 84,0 g de una solución acuosa al 42 % de hidrosulfuro de sodio, 50,2 g de agua, 124,6 g de bis(2-cloroetil)formal y 11,8 g de 1,2,3-tricloropropano a 80 °C durante 10 horas, en presencia de 182,4 g de una solución acuosa de sulfito de sodio al 16,3 % en peso, para obtener un polímero de polisulfuro líquido transparente amarillo pálido, sin pasar por polisulfuro sólido. El polímero obtenido tenía una viscosidad de 430 mPa·s, un Mw por GPC de 1.030, un contenido de SH del 10,2 % en peso y un número de color Hellige de 1.

## Ejemplo sintético 4

Utilizando un matraz separable de 1 l, se hicieron reaccionar 384,9 g de una solución acuosa de polisulfuro de sodio (2,18 mol/l), 3,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio, 99,7 g de una solución acuosa al 42 % de hidrosulfuro de sodio, 85,2 g de agua, 155,7 g de bis(2-cloroetil)formal y 14,7 g de 1,2,3-tricloropropano a 60 °C durante 10 horas, en presencia de 223,2 g de una solución acuosa al 15,8 % en peso de sulfito de sodio, para obtener un polímero de polisulfuro líquido transparente amarillo pálido, sin pasar por polisulfuro sólido. El polímero obtenido tenía una viscosidad de 325 mPa·s, un Mw por GPC de 983, un contenido de SH del 12,1 % en peso y un número de color Hellige de 1.

## Ejemplo sintético 5

Utilizando un matraz separable de 1 l, se hicieron reaccionar 320,8 g de una solución acuosa de polisulfuro de sodio (2,18 mol/l), 3,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de bromuro de tetrabutilamonio, 151,3 g de una solución acuosa al 42 % de hidrosulfuro de sodio, 83,9 g de agua, 138,4 g de bis(2-cloroetil)formal y 29,4 g de 1,2,3-tricloropropano a 60 °C durante 10 horas, en presencia de 186,0 g de una solución acuosa al 15,8 % en peso de sulfito de sodio, para obtener un polímero de polisulfuro líquido transparente amarillo pálido, sin pasar por polisulfuro sólido. El polímero obtenido tenía una viscosidad de 226 mPa·s, un Mw por GPC de 819, un contenido de SH del 15,6 % en peso y un número de color Hellige de 2.

## Ejemplos 1 a 5

Se pesaron 100 partes en peso de una resina epoxídica de tipo bisfenol A (Epikote 828 fabricada por Japan Epoxy Resin Co., Ltd.) y 5 partes en peso de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, sobre la base de 100 partes en peso de los polímeros de los ejemplos sintéticos 1 a 5, en un vaso de propileno para un total de 20 g, y se mezclaron y agitaron utilizando una espátula de metal durante 1 minuto, y se determinaron el tiempo de gel y el tiempo sin pegajosidad a 23 °C en una atmósfera del 50 % de HR. Además, se midió la dureza después de curarse durante 1 día, 3 días y 7 días. La dureza después de curarse durante 1 día, 3 días y 7 días y el grado de consecución de la dureza después de curarse durante 1 día, respecto a la dureza después de curarse durante 7 días (proporción de la dureza después de curarse durante 1 día respecto a la dureza después de curarse durante 7 días) se muestran en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 1

Se determinaron el tiempo de gel, el tiempo sin pegajosidad y la dureza de la misma manera que en el ejemplo 1, utilizando "Thiokol LP-3" fabricado por Toray Fine Chemicals Co., Ltd. como un polímero fabricado por un procedimiento convencional que pasa por polisulfuro sólido en lugar del polímero del ejemplo sintético 1 en el ejemplo 1. La dureza después de curarse durante 1 día, 3 días y 7 días y el grado de consecución de la dureza después de curarse durante 1 día, respecto a la dureza después de curarse durante 7 días se muestran en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 2

Se midieron el tiempo de gel, el tiempo sin pegajosidad y la dureza de la misma manera que en el ejemplo 1, utilizando "Polythiol QE-340 M" fabricado por Toray Fine Chemicals Co., Ltd. como un polímero que no contiene una estructura de polisulfuro en la cadena principal y contiene tres o más grupos tiol en una molécula en lugar del polímero del ejemplo sintético 1 en el ejemplo 1. La dureza después de curarse durante 1 día, 3 días y 7 días y el



grado de consecución de la dureza después de curarse durante 1 día respecto a la dureza después de curarse durante 7 días se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Polímero que contiene los grupos tiol terminales	Polímero de polisulfuro líquido del ejemplo sintético 1	Polímero de polisulfuro líquido del ejemplo sintético 2	Polímero de polisulfuro líquido del ejemplo sintético 3	Polímero de polisulfuro líquido del ejemplo sintético 4	Polímero de polisulfuro líquido del ejemplo sintético 5	Polímero de polisulfuro líquido disponible en el mercado	Polímero de polisulfuro líquido disponible en el mercado
Contenido de SH (% en peso)	10,0	9,5	10,2	12,1	15,6	6,5	12,0
Viscosidad (mPa·s)	302	370	430	325	226	1.220	13.900
Peso molecular promedio en peso (Mw)	907	963	1.030	983	819	1.433	2.000
Propiedades del compuesto							
Tiempo de gel (minutos)	35	40	35	30	23	50	4
Tiempo sin pegajosidad (horas)	8 a 12	8 a 12	8 a 12	0,80	0,60	12 a 18	0,25
Dureza (D)	Después de curarse durante 1 día	29	33	36	36	1	50
	Después de curarse durante 3 días	45	48	52	41	3	73
	Después de curarse durante 7 días	52	55	60	42	40	75
Grado de consecución de la dureza en 1 día, respecto a la dureza a los 7 días	56 %	51 %	55 %	86 %	90 %	2 %	67 %

Tal como se muestra en la tabla 1, la composición curable de la presente invención tenía una viscosidad baja antes

- de curarse, un tiempo sin pegajosidad rápido y un grado de consecución de la dureza muy elevado después de curarse durante 1 día respecto a la dureza después de curarse durante 7 días, en comparación con una composición que utilizaba "Thiokol LP-3" del ejemplo comparativo 1. La composición que utilizaba "Politiol QE-340M", del ejemplo comparativo 2, tenía una viscosidad bastante elevada antes de curarse, por lo que era difícil de utilizar tal como estaba. Además, la composición del ejemplo comparativo 2 tenía una elevada dureza después de 7 días, lo que mostró una baja flexibilidad.

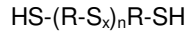
Aplicabilidad industrial

- 10 La composición curable de la presente invención se caracteriza por un rápido aumento de la dureza durante el curado, teniendo una viscosidad baja y teniendo flexibilidad, resistencia al agua, resistencia química y resistencia a la intemperie excelentes, y también es buena en la adhesión, por lo que se puede utilizar para un adhesivo, sellante, material para encapsulado, material de revestimiento, modificador para resinas, imprimaciones y similares. La composición curable de la presente invención se utiliza de manera particularmente óptima para un adhesivo para ingeniería civil y construcción, un material de revestimiento para ingeniería civil y construcción, una imprimación para ingeniería civil y construcción, un adhesivo para aplicaciones eléctricas y electrónicas, un material para encapsulado para aplicaciones eléctricas y electrónicas, un adhesivo para vehículos y una imprimación para vehículos.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición curable que comprende un polímero de polisulfuro líquido que contiene el 8 % en peso o más de grupos tiol en una molécula, una resina epoxídica y una amina, en la que el polímero de polisulfuro líquido es

5



en el que R es un grupo orgánico divalente o trivalente que contiene un enlace -O-CH<sub>2</sub>-O-, el promedio de n es menor que 10, x es un número entero de 1 a 5, y el promedio de x es de 1 a 2,5, y la amina se selecciona entre aminas terciarias alicíclicas y aminas terciarias aromáticas.

10

2. Composición curable, según la reivindicación 1, en la que la resina epoxídica está contenida en una cantidad de 100 a 600 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso del polímero de polisulfuro líquido que contiene dos o más grupos tiol en una molécula.

15

3. Composición curable, según la reivindicación 1, en la que la amina está contenida en una cantidad de 1 a 60 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de la resina epoxídica.

20

4. Composición curable, según la reivindicación 1, en la que la dureza D después de curarse durante 7 días es de 60 o menos, y la dureza después de curarse durante 1 día es del 50 % o más de la dureza después de curarse durante 7 días, en una atmósfera a 23 °C.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- 10 • US 2466963 A • JP H1160693 A

**Literatura no patente citada en la descripción**

- Polythiol QE-340M. Toray Fine Chemicals Co., Ltd, • Capcure 3-800. BASF Japan Ltd,  
• GPM-800. Gabriel Performance Products