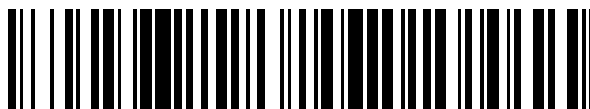


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 199**

51 Int. Cl.:

**C08L 63/00** (2006.01)  
**C08F 279/02** (2006.01)  
**C08F 283/12** (2006.01)  
**C08F 291/00** (2006.01)  
**C08J 3/02** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08F 265/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2014** **PCT/JP2014/076858**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015** **WO15053289**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2014** **E 14851926 (7)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3056540**

54 Título: **Composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta, producto curado de la misma y método para preparación de la misma**

30 Prioridad:

**11.10.2013 JP 2013213403**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.08.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, YOSHIO y**  
**NISHIMORI, SHOHEI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 778 199 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta, producto curado de la misma y método para preparación de la misma

## Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi que contiene un polímero de núcleo-cubierta que tiene menor viscosidad, fácil manipulación y excelente adhesividad resistente a impacto, un producto curado obtenido a partir de la misma y un método de preparación de la misma.

## Técnica anterior

- 10 Las resinas aptas para curado representadas por resina de fenol, resina de poliéster insaturada, resina epoxi y similares se han usado ampliamente en diversos campos debido a la excelente resistencia térmica, resistencia mecánica, precisión dimensional y similares. En particular, la resina epoxi se ha usado ampliamente en materiales de construcción, materiales eléctricos y electrónicos, adhesivos, composites reforzados con fibra y similares, debido a muchos méritos tales como excelente resistencia mecánica, aislamiento eléctrico, resistencia térmica, propiedad adhesiva y similares. No obstante, existe el problema de que el producto moldeado obtenido a partir de la resina epoxi muestra una propiedad muy frágil debido a la pequeña tenacidad de fractura.

- 15 Como método para el refuerzo de la tenacidad mediante la adición de modificador a una resina epoxi, se conoce un método de adición de un componente de caucho en la composición de resina epoxi. Como método de adición de un componente de caucho, se conoce un método de adición de un caucho líquido reactivo (CTBN y similares) o un caucho de nitrilo, un método de mezcla de un polímero de núcleo-cubierta con una resina epoxi y similares (por ejemplo, Documento de Patente 1). No obstante, dado que el caucho líquido reactivo está sometido a separación de fase en el momento del curado tras disolver la resina epoxi, existen problemas de que no se obtienen los efectos modificados concretos y la reproducibilidad de la calidad se ve deteriorada por el cambio de las morfologías de los productos curados obtenidos según las diferencias de los tipos de resina epoxi sometida a formación de compuesto y las condiciones de curado. Además, dado que el componente de caucho se disuelve parcialmente y se deja en la fase de resina epoxi tras el curado, existe un problema de que la calidad del producto de resina epoxi se vea disminuida y similares, debido a la disminución del módulo elástico y la temperatura de transición vítrea del producto curado.

- 20 Además, un método de adición de un polímero de núcleo-cubierta a una resina epoxi puede controlar la disminución de la temperatura de transición vítrea. No obstante, existe el problema de que el polímero de núcleo-cubierta se separe por medio de precipitación sencilla o flotación de un polímero mixto de núcleo-cubierta debido a que el polímero de núcleo-cubierta se encuentra comercialmente disponible en forma de polvo de varias decenas de micrómetros a cientos de micrómetros como agregado de las partículas principales, y el polímero de núcleo-cubierta se debe someter a trituration en forma de polvo fino hasta menos de 10  $\mu\text{m}$ , calentar y agitar a temperaturas de 50 a 200  $^{\circ}\text{C}$ , y mezclar con precaución por medio de un dispositivo de alta cizalladura, rodillo térmico, dispositivo de entremezcla, amasador, molino de rodillos triple y similares, en el caso de mezcla con la resina epoxi.

- 25 Por otra parte, el documento de patente 2 divulga un método de obtención de una composición de resina en la que las partículas poliméricas de caucho están dispersadas de manera favorable y las impurezas son pequeñas, por medio de contacto de una mezcla de látex acuoso que contiene partículas poliméricas de caucho y un disolvente orgánico que tiene solubilidad parcial en agua, con agua para preparar el agregado de partículas poliméricas de caucho, separar la fase acuosa de la mezcla del agregado y la fase acuosa para preparar el agregado de partículas poliméricas de caucho que tiene impurezas en una cantidad pequeña, añadir un disolvente al agregado para preparar una dispersión, mezclar la dispersión con un compuesto orgánico polimerizable que tiene un grupo reactivo tal como una resina epoxi, y destilar un componente volátil a partir de la mezcla. No obstante, la capa de cubierta del polímero de núcleo-cubierta divulgado en el presente método tiene una temperatura de transición vítrea más elevada (en lo sucesivo denominada  $T_g$ ) que la temperatura ambiente, y la composición contiene un componente de resina que tiene  $T_g$  elevada, en la cual los efectos para mejorar la resistencia a impacto de la resina epoxi es insuficiente, de forma que existe oportunidad de mejora adicional.

- 30 Además, los documentos de patente 3 y 4 divulgan una composición que contiene un polímero de núcleo-cubierta y una resina termoestable, y la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta tiene un  $T_g$  de 20  $^{\circ}\text{C}$  o menos y un grupo hidroxilo. No obstante, este polímero de núcleo-cubierta aumenta la viscosidad de la composición, la manipulación se vuelve difícil, y la resistencia a impacto no se exhibe en algunos casos, de manera que existe oportunidad de mejora adicional. Por otra parte, el documento de patente 5 divulga una composición de resina termoestable que tiene partículas poliméricas de caucho que tienen una estructura de núcleo-cubierta que comprende al menos dos capas de un núcleo de partículas de caucho y una capa de cubierta, y el núcleo de partículas de caucho tiene un polímero de caucho que tiene un  $T_g$  de 0  $^{\circ}\text{C}$  o menor, y la capa de cubierta comprende un polímero de cubierta que tiene un grupo reactivo.

## Documentos de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: US 4476285

Documento de patente 2: WO 2005/028546

5 Documento de patente 3: JP 5045239

Documento de patente 4: JP 2012-092356

Documento de patente 5: EP 2 123 711 A1

## Sumario de la invención

### Problemas a solucionar por medio de la invención

- 10 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxi que contiene polímero que tenga aptitud de dispersión excelente del polímero de núcleo-cubierta con respecto a la resina epoxi, excelente aptitud de dispersión del polímero de núcleo-cubierta tras el curado y excelente propiedad mecánica, efecto particularmente excelente para la mejora de la adhesividad con resistencia a impacto, y preferentemente que tenga una menor viscosidad y fácil manipulación.

### 15 Soluciones a los problemas

Los inventores han encontrado que el problema se soluciona mediante la presencia de un polímero de núcleo-cubierta (B) concreto que tiene un grupo epoxi sobre la parte de cubierta en la resina epoxi en un estado concreto, para completar el polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi que tiene excelente propiedad mecánica, en particular el efecto excelente para mejorar la adhesividad de resistencia a impacto.

- 20 Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi que contiene un polímero de núcleo-cubierta, en el que la composición comprende 100 partes en peso de la resina epoxi (A), de 1 a 100 partes en peso del polímero de núcleo-cubierta (B) y de 1 a 80 partes en peso de un agente de curado, el polímero de núcleo-cubierta tiene un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ , la parte de núcleo del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene una temperatura de transición vítrea menor de 0  $^{\circ}\text{C}$ , la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene una temperatura de transición vítrea menor de 25  $^{\circ}\text{C}$ , y la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta se polimeriza con al menos un monómero que tiene un grupo epoxi.

- 25 En la realización preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de núcleo del polímero de núcleo-cubierta (B) comprende un cuerpo elástico de caucho que contiene un 50% en peso o más de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómero de dieno y monómero de éster de (met)acrilato, y un 0% en peso o más y menos de un 50% en peso de otro monómero de vinilo copolimerizable; cuerpo elástico de caucho de polisiloxano; o una mezcla de los mismos, el otro monómero vinílico copolimerizable contiene uno o más monómeros seleccionados entre un compuesto vinílico aromático, un compuesto de cianuro de vinilo, un derivado de ácido insaturado, un derivado de amida de (met)acrilato, un derivado de maleimida, y un monómero de éter vinílico.

- 30 En la realización preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) contiene un grupo alcoxi o un grupo ariloxi que contiene una unidad de éster de (met)acrilato, un grupo epoxi que contiene una unidad de éster de (met)acrilato, y según sea necesario otra unidad monomérica tal que la temperatura de transición vítrea calculada por medio de la fórmula FOX sea menor de 25  $^{\circ}\text{C}$ .

- 35 En la realización más preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxi alquilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo, y de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, y (met)acrilato de glicidil alquilo, y de un 0 a un 50% en peso del otro monómero vinílico.

- 40 En la realización más preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de (met)acrilato de 2-alcoxi etilo, de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, y (met)acrilato de glicidil alquilo y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.

- 45 En la realización más preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de acrilato de 2-metoxi etilo, de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en

(met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, y (met)acrilato de glicidil alquilo, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.

En la realización más preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene una temperatura de transición vítrea menor de 20 °C.

- 5 En la realización más preferida del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, el polímero de núcleo-cubierta (B) comprende una capa intermedia entre la parte de núcleo y la parte de cubierta, y la capa intermedia está polimerizada con un 30 a un 100% en peso de un monómero funcional, y de un 0 a un 70% en peso del otro monómero vinílico.

- 10 Además, la presente invención se refiere a un producto curado del polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi, en el que el polímero de núcleo-cubierta (B) se dispersa en el estado de la partícula principal en el producto curado.

Además, la presente invención se refiere a un método de preparación de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta, que comprende:

- 15 la primera etapa de mezclar una dispersión de medio acuoso que dispersa el polímero de núcleo-cubierta (B) en un medio acuoso con un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua a 20 °C de un 5% en peso a un 40% en peso, y homogeneizar la mezcla resultante con agua en exceso para preparar un agregado suelto del polímero de núcleo-cubierta (B),

- 20 la segunda etapa de separar el agregado del polímero de núcleo-cubierta (B) de la fase líquida, mezclar el polímero de núcleo-cubierta recogido con un disolvente orgánico para preparar una dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico, y

la tercera etapa de mezclar la dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico con la resina epoxi para destilar el disolvente orgánico.

#### Efectos de la invención

- 25 Según la presente invención, se puede mejorar el polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi que tiene excelente aptitud de dispersión del polímero de núcleo-cubierta y excelente adhesividad de resistencia a impacto. Más preferentemente, se puede proporcionar la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta que tiene menor viscosidad, fácil manipulación y excelente efecto de mejora de la adhesividad de resistencia a impacto.

#### Modo de llevar a cabo la invención

- 30 (Resina epoxi (A))

La resina epoxi usada en la presente invención no está particularmente limitada con tal de que la resina epoxi sea un compuesto que tiene un grupo epoxi. Preferentemente, la resina epoxi es una resina epoxi denominada poliepóxido. La resina epoxi incluye poli(éter glicidílico) tal como los productos de reacción de adición de poli(fenol hídrico) tal como bisfenol A, bisfenol F, bifenol, novolaca de fenol con epiclorhidrina, poli(compuesto de glicidilamina) procedente de monoamina y poliamina tal como anilina, diaminobenceno, aminofenol, fenilendiamina, diaminofeniléter, resina epoxi alicíclica que tiene estructura epoxi alicíclica tal como ciclohexilepoxi, productos de reacción de adición de poli(alcoholes hídricos) y epiclorhidrina, resina epoxi halogenada en la cual el hidrógeno está parcialmente sustituido por elementos de halógeno tales como bromo, homopolímero o copolímero procedente de la polimerización de monómeros que contienen monoepóxido insaturado tal como éter alilglicidílico. La resina epoxi se puede usar en un tipo o dos o más tipos. Muchos poliepóxidos sintetizados a partir de poli(fenoles hídricos) se divulgan en el documento US 4431782. Los ejemplos del poliepóxido incluyen los documentos US 3804735, US 3892819, US 3948698, US 4014771 y los divulgados en el manual de resina epoxi (Nikkan Kogyo Shimbun, 1987).

- 45 Además, el poli(éter diglicidílico de alquilen glicol), éter diglicidílico de glicol, éster diglicidílico de poli(ácido básico) alifático, éter glicidílico de alcohol alifático polivalente y dióxido de divinilbenceno se pueden usar como resina epoxi (A). Estas son resinas epoxi que tienen una viscosidad relativamente más baja, y sirven como diluyente reactivo en caso de que se usen con otras resinas epoxi tales como resina epoxi de bisfenol A y resina epoxi de bisfenol F. Entonces, el equilibrio entre la viscosidad de la composición y la propiedad física del producto curado se puede mejorar. La cantidad de resina epoxi es preferentemente de un 0,5 a un 20% en peso, más preferentemente de un 1 a un 10% en peso, e incluso preferentemente de un 2 a un 5% en peso de un 100% en peso de la resina epoxi (A).

- 50 El poli(éter diglicidílico de alquilen glicol) incluye poli(éter diglicidílico de etilen glicol), poli(éter diglicidílico de propilen glicol) y similares. El éter diglicidílico de glicol incluye éteres diglicidílicos de diol alifático tales como éter diglicidílico de neopentil glicol, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter diglicidílico de ciclohexano dimetanol y similares. El éster diglicidílico de poli(ácido básico) alifático incluye éster diglicidílico de ácido dímero, éster diglicidílico de ácido adípico, éster diglicidílico de ácido sebácico, éster diglicidílico de ácido

maleico. El éter diglicídico de alcohol alifático polivalente (en particular, tetravalente o alcohol alifático superior) incluye éter triglicídico de trimetilol propano, éter triglicídico de trimetilol etano, poli(éter glicídico) modificado con aceite de ricino, éter triglicídico de glicerina propoxilada, poli(éter glicídico de sorbitol) y similares.

5 Se puede usar un compuesto epoxi obtenido a partir de la reacción de adición de poli(ácido básico) y similares a una resina epoxi tal como se describe en el documento WO 2010/098950, como resina epoxi (A). Por ejemplo, dicho compuesto epoxi incluye productos de reacción de adición del dímero de ácido graso de aceite de sebo (ácido dímero) y resina epoxi de bisfenol A. Además, se puede usar también una resina epoxi modificada con quelato, resina epoxi modificada con caucho y resina epoxi modificada con uretano, como resina epoxi (A).

10 La resina epoxi que se puede usar en la presente invención es como se ha mencionado anteriormente y la resina epoxi generalmente tiene un equivalente epoxi de 80 a 2000. Estas resinas epoxi se pueden obtener por métodos convencionales, y con frecuencia se usa un método para hacer reaccionar epihalohidrina en una cantidad en exceso con poli(alcohol hídrico) o poli(fenol hídrico) en presencia de una base.

15 La resina epoxi (A) se puede usar individualmente o en combinación de dos o más tipos. Entre las resinas epoxi, se prefieren la resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F, a la vista del elevado módulo elástico de productos curados obtenidos, excelente resistencia térmica y adhesividad y los materiales relativamente no costosos y, de forma particular, se prefiere la resina epoxi de bisfenol A.

20 Además, entre las diversas resinas epoxi, la resina epoxi tiene preferentemente el equivalente epoxi de menos de 220, más preferentemente el equivalente epoxi de 90 o más y menos de 210, e incluso preferentemente el equivalente epoxi de 150 o más y menos de 220, a la vista del elevado módulo elástico y resistencia térmica del producto curado obtenido.

Particularmente, se prefieren la resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F que tienen el equivalente epoxi de menos de 220, ya que son líquidas a temperatura ambiente y la manipulación de la composición de resina obtenida es buena.

25 La resina epoxi de bisfenol A y la resina epoxi de bisfenol F que tienen el equivalente epoxi de 220 o más y menos de 2000 están presentes en la cantidad de preferentemente un 40% en peso o menos, más preferentemente un 20% en peso o menos de un 100% en peso de la resina epoxi (A) a la vista de la excelente resistencia a impacto de los productos curados obtenidos.

30 La cantidad de la resina epoxi modificada con quelato es preferentemente de un 0,1 a un 10% en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 3% en peso de la resina epoxi (A). La resina epoxi modificada con quelato es un producto de reacción de la resina epoxi y un compuesto que contiene un grupo funcional de quelato (ligando de quelato). En el caso de añadir la resina epoxi modificada con quelato a la composición de resina de la presente invención para uso como adhesivo para un vehículo, es posible mejorar la adhesividad a la superficie del material metálico contaminado con únicamente sustancias oleosas. El grupo funcional de quelato es un grupo funcional de un compuesto que tiene coordinaciones múltiples capaces de formar quelatos 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 (en particular, grupos hidroxilo vecinos unos de otros en un anillo aromático) y similares. El ligando quelato incluye etilendiamina, biperidina, ácido etilendiamino tetracético, fenantrolina, porfirina, éter corona y similares. Una resina epoxi modificada con quelato comercialmente disponible incluye una resina adeca EP-49-10N fabricada por ADEKA CORPORATION.

40 La cantidad de resina epoxi modificada con caucho y/o resina epoxi modificada con uretano es preferentemente de un 40% en peso o menos, y más preferentemente un 20% en peso o menos de un 100% en peso de la resina epoxi (A). En caso de adición en dicha cantidad, el producto curado obtenido tiene excelente resistencia a impacto.

45 La resina epoxi modificada es un producto de reacción que tiene 1,1 o más grupos epoxi de media por molécula, obtenida haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene el grupo epoxi. El caucho incluye un polímero de caucho tal como caucho de acrilonitrilo y butadieno (NBR), caucho de estireno y butadieno (SBR), caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR), caucho de etilenopropileno (EPDM), caucho de acrilato (ACM), caucho de butilo (IIR), caucho de butadieno, polioxilquileno tal como poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno), poli(óxido de tetrametileno) y similares. El polímero de caucho tiene preferentemente un grupo reactivo tal como un grupo amino, un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo en posición terminal. La resina epoxi modificada con caucho usada en la presente invención es un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar este polímero de caucho y la resina epoxi, con una proporción apropiada de formación de compuesto y según métodos conocidos. Entre estos, se prefieren resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno y resina epoxi modificada con polioxilquileno, a la vista de la adhesividad de la composición de resina obtenida y la adhesividad frente a despegado e impacto, y la resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno resulta más preferida. Por ejemplo, la resina epoxi modificada con caucho de acrilonitrilo-butadieno se obtiene por medio de reacción de un grupo carboxilo que tiene NBR en posición terminal (CTBN) con resina epoxi de bisfenol A. Además, la resina epoxi modificada con polioxilquileno se obtiene por medio de reacción de polioxilquileno que tiene un grupo amino en posición terminal y resina epoxi de bisfenol A.

La cantidad de monómero de acrilonitrilo es preferentemente de un 5 a un 40% en peso, más preferentemente de un 10 a un 35% en peso, e incluso preferentemente de un 15 a un 30% en peso de un 100% en peso del caucho de acrilonitrilo-butadieno a la vista de la adhesividad de la composición de resina obtenida y la adhesión frente a despegado e impacto. La cantidad de monómero de acrilonitrilo es de forma particularmente preferida de un 20 a un 30% en peso de un 100% en peso del caucho de acrilonitrilo-butadieno a la vista de la tixotropía de la composición de resina obtenida.

El número promedio del grupo terminal reactivo de epóxido por molécula de la resina epoxi modificada con caucho es preferentemente de 1,5 a 2,5, más preferentemente de 1,8 a 2,2. La resina epoxi modificada con caucho tiene un peso molecular promedio expresado en número de preferentemente 2000 a 10000, más preferentemente de 3000 a 8000, e incluso preferentemente de 4000 a 6000, basado en el peso molecular de poliestireno medido por medio de GPC.

El método de fabricación de la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitado, y se puede preparar haciendo reaccionar el caucho y el compuesto que contiene grupo epoxi en el compuesto que contiene grupo epoxi con gran cantidad. En concreto, es preferible preparar la resina epoxi modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene el grupo epoxi que tiene 2 o más equivalentes por equivalente de terminal reactivo epoxi del caucho. Es más preferible preparar la resina epoxi modificada con caucho haciendo reaccionar el compuesto que contiene grupo epoxi en una cantidad suficiente de manera que el producto obtenido sea una mezcla de aducto del caucho y el compuesto que contiene grupo epoxi y el compuesto libre que contiene grupo epoxi. La resina epoxi modificada con caucho se prepara por medio de calentamiento a una temperatura de 100 a 250 °C en presencia de catalizador tal como fenildimetil urea y trifetilfosfina. El compuesto que contiene grupo epoxi usado en la preparación de la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitado. El compuesto que contiene grupo epoxi es preferentemente resina epoxi de bisfenol A y resina epoxi de bisfenol F, y más preferentemente resina epoxi de bisfenol A. En caso de usar el compuesto que contiene grupo epoxi en una cantidad de exceso para la preparación de la resina epoxi modificada con caucho, la resina epoxi modificada con caucho no contiene el compuesto que contiene el grupo epoxi restante y que no ha reaccionado después de la reacción.

La resina epoxi modificada con caucho se puede modificar por medio del componente de bisfenol que reacciona de forma preliminar. La cantidad de componente de bisfenol usado para la modificación es de 3 a 35 partes en peso, de 5 a 25 partes en peso de 100 partes en peso del componente de caucho de la resina epoxi modificada con caucho. El producto curado de la composición de resina que contiene una resina epoxi modificada con caucho modificado tiene una excelente durabilidad del adhesivo tras someterla a temperatura elevada y excelente resistencia a impacto a baja temperatura.

La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la resina epoxi modificada con caucho no está particularmente limitada. La resina epoxi modificada con caucho tiene una temperatura de transición vítrea de preferentemente -25 °C o menos, más preferentemente de -35 °C o menos, incluso preferentemente de -40 °C o menos, y de forma particularmente preferida de -50 °C o menos.

La cantidad de resina epoxi modificada con caucho es preferentemente de un 1 a un 40% en peso, más preferentemente de un 3 a un 30% en peso, de un 5 a un 25% en peso, y de forma particularmente preferida de un 10 a un 20% en peso, de un 100% en peso de la resina epoxi (A). En caso de ser menos de un 1% en peso, el producto curado obtenido se vuelve frágil y exhibe una menor adhesividad-impacto en algunos casos. En caso de ser mayor de un 40% en peso, el producto curado obtenido exhibe menor resistencia térmica y módulo elástico (rigidez) en algunos casos. La resina epoxi modificada con caucho se puede usar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

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

La cantidad de resina epoxi modificada con uretano es preferentemente de un 1 a un 40% en peso, más preferentemente de un 3 a un 30% en peso, incluso preferentemente de un 5 a un 25% en peso, y de forma particularmente preferida de un 10 a un 20% en peso, de un 100% en peso de la resina epoxi (A). En caso de ser menor de un 1% en peso, el producto curado obtenido se vuelve frágil y exhibe menor adhesividad resistente a impacto en algunos casos. En caso de ser mayor de un 40% en peso, el producto curado obtenido exhibe menos resistencia térmica y módulo elástico (rigidez) en algunos casos. La resina epoxi modificada con uretano se puede usar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

La resina epoxi usada en la presente invención puede contener monoepóxido como diluyente reactivo. El diluyente reactivo incluye un éter glicídico alifático tal como éter butil glicídico, un éter glicídico aromático tal como éter fenil glicídico, éter cresil glicídico, éteres que contienen un grupo glicídico y un grupo alquilo de 8 a 10 átomos de carbono tales como 2-etilhexilglicidiléter, éteres que contienen un grupo glicídico y un grupo fenílico de 6 a 12

átomos de carbono que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de 2 a 8 átomos de carbono, tal como éter p-terc-butil fenil glicidílico, éteres que contienen un grupo glicidílico y un grupo alquílico de 12 a 14 átomos de carbono tales como éter monoglicidílico de ácido neodecanoico, éster glicidílico alifático tal como (met)acrilato de glicidilo, maleato de glicidilo, éster glicidílico de ácido carboxílico alifático de 8 a 12 átomos de carbono tal como éster glicidílico de ácido versático, éster glicidílico de ácido láurico, éster glicidílico de ácido p-t-butil benzoico y similares.

La cantidad del monoepóxido es preferentemente de un 0,1 a un 20% en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 10% en peso, y de forma particularmente preferida de un 1 a un 5% en peso de un 100% en peso de la resina epoxi (A). En caso de ser menor de un 0,1% en peso, el efecto para baja viscosidad no resulta suficiente en algunos casos, y en caso de ser mayor de un 20% en peso, la propiedad física tal como la adhesividad se ve disminuida en algunos casos.

(Polímero de núcleo-cubierta (B))

El polímero de núcleo-cubierta de la presente invención requiere un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de 0,05 a 0,8  $\mu\text{m}$ , a la vista de la obtención de la composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta que tiene una viscosidad preferida y adhesividad de resistencia a impacto. El polímero de núcleo-cubierta puede ser una mezcla de polímeros de núcleo-cubierta que tienen diferentes diámetros de partícula promedio expresados en volumen, y puede ser un polímero de núcleo-cubierta que tenga picos múltiples tales como picos de número de partículas próximos a cada diámetro de partícula promedio expresado en volumen.

En caso de usar la mezcla de polímeros de núcleo-cubierta que tienen diferente diámetro de partícula promedio expresado en volumen, se puede mezclar un polímero de núcleo-cubierta que tenga un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de, por ejemplo, 0,01 a 0,20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,05 a 0,15  $\mu\text{m}$ , y un polímero de núcleo-cubierta que tenga el diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,10 a 1,0  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,15 a 0,9  $\mu\text{m}$ . Cuando se usa el polímero de núcleo-cubierta en la mezcla que tiene diferentes diámetros de partícula promedio expresados en volumen o la mezcla que tiene multi-picos (por ejemplo, dos picos), la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta tiene menor viscosidad, y se manipula de forma sencilla.

El polímero de núcleo-cubierta tiene al menos dos capas de la parte de núcleo de la parte interna del polímero de núcleo-cubierta y la parte de cubierta de la parte más externa del polímero de núcleo-cubierta, y la parte de núcleo es el polímero de caucho que tiene  $T_g$  menor de 0 °C. Preferentemente, el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención es un polímero de núcleo-cubierta obtenido por medio de polimerización por injerto de un monómero susceptible de polimerización por injerto, para formar una parte de cubierta (un monómero para la formación de la parte de cubierta) en presencia del polímero de caucho (la parte de núcleo). El polímero de núcleo-cubierta tiene la estructura de forma que el polímero de caucho está colocado en el interior del polímero de núcleo-cubierta y al menos una parte de cubierta está polimerizada por injerto sobre la superficie del polímero de caucho y cubre los alrededores o la parte del polímero de caucho.

La relación en peso de la parte de núcleo y la parte de cubierta de la presente invención es preferentemente de 50/50 a 99/1 como parte de núcleo/parte de cubierta (proporción en peso de monómeros para la formación de cada polímero), más preferentemente de 60/40 a 95/5, e incluso preferentemente de 70/30 a 95/5 a la vista de la viscosidad inferior y la fácil manipulación de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención, a la vista de la dispersión estable del polímero de núcleo-cubierta en el estado de la partícula principal en la composición, y a la vista de proporcionar una adhesividad suficiente resistente a impactos con el producto curado de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención.

(Parte de núcleo (polímero de caucho))

En la presente invención, el polímero para constituir el polímero de caucho es preferentemente reticulado. El polímero de caucho reticulado se puede hinchar en un disolvente apropiado y no se disuelve sustancialmente en el disolvente. Además, el polímero de caucho reticulado es insoluble con respecto a la resina epoxi. El polímero de caucho o el polímero de caucho reticulado tiene un contenido de gel de, por ejemplo, un 60% en peso o más, preferentemente un 80% en peso o más, más preferentemente un 90% en peso o más, e incluso más preferentemente un 95% en peso o más. El polímero para constituir el polímero de caucho o el polímero de caucho reticulado tiene una  $T_g$  de menos de 0 °C, preferentemente menos de -10 °C, más preferentemente menos de -20 °C, e incluso preferentemente menos de -40 °C.

El polímero para constituir el polímero de caucho incluye un cuerpo elástico de caucho que comprende un 50% en peso o más de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en un monómero de dieno (monómero de dieno conjugado) y un monómero de éster de (met)acrilato y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico polimerizable, un cuerpo elástico de caucho de poliorganosiloxano o una mezcla de los mismos. En la memoria descriptiva, (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato.

Un monómero de dieno conjugado para constituir el polímero de caucho incluye un monómero de alcanodieno de

aproximadamente 4 a 8 átomos de carbono tal como butadieno, isopreno, cloropreno. El monómero de dieno conjugado es preferentemente butadieno. El monómero de éster de (met)acrilato incluye (met)acrilatos de 3 a 15 átomos de carbono tales como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de laurilo. El monómero de dieno conjugado, de forma particularmente preferida, es acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Estos monómeros se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más monómeros.

La cantidad de al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómero de dieno conjugado y monómero de éster de (met)acrilato es preferentemente de un 50% en peso o más, más preferentemente de un 60% en peso o más, y de forma particularmente preferida de un 70% en peso o más, por cada 100% en peso del polímero de caucho completo. Cuando la cantidad de monómero es menor de un 50% en peso, el efecto de mejora de la adhesividad resistente a impacto exhibida por el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención se ve reducido en algunos casos.

El polímero de caucho puede ser un polímero obtenido por medio de polimerización del monómero de dieno conjugado o monómero de éster de (met)acrilato con otro monómero vinílico polimerizable. El monómero vinílico capaz de copolimerizar con el monómero de dieno conjugado o monómero de éster de (met)acrilato incluye un monómero seleccionado entre un monómero vinílico aromático, un monómero de cianuro de vinilo, un derivado de ácido insaturado, un derivado de amida de (met)acrilato, un derivado de maleimida y un monómero de éter vinílico. El monómero vinílico aromático incluye estireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno. El monómero de cianuro de vinilo incluye (met)acrilonitrilo y acrilonitrilo sustituido. El derivado de ácido insaturado incluye ácido  $\alpha,\beta$ -insaturado, anhídrido de ácido  $\alpha,\beta$ -insaturado, ácido itacónico, ácido crotónico y similares. El derivado de amida de (met)acrilato incluye (met)acrilamida (que contiene un cuerpo con sustitución de N) y similares. El derivado de maleimida incluye un anhídrido de ácido maleico, imida de ácido maleico y similares. El monómero de éter vinílico incluye éter 2-cloroetilvinílico y similares. Estos se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

La cantidad del monómero vinílico copolimerizable es preferentemente menor de un 50% en peso, y más preferentemente menor de un 40% en peso por cada 100% en peso del polímero de caucho completo. La cantidad de monómero vinílico copolimerizable puede ser menor de un 10% en peso o un 0% en peso.

El polímero de caucho se puede polimerizar con un monómero multifuncional para controlar de este modo el grado de reticulación. El monómero multifuncional se puede ejemplificar por medio de divinilbenceno, di(met)acrilato de butanodiol, (iso)cianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, ácido dialilitacónico, ácido dialilitálico y similares. La cantidad de monómero multifuncional es, por ejemplo, de un 10% en peso o menos, preferentemente de un 5% en peso o menos, más preferentemente de un 3% en peso o menos, por cada 100% en peso del polímero de caucho completo. Cuando la cantidad es de más de un 10% en peso, el efecto de mejora de la adhesividad resistente a impacto exhibida por el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención se ve reducido en algunos casos. En caso de usar el monómero multifuncional, la cantidad de monómero multifuncional puede ser de un 0,1% en peso o más, o un 1% en peso o más por cada 100% en peso del polímero de caucho completo.

Se puede usar un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular o el grado de reticulación del polímero para constituir el polímero de caucho. El agente de transferencia de cadena puede ser un alquilmercaptano de 5 a 20 átomos de carbono. La cantidad de agente de transferencia de cadena es, por ejemplo, de un 5% en peso o menos, y preferentemente de un 3% en peso o menos por cada 100% en peso del polímero de caucho completo. Cuando la cantidad del agente de transferencia de cadena es mayor de un 5% en peso, la cantidad del componente no reticulado del polímero de caucho y la viscosidad de la composición de resina epoxi de la presente invención aumenta, la manipulación se vuelve difícil, la resistencia térmica, la rigidez del producto curado obtenido a partir de la composición de resina epoxi se ven afectados negativamente en algunos casos.

El poli(caucho elástico de siloxano) se puede usar en lugar del polímero de caucho o en combinación con el polímero de caucho. Cuando se usa el poli(caucho elástico de siloxano) como polímero de caucho, un poli(caucho de siloxano) que contiene unidades sililoxi con sustitución de alquilo o arilo-2 tal como dimetil sililoxi, metilfenil sililoxi, difenil sililoxi y similares. Además, cuando se usa el poli(caucho de siloxano), si fuese necesario, es preferible que la estructura reticulada se introduzca previamente en el polisiloxano por medio del uso parcial de un alcoxisilano multifuncional o haciendo reaccionar por medio de radicales un compuesto de silano que tiene un grupo reactivo vinílico tal como un alcoxisilano que contiene un grupo de (met)acriloloxi tal como (met)acriloloxipropilmetildimetoxisilano, (met)acriloloxipropiltrimetoxisilano en el momento de la polimerización.

(Parte de Cubierta)

En la presente invención, la parte de cubierta es un polímero (polímero de cubierta) polimerizado con un monómero para la formación de la capa de cubierta. La capa de cubierta comprende un polímero para mejorar la compatibilidad del polímero de núcleo-cubierta y la resina epoxi y la dispersión del polímero de núcleo-cubierta en estado de la partícula principal en la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta o el producto curado obtenido a partir de la misma de la presente invención.

Además, la parte de cubierta tiene un Tg de menor de 25 °C, preferentemente menor de 20 °C, más preferentemente menor de 0 °C, incluso preferentemente menor de -20 °C, y de forma particularmente preferida menor de -40 °C, con

el fin de proporcionar un efecto de mejora de la adhesividad resistente a impacto con la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta. Tg de la parte de cubierta no está particularmente limitada con tal de que el homopolímero o el copolímero polimerizado con dos o más monómeros tenga una Tg menor de 20 °C. El límite inferior de Tg de la parte de cubierta puede ser, por ejemplo, -80 °C o -70 °C. Se puede calcular Tg<sub>n</sub> del copolímero con la fórmula FOX (fórmula numérica 1) como se muestra a continuación.

$$1/Tg_n = w_1/Tg_1 + w_2/Tg_2 + \dots + w_n/Tg_n \text{ (fórmula numérica 1)}$$

Tg<sub>1</sub>, Tg<sub>2</sub>, ..., Tg<sub>n</sub> es Tg (K) del homopolímero que polimeriza con el componente 1, 2, ..., o n, y w<sub>1</sub>, w<sub>2</sub>, ..., w<sub>n</sub> es el porcentaje en peso del componente 1, 2, ..., n. Además, como para Tg del homopolímero, pueden ser valores numéricos y similares descritos en Polymer Handbook Fourth Edition (editado por J. Brandup et al., 1999, John Wiley & Sons, Inc.). Además, en el caso del nuevo polímero, la temperatura pico de tangente de pérdida (tan δ) del método que mide la viscoelasticidad (método de cizalladura, frecuencia de medición: 1 Hz) se puede adaptar como Tg.

En la presente invención, la parte de cubierta se une por injerto preferentemente con el polímero de caucho. Más concretamente, es preferible que la parte de cubierta se una químicamente con la parte de núcleo por medio de polimerización de injerto del monómero para la formación de la parte de cubierta con la parte de núcleo para la formación del polímero de caucho. La proporción de la parte de cubierta químicamente unida con la parte de núcleo es de un 50 a un 100% en peso, más preferentemente de un 80 a un 100% en peso, incluso preferentemente de un 90 a un 100% en peso, y de forma particularmente preferida de un 95 a un 100% en peso, por cada 100% en peso de la parte de cubierta. Cuando la proporción de la parte de cubierta químicamente unida con la parte de núcleo es menor de un 50% en peso, la viscosidad de la composición de resina epoxi se vuelve elevada, la resistencia térmica del producto curado obtenido por medio de curado de la composición de resina epoxi disminuye en algunos casos. La polimerización se puede llevar a cabo mediante adición del monómero para la formación de la parte de cubierta con el látex del polímero de núcleo preparado en el estado del látex polimérico acuoso para polimerizar éstos. El látex acuoso que contiene el polímero se puede preparar según métodos bien conocidos tales como polimerización en emulsión, polimerización en mini-emulsión, polimerización en micro-suspensión y similares.

(Composición de la parte de cubierta)

La parte de cubierta se polimeriza con al menos un monómero que tiene un grupo epoxi como unidad constituyente. El monómero que tiene un grupo epoxi no está particularmente limitado con tal de que se use el monómero como parte del monómero para la formación de la parte de cubierta y tenga dobles enlaces etilénicamente insaturados y el grupo epoxi de la misma molécula a la vista del enlace químico del polímero de núcleo-cubierta y la resina epoxi, con el fin de dispersar el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención en el estado de partícula principal en el producto curado de la composición de resina epoxi. El monómero que tiene un grupo epoxi incluye compuestos de éter tales como éter alil glicidílico; compuestos de éster tales como (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, (met)acrilato de glicidil alquilo (en particular, un éster de (met)acrilato que contiene un grupo epoxi). Estos se pueden usar individualmente o en la combinación de dos o más monómeros.

La proporción del monómero que tiene un grupo epoxi es, por ejemplo, de un 3 a un 60% en peso, preferentemente de un 5 a un 50% en peso, más preferentemente de un 10 a un 45% en peso, por cada 100% en peso del monómero total para constitución de la parte de cubierta.

La parte de cubierta se puede polimerizar con otro monómero diferente del monómero que tiene un grupo epoxi como unidad constituyente, y los monómeros descritos en la parte de cubierta se pueden usar con el monómero que tiene un grupo epoxi. El monómero que tiene un grupo epoxi es útil para la mejora de la aptitud de dispersión, y tiene una Tg elevada del homopolímero en algunos casos. El monómero que tiene una Tg elevada contiene un éster de (met)acrilato que contiene un grupo epoxi. Por tanto, cuando se usa un monómero con Tg elevada (un éster de (met)acrilato que contiene un grupo epoxi) para la mejora de la aptitud de dispersión, se recomienda que la parte de cubierta esté constituida en la combinación con un bajo contenido de Tg con el fin de reducir Tg de la parte de cubierta a un valor concreto.

El monómero de Tg baja incluye un grupo alcoxi o un éster de (met)acrilato que contiene un grupo ariloxi, éster de (met)acrilato de alquilo C3 a 10 (por ejemplo, (met)acrilato de butilo), éster de (met)acrilato de alquilo C3 a 10 (por ejemplo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo) y similares. En caso de usar dicho monómero de Tg baja, es posible mejorar la adhesividad resistente a impacto.

El éster de (met)acrilato que contiene grupo ariloxi incluye un éster de (met)acrilato de ariloxi alquilo C1-4 tal como (met)acrilato de fenoxi etilo.

El éster de (met)acrilato que contiene grupo alcoxi incluye éster alquílico de ácido metacrílico en el que un grupo alcoxi o el grupo conector correspondiente del mismo (grupo alcoxialcoxi) está unido a un grupo alquilo, y se denomina (met)acrilato de alcoxialquilo. En la memoria descriptiva, el (met)acrilato de alcoxialquilo es un monómero usado como parte del monómero para la formación de la parte de cubierta a la vista de la dispersión del polímero de núcleo-cubierta en el estado de la partícula principal en la resina epoxi, a la vista de la compatibilidad del polímero de cubierta con la resina epoxi, y a la vista del suministro de una polaridad concreta para el polímero de cubierta. El

(met)acrilato de alquilo incluye ésteres de alcohol alquílico C1 a 4 al cual se une el grupo alcoxi C1 a 4 o el grupo conector de dos a cuatro grupos alcoxi C1 a 4 con (met)acrilato tal como (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo. Se prefieren 2-metoxietilacrilato, 2-etoxietilacrilato y acrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo. De forma particular, se prefiere 2-metoxietilacrilato a la vista de la disponibilidad y rentabilidad. Estos se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más monómeros.

Preferentemente, el monómero de Tg baja es el éster de (met)acrilato que contiene grupo ariloxi o alcoxi, y de forma particularmente preferida el éster de (met)acrilato que contiene el grupo alcoxi. El éster de (met)acrilato que contiene el grupo alcoxi es una ventaja ya que la viscosidad de la composición disminuye tras la formación de compuesto del polímero de núcleo-cubierta con respecto a la resina epoxi, en comparación con el éster de (met)acrilato que contiene grupo ariloxi, y la manipulación se puede mejorar de forma adicional.

Además, el monómero de Tg baja es preferentemente el éster de acrilato que contiene grupo ariloxi o alcoxi. El éster de acrilato que contiene grupo ariloxi o alcoxi puede mejorar la adhesividad resistente a impacto a baja temperatura (por ejemplo, de -20 a -40 °C), en comparación con el éster de metacrilato que contiene grupo ariloxi o alcoxi. El monómero de Tg baja, de forma particularmente preferida, es éster de acrilato que contiene grupo alcoxi.

La proporción de monómero de Tg baja se puede ajustar de forma que la temperatura de transición vítrea de la parte de cubierta calculada con la fórmula FOX sea menor de 25 °C. La cantidad de monómero de Tg baja es, por ejemplo, de un 30 a un 97% en peso, preferentemente de un 40 a un 95% en peso, más preferentemente de un 50 a un 90% en peso, de un 100% en peso del monómero total de la parte de cubierta.

(Otros monómeros vinílicos A, B)

En la parte de cubierta, como otros monómeros que tienen un grupo epoxi, el monómero usable incluye (met)acrilato de alquilo tal como acrilato de metilo, y acrilato de etilo, y el monómero multifuncional ((met)acrilato de alilo) además del monómero de Tg baja (estos monómeros se denominan como otro monómero vinílico A). Además, el monómero usable pueden ser un monómero vinílico diferente del monómero que tiene un grupo epoxi, (met)acrilato de alcoxialquilo, (met)acrilato de alquilo y el monómero multifuncional (estos se denominan como otro monómero vinílico B). El monómero usable incluye compuestos aromáticos vinílicos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 1- o 2-vinilnaftaleno, monocloroestireno, dicloroestireno, bromoestireno, (met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo, alquenos tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno, compuesto de cianuro de vinilo representado por (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, éter alquil vinílico y similares. Estos se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más monómeros.

(Composición preferida y proporción de la parte de cubierta)

Es preferible que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) contenga el grupo alcoxi o la unidad de éster de (met)acrilato que contiene el grupo ariloxi, la unidad de éster de (met)acrilato que contiene el grupo epoxi, y, si fuese necesario, otra unidad monomérica de manera que la temperatura de transición vítrea calculada por medio de la fórmula FOX sea menor de 25 °C.

La parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza preferentemente con uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxialquilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, un monómero que tiene un grupo epoxi y otro monómero vinílico B.

La parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza más preferentemente con un 5 a un 99% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxialquilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, de un 1 a un 50% en peso de un monómero que tiene un grupo epoxi, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico B. La parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza más preferentemente con un 10 a un 99% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxialquilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, de un 1 a un 50% en peso de un monómero que tiene un grupo epoxi, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico B. La parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza de forma particularmente preferida con un 40 a un 99% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxialquilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, de un 1 a un 50% en peso de un monómero que tiene un grupo epoxi y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico B.

Además, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza preferentemente con un 5 a un 99% en peso de (met)acrilato de 2-alcoxietilo, de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicídico y (met)acrilato de glicidil alquilo y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.

Además, la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza preferentemente con un 5 a un 99%

en peso de acrilato de 2-metoxietilo, de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicídico y (met)acrilato de glicidil alquilo y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.

(Estado de dispersión del polímero de núcleo-cubierta)

- 5 El polímero de núcleo cubierta de la presente invención se dispersa preferentemente en el estado de las partículas principales en el producto curado de la composición de resina epoxi. En la memoria descriptiva, "dispersado en el estado de las partículas principales" significa que los polímeros de núcleo-cubierta no están agregados unos a otros, y están dispersados de forma independiente. En concreto, la proporción de la dispersión de partículas (%) calculada con la siguiente fórmula numérica 2, tal y como se explica a continuación, es de un 50% o más. La proporción de la dispersión de partículas es preferentemente de un 75% o más y más preferentemente de un 90% o más, a la vista de la mejora de la adhesividad resistente a impacto.

$$\text{Proporción de dispersión de partículas (\%)} = (1 - (B_1/B_0)) \times 100 \text{ (fórmula numérica 2)}$$

- 15 En la muestra, se calculan  $B_0$  del número de cada polímero de núcleo-cubierta y el número de la masa con la cual se ponen en contacto dos o más polímeros de núcleo-cubierta, y  $B_1$  de la masa con la cual se ponen en contacto dos o más polímeros de núcleo-cubierta, y se calcula la proporción de la dispersión de partículas con la fórmula numérica 2. Se escogen la muestra y la región observada en la cual  $B_0$  es al menos 10 o más.

(Capa intermedia (parte intermedia))

- 20 La capa intermedia está presente entre la parte de núcleo y la parte de cubierta, y es un polímero polimerizado con un 30 a un 100% en peso del monómero multifuncional, y de un 0 a un 70% en peso de otro monómero vinílico. La capa intermedia no está particularmente limitada con tal de que exhiba cualquiera de los efectos tales como la disminución de la viscosidad de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta de la presente invención, la presencia uniforme del polímero de cubierta sobre la superficie del polímero de núcleo-cubierta y la mejora de la aptitud de dispersión del polímero de núcleo-cubierta con respecto a la resina epoxi. El monómero multifuncional se ejemplifica por medio de divinil benceno, di(met)acrilato de butanodiol, (iso)cianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, ácido dialil itacónico, ácido dialil ftálico y similares.

- 30 Cuando se forma la capa intermedia con el monómero multifuncional como componente principal, la capa polimérica intermedia se polimeriza por medio de injerto con el polímero de cubierta por medio de uno de los dobles enlaces del monómero multifuncional para unir químicamente la capa intermedia con el polímero de cubierta, y la capa intermedia se polimeriza por injerto con el polímero de caucho por medio de otro doble enlace del monómero multifuncional para unir químicamente la capa intermedia con el polímero de caucho. Además, la eficacia de injerto del polímero de cubierta aumenta, el contenido de gel del polímero de núcleo-cubierta global también aumenta por medio de la existencia de muchos dobles enlaces sobre el polímero de caucho para obtener fácilmente los tres efectos de disminución de la viscosidad de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta, la presencia uniforme del polímero de cubierta sobre la superficie del polímero de núcleo-cubierta y la mejora de la aptitud de dispersión del polímero de núcleo-cubierta con respecto a la resina epoxi.

(Agente de curado)

- 40 La composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta según la presente invención se cura térmicamente, se añade un agente de curado a la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta. Los ejemplos de agente de curado incluyen un agente de curado de tipo amina tal como una diamina alifática y una diamina aromática, un anhídrido de ácido tal como anhídrido hexahidroftálico, una resina fenólica de tipo novolaca, un compuesto de imidazol, una amina terciaria, trifenilfosfina, una poliamina alifática, una poliamina aromática, una poliamida, polimercaptano, diciandiamida, una dihidrazida ácida dibásica, un derivado de N,N-dialquil urea, un derivado de N,N-dialquil tiourea, un derivado de alquilaminofenol, melamina y guanamina. Estos agentes de curado se pueden usar de forma sencilla, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Los ejemplos preferidos de agente de curado incluyen un agente de curado de tipo amina, un anhídrido de ácido, un derivado de N,N-dialquil urea, una amina terciaria y un compuesto de imidazol.

- 50 La cantidad del agente de curado a usar es de 1 a 80 partes en peso, más preferentemente de 2 a 40 partes en peso, incluso preferentemente de 3 a 30 partes en peso, de forma particularmente preferida de 5 a 20 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi (A). Si la cantidad de agente de curado a usar es menor de 1 parte en peso, la aptitud de curado de la composición de resina según la presente invención con frecuencia se ve deteriorada. Si la cantidad de agente de curado a usar es mayor de 80 partes en peso, la estabilidad de almacenamiento de la composición de resina según la presente invención con frecuencia se ve deteriorada, lo cual conduce a la dificultad en la manipulación de la composición de resina.

- 55 Cuando la composición de resina según la presente invención se usa como agente adhesivo de una parte que se puede curar por medio de calentamiento, es preferible usar diciandiamida como componente principal para el agente de curado y también usar una pequeña cantidad de al menos un compuesto seleccionado entre un derivado de N,N-dialquil urea, un compuesto de imidazol, una amina terciaria y un agente de curado de tipo amina en combinación

con un acelerador de curado.

Los ejemplos del agente de curado de tipo amina 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, mentendiamina, isoforonadiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano (espiroacetaldiamina), norbornadiamina, tricloclodecanodiamina y 1,3-bisaminometilciclohexano; una amina aliaromática tal como metaxilendiamina; una amina aromática tal como metafenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifenil sulfona; 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 cetamina que es un producto de reacción de deshidratación de una poliamina con una cetona tal como etil metil cetona e isobutil metil cetona; una poli(amido amina) que se produce por medio de condensación entre un dímero de un ácido graso de aceite de sebo (ácido dímero) con una poliamina; y una amido amina que se produce por medio de condensación entre un ácido graso de aceite de sebo con una poliamina.

A modo de otro ejemplo del agente de curado de tipo amina, también se puede usar un poliéter con terminación de amina que contenga una cadena principal de poliéter y tenga de 1 a 4 (preferentemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino en promedio por molécula. Los ejemplos de un poliéter con terminación de amina comercialmente disponible incluyen Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000 y Jeffamine T-5000 que son productos fabricados por Huntsman International LLC.

Como agente de curado de tipo amina, también se pueden usar un caucho con terminación de amina que contenga una cadena principal de polímero de dieno conjugado y tenga de 1 a 4 (más preferentemente de 1,5 a 3) grupos amino y/o grupos imino en promedio por molécula. A este respecto, la cadena principal del caucho es preferentemente un poli(homopolímero o copolímero de butadieno), más preferentemente un poli(copolímero de butadieno/acrilonitrilo), de forma particularmente preferida un poli(copolímero de butadieno/acrilonitrilo) que tiene un contenido de monómero de acrilonitrilo de un 5 a un 40% en peso (más preferentemente de un 10 a un 35% en peso, aún más preferentemente de un 15 a un 30% en peso). Un ejemplo de un caucho con terminación de amina comercialmente disponible es Hypro 1300x16 ATBN que es un producto fabricado por CVC Thermoset Specialties.

Cuando la composición de resina según la presente invención se usa como agente adhesivo de dos partes que se puede curar a temperatura relativamente baja alrededor de temperatura ambiente, resulta más preferido usar una poli(amido amina), un poliéter con terminación de amina y un caucho con terminación de amina, y se prefiere de forma particular el uso de una combinación de una poli(amido amina), un poliéter con terminación de amina y un caucho con terminación de amina, entre los agentes de curado de amina mencionados con anterioridad. Además, cuando se usa una amina terciaria o un compuesto de imidazol en combinación con un agente de curado de tipo amina, se hace posible mejorar la tasa de curado, las propiedades del producto curado, la resistencia térmica y similares.

Los ejemplos de anhídrido ácido incluyen poli(polianhídrido sebácico), poli(anhídrido azelaico), anhídrido succínico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídrido succínico con sustitución de alqueno, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido tricarbálico, anhídrido náico, anhídrido metilnáico, aducto de ácido linoleico con anhídrido maleico, anhídrido alquienltetrahidroftálico con terminación de alquilo, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido cloronáico, anhídrido clorédico y polibutadieno injertado con anhídrido maleico. Ejemplos de resina fenólica de tipo novolaca incluyen novolaca de fenol, novolaca de bisfenol A y novolaca de cresol.

Los ejemplos de derivado de N,N-dialquil urea incluyen p-clorofenil-N,N'-dimetilurea (Monuron), 3-fenil-1,1-dimetilurea (Phenuron), 3,4-diclorofenil-N,N'-dimetilurea (Diuron) y N-(3-cloro-4-metilfenil)-N,N'-dimetilurea (Chlortoluron).

Los ejemplos de amina terciaria incluyen bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2-(dimetilaminometil)fenol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol incorporado en una matriz de poli(p-vinilfenol), trietildiamina y N,N-dimetilpiperidina.

Los ejemplos del compuesto de imidazol incluyen imidazol alqueno C1-C12, un N-arilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-2-metilimidazol, N-butilimidazol, trimellitato de 1-cianoetil-2-undecilimidazolio y un producto de adición de una resina epoxi con imidazol.

Cuando se somete a foto-curado la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta según la presente invención, se puede añadir un iniciador de foto-polimerización a la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta. Los ejemplos de iniciadores de foto-polimerización (generadores de foto-ácido) tales como una sal de onio (por ejemplo, una sal de sulfonio aromática, una sal de iodonio aromática) una sal de diazonio aromática y una sal de metaloceno con un anión (por ejemplo, hexafluorotimonato, hexafluorofosfato, tetrafenilborato). Estos iniciadores de polimerización se pueden usar de forma individual, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

(Agente de fortalecimiento)

En la presente invención, para los fines de mejorar de forma adicional el rendimiento tales como tenacidad, resistencia a impacto, adhesividad de cizalladura y adhesividad de despegado, se puede usar un agente de fortalecimiento que es diferente del polímero de núcleo-cubierta (B), la resina epoxi modificada con caucho o la resina epoxi modificada con uretano, según se requiera.

El agente de fortalecimiento no está particularmente limitado, y un ejemplo del agente de fortalecimiento es un compuesto que es el denominado isocianato en forma de bloques que es un tipo de elastómero, contiene un grupo uretano y/o un grupo urea y tiene un grupo terminal de isocianato o grupos terminales de isocianato, en los cuales parte o la totalidad de los grupos terminales de isocianato presentan una protección con uno cualquiera de los diversos agentes de formación de bloques que presentan cada uno de ellos un grupo de hidrógeno activo. Particularmente, el agente de fortalecimiento es preferentemente un compuesto en el que la totalidad de los grupos terminales de isocianato están protegidos con un agente de formación de bloques. Dichos compuestos se pueden producir, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en el extremo terminal del mismo con una cantidad excesiva de un compuesto de poliisocianato para producir un polímero (un prepolímero de uretano) que tiene un grupo uretano y/o un grupo urea en la cadena principal del mismo, y que tiene un grupo isocianato o grupos isocianato en un extremo o extremos del mismo, y posterior o simultáneamente, protección de parte o la totalidad de los grupos isocianato con un agente de formación de bloques que tiene un grupo de hidrógeno activo.

Los ejemplos de cadena principal que constituye el polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en el extremo de la misma incluyen un polímero de tipo poliéter, un poli(polímero acrílico), un polímero de tipo poliéster, un polímero de tipo polidieno, un polímero de hidrocarburo saturado (una poliolefina) y un polímero de tipo polioéter.

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

Los ejemplos del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en el extremo del mismo incluyen un polímero de tipo poliéter que tiene un grupo hidroxilo en el extremo del mismo (poli(poliol de éter)), un polímero de tipo poliéter que tiene un grupo amino y/o un grupo imino en el extremo del mismo (poliéteramina), un poli(poliol de acrilato), un poli(poliol de éster), un polímero de dieno que tiene un grupo hidroxilo en un extremo del mismo (poli(poliol de dieno)), un polímero de hidrocarburo saturado que tiene un grupo hidroxilo en un extremo del mismo (un poli(poliol de olefina)), un poli(compuesto de tiol) y un poli(compuesto de amina). Entre estos polímeros orgánicos, se prefieren poli(poliol de éter), poliéteramina y poli(poliol de acrilato), ya que estos polímeros orgánicos tienen excelente compatibilidad con la resina epoxi (A), tienen temperaturas de transición vítrea relativamente bajas y se pueden curar para dar lugar a artículos curados que presentan cada uno de ellos una excelente resistencia a impacto a bajas temperaturas. Particularmente, el poli(poliol de éter) y la poliéteramina resultan más preferidos ya que estos polímeros orgánicos tienen viscosidades bajas y, por tanto, se pueden manipular de forma satisfactoria, y de forma particular se prefiere poli(poliol de éter).

Los polímeros orgánicos que tienen cada uno de ellos un grupo que contiene hidrógeno activo en un extremo del mismo, cada uno de los cuales se puede usar para la preparación del prepolímero de uretano que es un precursor del agente de fortalecimiento, se pueden usar de forma individual, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

El peso molecular promedio expresado en número del polímero orgánico que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo en un extremo del mismo es preferentemente de 800 a 7000, más preferentemente de 1500 a 5000, y de forma particularmente preferida de 2000 a 4000, basado en el peso molecular de poliestireno, tal y como se mide por medio de GPC.

El polímero de tipo poliéter es sustancialmente un polímero que tiene una unidad de repetición representada por medio de la fórmula (1):  $-R^1-O-$  (en la que  $R^1$  representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono), en la que  $R^1$  en la fórmula general (1) es preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de unidad de repetición representada por medio de la fórmula general (1) incluyen  $-CH_2O-$ ,  $-CH_2CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ ,  $-CH_2C(CH_3)_2O-$  y  $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ . La cadena principal del polímero de tipo poliéter puede estar compuesta únicamente por una unidad de repetición individual, o puede estar compuesta por dos o más unidades de repetición. Particularmente, se prefiere un polímero de tipo poliéter que comprende un polímero que contiene, como componente principal, un polímero de óxido de propileno que contiene no menos de un 50% en peso de una unidad de repetición de óxido de propileno, ya que este tipo de polímero de tipo poliéter tiene una viscosidad relativamente baja. También se prefiere politetrametilenglicol (PTMG), que se produce por medio de polimerización con apertura de anillo de tetrahidrofurano, ya que el polímero tiene una  $T_g$  baja y, por tanto, puede

exhibir excelentes propiedades a bajas temperaturas y también tiene elevada resistencia térmica.

El poli(poliol de éter) es un polímero de tipo poliéter que tiene un grupo hidroxilo en un extremo del mismo, y la poliéteramina es un polímero de tipo poliéter que tiene un grupo amino o un grupo imino en un extremo del mismo.

- 5 Como poli(poliol de acrilato), se puede mencionar un poliol que tiene un (co)polímero de éster alquílico de ácido (met)acrílico como cadena principal y tiene un grupo hidroxilo en la molécula. Particularmente, se prefiere un poli(poliol de acrilato) que se produce por medio de copolimerización de un monómero de éster alquílico de ácido (met)acrílico que contiene grupo hidroxilo, tal como metacrilato de 2-hidroxietilo.

- 10 Los ejemplos de poli(poliol de éter) incluyen polímeros que se producen cada uno de ellos por medio de policondensación de un poli(ácido básico) (por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido ftálico) o un anhídrido de ácido de los mismos con un poli(alcohol hídrico) (por ejemplo, etilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilen glicol, dipropilen glicol, neopentil glicol) a una temperatura que varía de 150 a 270 °C en presencia de un catalizador de esterificación. Además, los polímeros con anillo abierto de  $\epsilon$ -caprolactona, valerolactona y similares, y los compuestos de hidrógeno activo que presentan cada uno de ellos al menos dos átomos de hidrógeno activo, tales como poli(diols de carbonato) y aceite de ricino, también se pueden mencionar  
15 como ejemplos del poli(poliol de éter).

Se prefieren particularmente los ejemplos de poli(poliol de dieno) que incluyen poli(poliol de butadieno), poli(poliol de isopreno), poli(poliol de cloropreno) y poli(poliol de butadieno).

- 20 Los ejemplos de poli(poliol de olefina) incluyen poli(poliol de isobutileno) y poli(poliol de butadieno) hidrogenado. Los ejemplos específicos de poli(compuesto de isocianato) incluyen un poliisocianato aromático tal como diisocianato de tolueno (tolileno), diisocianato de difenilmetano y diisocianato de xilileno; y un poliisocianato alifático tal como diisocianato de isofozona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno hidrogenado y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Entre estos poli(compuestos de isocianato), se prefiere un poliisocianato alifático desde el punto de vista de resistencia térmica, y se prefieren más diisocianato de isofozona y diisocianato de hexametileno desde el punto de vista de disponibilidad.

- 25 Los ejemplos de agente de formación de bloques incluyen un agente de formación de bloques de tipo amina primaria, un agente de formación de bloques de tipo amina secundaria, un agente de formación de bloques de tipo oxima, un agente de formación de bloques de tipo lactama, un agente de formación de bloques de tipo metileno, un agente de formación de bloques de tipo alcohol, un agente de formación de bloques de tipo mercaptano, un agente de formación de bloques de tipo amida, un agente de formación de bloques de tipo imida, un agente de formación de  
30 bloques de tipo compuesto aromático heterocíclico, un agente de formación de bloques de tipo (met)acrilato con funcionalidad hidroxil y un agente de formación de bloques de tipo fenol. Entre estos agentes de formación de bloques, se prefieren un agente de formación de bloques de tipo oxima, un agente de formación de bloques de tipo lactama, un agente de formación de bloques de tipo (met)acrilato con funcionalidad hidroxil y un agente de formación de bloques de tipo fenol, y se prefieren más un agente de formación de bloques de tipo (met)acrilato con funcionalidad hidroxil y un agente de formación de bloques de tipo fenol, y se prefiere aún más un agente de  
35 formación de bloques de tipo fenol.

- Los ejemplos de un agente de formación de bloques de tipo amina primaria incluyen butilamina, isopropilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo amina secundaria incluyen dibutilamina, diisopropilamina, diciclohexilamina, difenilamina, dibencilamina, morfolina y piperidina. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo oxima incluyen formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, etil metil oxima, diacetil monoxima y ciclohexano oxima. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo lactama incluyen  $\epsilon$ -caprolactama,  $\delta$ -valerolactama,  $\gamma$ -butirolactama y  $\beta$ -butirolactama. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo alcohol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcohol amílico, ciclohexanol, 1-metoxi-2-propanol, éter monometílico de etilen glicol, éter monoetilico de etilen glicol, éter monometílico de propilen glicol, alcohol bencílico, glicolato de metilo, glicolato de butilo, alcohol de diacetona, lactato de metilo y lactato de etilo. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo mercaptano incluyen butil mercaptano, hexil mercaptano, decil mercaptano, t-butil mercaptano, tiofenol, metiltiofenol y etiltiofenol. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo amida incluyen acetamida y benzamida. Los ejemplos de  
40 agente de formación de bloques de tipo imida incluyen succinimida y maleinimida. Los ejemplos de agente de formación de bloques de tipo compuesto aromático heterocíclico incluyen un compuesto de imidazol tal como imidazol y 2-metilimidazol, un compuesto de pirrol tal como pirrol, 2-metilpirrol y 3-metilpirrol, un compuesto de piridina tal como piridina, 2-metilpiridina y 4-metilpiridina, y un diazabicycloalqueno tal como diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno.

- 55 El agente de formación de bloques de tipo (met)acrilato con funcionalidad hidroxil puede ser un (met)acrilato que tenga al menos un grupo hidroxilo. Los ejemplos específicos de agente de formación de bloques de tipo (met)acrilato con funcionalidad hidroxil incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y (met)acrilato de 2-hidroxibutilo.

El agente de formación de bloques de tipo fenol contiene al menos un grupo hidroxilo fenólico, es decir, un grupo hidroxilo que está directamente unido a un átomo de carbono en un anillo aromático. El agente de formación de bloques de tipo fenol puede tener al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, pero preferentemente contiene únicamente un grupo hidroxilo fenólico. El agente de formación de bloques de tipo fenol puede contener otro sustituyente, y el sustituyente es preferentemente uno que no puede reaccionar con un grupo isocianato en condiciones de reacción de protección y es preferentemente un grupo alqueno 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 con sustitución de alquilo, un grupo fenilo con sustitución de alqueno); un grupo alquilo con sustitución de arilo; y un grupo alquilo con sustitución de fenol. Los ejemplos específicos del agente de formación de bloques de tipo fenol incluyen fenol, cresol, xilenol, clorofenol, etilfenol, alilfenol (particularmente o-alilfenol), resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbifenol y 2,2'-dialilbisfenol A.

Es preferible que el agente de formación de bloques esté unido a un extremo de la cadena polimérica en el prepolímero de uretano de manera tal que el extremo al cual se une el agente de formación de bloques no tenga un grupo reactivo.

Los agentes de formación de bloque anteriormente mencionados se pueden usar de forma individual, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

El agente de fortalecimiento puede contener un residuo de agente de reticulación, un residuo de prolongador de cadena o ambos residuos.

Preferentemente, el agente de reticulación tiene un peso molecular de no más de 750, más preferentemente de 50 a 500, y es un poliol o un poli(compuesto de amina) que tienen cada uno de ellos al menos tres grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos imino por molécula. El agente de reticulación puede conferir ramificaciones al agente de fortalecimiento y, por tanto, resulta útil para aumentar la funcionalidad (es decir, el número de grupos isocianato con protección por molécula) del agente de fortalecimiento.

Preferentemente, el prolongador de cadena tiene un peso molecular de no más de 750, más preferentemente de 50 a 500, y es un poliol o un poli(compuesto de amina) que tienen cada uno de ellos dos grupos hidroxilo, grupos amino y/o grupos imino por molécula. El prolongador de cadena resulta útil para aumentar el peso molecular del agente de fortalecimiento sin aumentar la funcionalidad del agente de fortalecimiento.

Los ejemplos específicos del agente de reticulación y el prolongador de cadena incluyen trimetilolpropano, glicerina, trimetiletoleano, etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, sacarosa, sorbitol, pentaeritritol, etilendiamina, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, piperazina y aminoetilpiperazina. Además, los compuestos que presentan cada uno de ellos al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, tales como resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametilbifenol y 2,2'-dialilbisfenol A, también se pueden mencionar como ejemplos de agente de reticulación y prolongador de cadena.

El agente de fortalecimiento viene representado, por ejemplo, por medio de la fórmula general (2):  $A-(NR^2-C(=O)-X)_a$

(en la que "a" fragmentos de  $R^2$ s representan independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en la que "a" representa el número promedio de grupos isocianato protegidos por molécula y es preferentemente no menor de 1,1, más preferentemente de 1,5 a 8, aún más preferentemente de 1,7 a 6, de forma particularmente preferida de 2 a 4; X representa un residuo producido por medio de retirada de un átomo de hidrógeno activo del agente de formación de bloques; y A representa un residuo producido por medio de retirada del grupo isocianato terminal de un prepolímero con terminación de isocianato).

El peso molecular promedio expresado en número del agente de fortalecimiento es preferentemente de 2000 a 40000, más preferentemente de 3000 a 30000, y de forma particularmente preferida de 4000 a 20000, basado en el peso molecular de poliestireno, tal y como se mide por medio de GPC. La distribución de peso molecular (es decir, la proporción de peso molecular promedio expresado en peso con respecto a peso molecular promedio expresado en número) del agente de fortalecimiento es preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1,2 a 3, y de forma particularmente preferida de 1,5 a 2,5.

Cuando se usa el agente de fortalecimiento, la cantidad de agente de fortalecimiento a usar es preferentemente de 1 a 50 partes en peso, más preferentemente de 5 a 30 partes en peso, y de forma particularmente preferida de 10 a 20 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi (A). Si la cantidad es menor de 1 parte en peso, el efecto de mejora de la tenacidad, resistencia de impacto, adhesividad y similares con frecuencia resulta insuficiente. Si la cantidad es mayor de 50 partes en peso, el módulo elástico del artículo curado producido a partir de la composición con frecuencia disminuye. Los agentes de fortalecimiento se pueden usar de forma individual, o se pueden usar dos o más en combinación.

(Resina apta para curado por radicales)

En la presente invención, se puede usar una resina apta para curado por radicales que tenga al menos dos dobles enlaces en la molécula. Si fuese necesario, también se puede añadir un compuesto de bajo peso molecular que tenga un peso molecular menos de 300 y que tenga al menos un doble enlace en la molécula. El compuesto de bajo peso molecular puede exhibir una función de modulación de la viscosidad de la composición, las propiedades del producto curado de la composición y la tasa de curado de la composición cuando se usa en combinación con la resina apta para curado por radicales, y por tanto puede actuar como el denominado diluyente reactivo para la resina apta para curado por radicales. Además, también se puede añadir un iniciador de polimerización por radicales a la composición de resina según la presente invención. A este respecto, preferentemente el iniciador de polimerización por radicales es uno de un tipo latente que se puede activar cuando aumenta la temperatura (preferentemente hasta un valor de aproximadamente 50 °C a 150 °C).

Los ejemplos de resina apta para curado por radicales incluyen una poli(resina de éster), poli((met)acrilato de éster), (met)acrilato epoxi, (met)acrilato de uretano, poli((met)acrilato de éter) y (met)acrilato acrilado. Estas resinas aptas para curado por radicales se pueden usar individualmente, o se pueden usar dos o más de ellas en combinación. Los ejemplos específicos de resina apta para curado por radicales incluyen los compuestos descritos en un panfleto del documento WO 2014/115778. Los ejemplos específicos del compuesto de bajo peso molecular y el iniciador de polimerización por radicales incluyen los compuestos descritos en un panfleto del documento WO 2014/115778.

Cuando se activa el iniciador de polimerización por radicales a una temperatura diferente de la temperatura de curado para la resina epoxi como se describe en un panfleto del documento WO 2010/019539, se hace posible curar parcialmente la composición de resina a través de la polimerización selectiva con respecto a la resina apta para curado por radicales. Este curado parcial permite el aumento de la viscosidad de la composición tras aplicación de la composición y la mejora de la resistencia de lavado de la composición. En la etapa de ducha y lavado con agua de una línea de producción para vehículos y similares, la composición de agente adhesivo no experimenta curado, se disuelve parcialmente, se dispersa o se deforma por medio de la presión del agente de la ducha durante la etapa de ducha y lavado con agua, lo que afecta negativamente a la resistencia a la corrosión de la pieza de chapa de acero sobre la cual se aplica la composición de agente adhesivo o provoca el deterioro de la tenacidad de la chapa de acero. La expresión "resistencia de lavado" significa la resistencia a este problema. El curado parcial también permite conferir una función de fijación parcial (adhesión temporal) de unos sustratos a otros hasta completar el curado de la composición. En el presente caso, es preferible que el iniciador de radicales libres se pueda activar por medio de calentamiento hasta una temperatura de 80 °C a 130 °C, y más preferentemente de 100 °C a 120 °C.

(Material de relleno)

En la presente invención, se puede usar un material de relleno, si fuese necesario. Los ejemplos específicos de material de relleno incluyen un material de relleno de refuerzo tal como sílice seca (por ejemplo, sílice pirógena hidrófoba que tiene una superficie tratada con polidimetilsiloxano), sílice húmeda, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, dolomita y negro de carbono; un material de relleno de tipo placa tal como talco y volastonita; y carbonato de calcio coloidal, carbonato de calcio triturado, óxido de calcio, carbonato de magnesio, óxido de titanio, óxido férrico, un polvo fino de aluminio, óxido de cinc y óxido de cinc activo. También se pueden usar microglobos que tienen un diámetro promedio de partícula de no más de 200 µm y una densidad de no más de 0,2 g/cc. Preferentemente, el diámetro de partícula es de aproximadamente 25 a 150 µm, y la densidad es preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,15 g/cc. Los ejemplos de microglobos comercialmente disponibles incluyen "Dualite" que es un producto fabricado por Dualite Corporation, "Expancel" que es un producto fabricado por Akzo Nobel Chemicals International B. V. y microesferas que están fabricadas por Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.

(Aditivos)

En el uso de la composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según la presente invención, se puede usar un agente deshidratante tal como un peróxido orgánico y óxido de calcio, un agente de hinchamiento tal como un agente químico de formación de espuma de tipo azo y microglobos térmicamente hinchables, pulpa de fibra tal como pulpa de tipo aramida, un agente antioxidante, un agente nivelador, un agente anti-formación de espuma, un agente de acoplamiento de silano, un agente antiestático, un agente retardador de llama, un lubricante, un agente que disminuye la contracción, una resina termoplástica, un agente desecante, un dispersante, un acelerador de curado, un agente de transferencia de cadena, un fotosensibilizador, un agente reductor, un plastificante, un flexibilizador, un caucho líquido (reactivo/no reactivo), un agente que confiere adhesividad (incluyendo una imprimación), un colorante, un pigmento, un estabilizador, un absorbedor de rayos ultravioleta, un diluyente (reactivo/no reactivo), un disolvente orgánico y similares, en una cualquiera de las diversas etapas del proceso de producción.

(Síntesis de la composición de resina epoxi)

La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según la presente invención se puede preparar por medio de un método descrito en un panfleto de la publicación internacional N°. 2005/28546.

Específicamente, la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta se puede preparar por medio de un método que comprende: una primera etapa de mezcla de una dispersión de medio acuoso que dispersa el polímero de núcleo-cubierta (B) en un medio acuoso (un látex acuoso que contiene el polímero de núcleo-cubierta (más específicamente, una mezcla de reacción obtenida tras la producción del polímero de núcleo-cubierta por medio de polimerización en emulsión)) con un disolvente orgánico que tiene la solubilidad en agua a 20 °C de un 5% en peso a un 40% en peso, y además mezclar de forma adicional la mezcla resultante con agua en exceso para preparar un agregado suelto del polímero de núcleo-cubierta (también denominado "agregados sueltos poliméricos de núcleo-cubierta" o "polímero de núcleo-cubierta agregado de forma suelta", en lo sucesivo); una segunda etapa de separación del agregado del polímero de núcleo-cubierta de la fase líquida, posterior mezcla adicional del polímero de núcleo-cubierta recogido con un disolvente orgánico para preparar una dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico (también denominado "dispersión de disolvente orgánico del polímero de núcleo-cubierta", en lo sucesivo); y una tercera etapa de mezcla adicional de la dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico con una resina epoxi para destilar el disolvente orgánico.

(Primera etapa: síntesis de agregados sueltos de polímero de núcleo-cubierta)

La primera etapa implica un procedimiento de mezcla de un disolvente orgánico que preferentemente tiene la solubilidad en agua a 20 °C de no menos de un 5% en peso y no más de un 40% en peso (particularmente no más de un 30% en peso) con un látex acuoso. Cuando se usa un disolvente orgánico como se ha mencionado anteriormente, puede tener lugar la separación de fases (anteriormente mencionada) tras la adición de agua después del procedimiento de mezcla anteriormente mencionado, y por consiguiente se pueden producir los agregados sueltos de polímero de núcleo-cubierta de manera suficiente para ser objeto de redispersión.

Si la solubilidad del disolvente orgánico en agua es menor de un 5% en peso, la mezcla con la dispersión en medio acuoso que contiene el polímero de núcleo-cubierta, con frecuencia, se vuelve difícil de conseguir. Si la solubilidad es mayor de un 40% en peso, la separación (mencionada a continuación) y la recogida del polímero de núcleo-cubierta a partir de la fase líquida (una fase acuosa en la mayoría de los casos) se vuelve difícil de conseguir en la segunda etapa.

Los ejemplos del disolvente orgánico que tiene la solubilidad en agua a 20 °C no menor de un 5% en peso y no mayor de un 40% en peso incluyen una cetona tal como etil metil cetona, un éster tal como formiato de metilo, acetato de metilo y acetato de etilo, un éter tal como éter dietílico, éter dietílico de etilen glicol y tetrahidropirano, un acetal tal como metilal, y un alcohol tal como alcohol n-butílico, alcohol isobutílico y alcohol sec-butílico. Estos disolventes orgánicos se pueden usar individualmente, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

El disolvente orgánico a usar en la primera etapa puede ser una mezcla de disolventes orgánicos, con tal de que la mezcla de disolventes orgánicos tenga una solubilidad total en agua a 20 °C no menor de un 5% en peso y no mayor de un 40% en peso. Por ejemplo, se puede mencionar una mezcla de disolventes orgánicos que esté compuesta por una combinación apropiada de al menos dos disolventes orgánicos que incluyen al menos un disolvente orgánico escasamente soluble en agua tal como una cetona (por ejemplo, metil propil cetona, dietil cetona, isobutil metil cetona, butil etil cetona), un éster (por ejemplo, carbonato de dietilo, formiato de butilo, acetato de propilo, acetato de butilo), un éter (por ejemplo, éter diisopropílico, éter dibutílico), un hidrocarburo alifático (por ejemplo, pentano, hexano, heptano, octano), un hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno) y un hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo), y al menos un disolvente orgánico altamente soluble en agua tal como una cetona (por ejemplo, acetona, ciclohexanona), un éster (por ejemplo,  $\gamma$ -valerolactona, acetato de éter monometílico de etilen glicol), un éter (por ejemplo, dioxano, éter monometílico de etilen glicol), un alcohol (por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico, alcohol terc-butílico) y tetrahidrofurano.

Desde el punto de vista de facilidad de retirada de la fase líquida anteriormente mencionada (una fase acuosa en la mayoría de los casos) en la segunda etapa, es preferible que el disolvente orgánico a usar en la primera etapa tenga un peso específico menor que el agua.

La cantidad de disolvente orgánico a mezclar con el látex acuoso es preferentemente no menor de 50 partes en peso (particularmente no menor de 60 partes en peso) y no mayor de 250 partes en peso (particularmente no mayor de 150 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso del látex acuoso. Si la cantidad de disolvente orgánico a mezclar es menor de 50 partes en peso, con frecuencia resulta difícil producir agregados del polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso. Si la cantidad de disolvente orgánico a mezclar es mayor de 300 partes en peso, la cantidad de agua requerida para la producción posterior del agregado suelto de polímero de núcleo-cubierta con frecuencia aumenta, lo cual conduce a una disminución de la eficacia de producción.

Como procedimiento de mezcla del látex acuoso con el disolvente orgánico, se puede emplear un procedimiento conocido. Por ejemplo, se puede usar un aparato convencional tal como un recipiente de mezcla equipado con un propulsor, o un mezclador estático o un mezclador en línea (un tipo en el que el aparato de mezcla se instala sobre una parte de una tubería).

La primera etapa implica un procedimiento de adición posterior de una cantidad excesiva de agua y posterior homogeneización de la mezcla resultante tras el procedimiento de mezcla del látex acuoso con el disolvente

orgánico. De esta manera, se hace posible provocar la separación de fases y producir agregados sueltos del polímero de núcleo-cubierta. Además, también se hace posible provocar la elución de la mayoría del electrolito de un agente de emulsionado soluble en agua o dispersante, un iniciador de polimerización soluble en agua o un agente reductor, que se usa en la preparación del látex acuoso, en el interior de la fase acuosa.

- 5 La cantidad de agua a mezclar es preferentemente no menor de 40 partes en peso (particularmente no menor de 60 partes en peso) y no mayor de 1000 partes en peso (particularmente no mayor de 700 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso del disolvente orgánico que se usa en la mezcla con el látex acuoso. Si la cantidad de agua a mezclar es menor de 40 partes en peso, con frecuencia resulta difícil obtener el polímero de núcleo-cubierta en forma de agregados sueltos. Si la cantidad de agua a mezclar es mayor de 1000 partes en peso, la concentración del disolvente orgánico en el polímero de núcleo-cubierta agregado disminuye. Como resultado de ello, puede tener lugar la prolongación del tiempo necesario para la redispersión del polímero de núcleo-cubierta agregado en la segunda etapa mencionada a continuación y similares, y con ello la aptitud de dispersión del polímero de núcleo-cubierta se puede ver deteriorada.

(Segunda etapa: síntesis de la dispersión de polímero de núcleo-cubierta)

- 15 La segunda etapa implica un procedimiento de separación y recogida del polímero de núcleo-cubierta agregado de forma suelta a partir de la fase líquida para producir una impurificación de polímero de núcleo-cubierta. El presente procedimiento permite la separación y retirada de los contaminantes solubles en agua que incluyen un agente de emulsionado a partir del polímero de núcleo-cubierta.

- 20 Generalmente, el polímero de núcleo-cubierta agregado tiene la propiedad de flotar en la fase líquida. Por tanto, cuando se usa un recipiente de mezcla en la primera etapa, los ejemplos del método de separación y recogida del polímero de núcleo-cubierta agregado a partir de la fase líquida incluyen un método que comprende descargar la fase líquida (una fase acuosa en la mayoría de los casos) a través de la parte inferior del recipiente de mezcla y un método que comprende filtrar la fase líquida usando un filtro de papel, una prenda filtrante y un tamiz metálico que tiene un tamaño de rejilla relativamente grueso.

- 25 El contenido del disolvente orgánico en los agregados sueltos del polímero de núcleo-cubierta es preferentemente no menor de un 30% en peso (particularmente no menor de un 35% en peso) y no mayor de un 95% en peso (particularmente no mayor de un 90% en peso) con respecto al peso total de los agregados sueltos. Si el contenido del disolvente orgánico es menor de un 30% en peso, pueden surgir desventajas, tales como la desventaja de que el tiempo necesario para la redispersión (mencionada a continuación) de la impurificación del polímero de núcleo-cubierta en el disolvente orgánico se prolonga y la desventaja de que los agregados irreversibles tienden a permanecer. Si el contenido del disolvente orgánico es mayor de un 95% en peso, se disuelve una gran cantidad de agua o permanece en el disolvente, lo cual puede provocar la agregación del polímero de núcleo-cubierta en la tercera etapa.

- 35 En la descripción de la presente invención, se puede determinar la cantidad del disolvente orgánico presente en los agregados de polímero de núcleo-cubierta por medio de pesada exacta de los agregados de polímero de núcleo-cubierta, a continuación, secado de los agregados del polímero de núcleo-cubierta a 120 °C durante 15 minutos, y medición de la cantidad de pérdida como la cantidad de disolvente orgánico presente en los agregados.

- 40 La segunda etapa implica un procedimiento de mezcla de los agregados de polímero de núcleo-cubierta con un disolvente orgánico. El polímero de núcleo-cubierta está agregado de forma suelta. Por tanto, el polímero de núcleo-cubierta se puede redispersar de forma sencilla en forma de partículas principales en el disolvente orgánico por medio de mezcla del polímero de núcleo-cubierta con el disolvente orgánico.

- 45 Los ejemplos del disolvente orgánico a usar en la segunda etapa incluyen los disolventes orgánicos ejemplificados como disolventes orgánicos que se pueden usar en la primera etapa. Cuando se usa un disolvente orgánico como se ha mencionado anteriormente, éste se puede destilar de forma azeotrópica con agua durante la destilación del disolvente orgánico en la tercera etapa mencionada a continuación y, por tanto, es posible retirar el agua presente en el polímero de núcleo-cubierta. El disolvente orgánico a usar en la segunda etapa puede ser el mismo o diferente del disolvente orgánico usado en la primera etapa.

- 50 La cantidad de disolvente orgánico a mezclar en la segunda etapa es preferentemente no menor de 40 partes en peso (más preferentemente no menor de 200 partes en peso) y no mayor de 1400 partes en peso (más preferentemente no mayor de 1000 partes en peso) con respecto a 100 partes en peso de los agregados de polímero de núcleo-cubierta. Si la cantidad del disolvente orgánico a mezclar es menor de 40 partes en peso, se hace difícil dispersar el polímero de núcleo-cubierta en el disolvente orgánico de forma homogénea, y como resultado de ello, el polímero de núcleo-cubierta puede permanecer en forma de masas, y la viscosidad puede aumentar y, por tanto, puede ocurrir que la mezcla de reacción resulte difícil de manipular. Si la cantidad de disolvente orgánico a mezclar es mayor de 1400 partes en peso, se requieren una gran cantidad de energía y una instalación a gran escala en la evaporación/destilación del disolvente orgánico en la tercera etapa mencionada a continuación, lo cual resulta desventajoso desde el punto de vista de rentabilidad.

En la presente invención, es preferible llevar a cabo al menos una fase de un procedimiento de separación y

recogida del polímero de núcleo-cubierta agregado a partir de la fase líquida, a continuación la mezcla posterior del polímero de núcleo-cubierta agregado, recogido y separado con un disolvente orgánico que tenga una solubilidad en agua a 20 °C no menor de un 5% en peso y no mayor de un 40% en peso, y a continuación la homogeneización posterior de la mezcla resultante con una cantidad excesiva de agua para producir agregados sueltos del polímero de núcleo-cubierta entre la primera y la segunda etapa. De esta manera, se puede reducir la cantidad de contaminantes restantes solubles en agua incluyendo el agente de emulsionado en la impurificación del polímero de núcleo-cubierta.

(Tercera etapa: síntesis de la composición de resina epoxi)

La tercera etapa implica un procedimiento de sustitución del disolvente orgánico presente en la disolución de polímero de núcleo-cubierta en el disolvente orgánico, que se produce en la segunda etapa, por la resina epoxi. Llevando a cabo este procedimiento, se hace posible producir una composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta en la que el polímero de núcleo-cubierta se dispersa en forma de partículas principales. También se hace posible destilar azeotrópicamente el agua restante en los agregados de polímero de núcleo-cubierta.

La cantidad de la resina epoxi a mezclar en la tercera etapa se puede ajustar de forma apropiada según la concentración del polímero de núcleo-cubierta en la composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta finalmente deseada.

Como método de destilación del disolvente orgánico, se puede emplear un método conocido. Por ejemplo, se puede mencionar un método que comprende introducir una mezcla de la disolución de disolvente orgánico con la resina epoxi en el interior del recipiente y posteriormente destilar el disolvente orgánico en condiciones calentadas y de presión reducida; un método que comprende poner la mezcla en contacto con un gas de secado en contracorriente en el recipiente; un método continuo de uso de un evaporador de película fina; un método de uso de un extrusor o un recipiente de mezcla continua, cada uno equipado con un mecanismo de desvolatilización. Las condiciones que incluyen la temperatura a la cual se tiene que destilar el disolvente orgánico y el tiempo necesario para la destilación se puede seleccionar de forma apropiada con tal de que la calidad de la composición de resina epoxi resultante que contiene el polímero de núcleo-cubierta no se vea deteriorada. La cantidad de material volátil restante en la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta también se puede seleccionar de forma apropiada dentro de un intervalo que no provoque un problema dependiendo del uso deseado de la composición de resina epoxi que contiene el polímero de núcleo-cubierta.

(Composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta)

La composición de resina según la presente invención se puede usar como composición de resina de una parte, en la cual todos los componentes de mezcla se almacenan previamente en estado mezclado y herméticamente sellado y que se puede aplicar y posteriormente curar tras aplicación de calor o irradiación con luz. La composición de resina también se puede usar como composición de resina de dos partes o partes múltiples que comprende una disolución A que contiene la resina epoxi (A) como componente principal y una disolución B preparada por separado que contiene un agente de curado, en la que las disoluciones A y B se mezclan una con la otra tras el uso.

La composición de resina contiene 100 partes en peso de la resina epoxi (A) y de 1 a 100 partes en peso del polímero de núcleo-cubierta (B), preferentemente 100 partes en peso de la resina epoxi (A) y de 10 a 70 partes en peso del polímero de núcleo-cubierta (B), y más preferentemente 100 partes en peso de la resina epoxi (A) y de 20 a 50 partes en peso del polímero de núcleo-cubierta (B).

(Producto curado)

En la presente invención, se incluye un producto curado producido por medio de curado de la composición de resina. En caso de una composición de resina en la que las partículas finas poliméricas se encuentran dispersadas en forma de partículas principales, el producto curado en el que las partículas finas poliméricas se dispersan de forma homogénea se puede producir fácilmente por medio de curado de la composición de resina. En este caso, dado que las partículas finas poliméricas apenas se hinchan y la viscosidad de la composición de resina es baja, se puede producir el producto curado con buena elaborabilidad.

(Método de aplicación)

La composición de resina según la presente invención se puede aplicar por medio de cualquier método. La composición de resina se puede aplicar a una temperatura tan baja como temperatura ambiente, y también se puede aplicar mientras se calienta si fuese necesario.

La composición de resina según la presente invención se puede someter a extrusión en forma de tipo perla, de tipo monofilamento de tipo espiral sobre un sustrato, usando un robot de aplicación, o se puede aplicar empleando un método de aplicación mecánica usando una pistola de masilla o similar u otro medio de aplicación manual. Alternativamente, la composición se puede aplicar sobre un sustrato por medio de un método de pulverización por chorro o un método de transmisión. La composición de resina según la presente invención se aplica sobre uno o

ambos de los dos sustratos y los sustratos se ponen en contacto uno con el otro de manera tal que la composición se encuentre dispuesta entre los sustratos a unir, y posteriormente se cura la composición de resina para unir los sustratos uno con el otro.

5 Cuando se pretende usar la composición de resina según la presente invención como agente adhesivo para el vehículo, con el fin de mejorar la "resistencia de lavado" anteriormente mencionada, resulta eficaz aumentar la viscosidad de la composición. La composición de resina según la presente invención resulta preferida, ya que la composición de resina tiene propiedades tixotrópicas elevadas y, por tanto, tiende a tener elevada viscosidad. La viscosidad de la composición altamente viscosa se puede ajustar a un valor en el que se pueda aplicar la composición por medio de calentamiento.

10 Además, con el fin de mejorar la "resistencia de lavado", es preferible añadir a la composición un compuesto polimérico que tenga un punto de fusión cristalino alrededor de una temperatura a la cual se aplique la composición apta para curado según la presente invención, como se describe en un panfleto del documento WO 2005/118734. La viscosidad de la composición es baja (fácil de aplicar) a una temperatura a la cual la composición se ha de aplicar, y es elevada a una temperatura a la cual se debe llevar a cabo la etapa de ducha y lavado con agua y, por tanto, la  
15 "resistencia de lavado" de la composición se ve mejorada. Ejemplos de compuesto polimérico que tiene un punto de fusión cristalino alrededor de una temperatura a la cual se ha de aplicar la composición incluyen diversas poli(resinas de éster) que incluyen un poli(poliol de éster) cristalino o semicristalino.

Además, como otro método para mejorar la "resistencia de lavado" de la composición, se puede mencionar un método, en el que la composición de resina se prepara en forma de una preparación de dos partes, se usa un  
20 agente de curado capaz de experimentar curado a temperatura ambiente (por ejemplo, un agente de curado de tipo amina que tiene un grupo amino o un grupo imino) en pequeña cantidad como agente de curado, y también se usa un agente de curado latente que pueda exhibir su actividad a temperatura elevada (por ejemplo, diciandiamida) en combinación, tal y como se describe en el panfleto del documento WO 2006/093949. Cuando se usan en combinación al menos dos tipos de agentes de curado que tienen temperaturas de curado muy diferentes, el curado  
25 parcial de la composición transcurre de manera inmediata tras la aplicación de la composición, y la viscosidad de la composición se vuelve elevada en el momento en el que se lleva a cabo la etapa de ducha y lavado con agua, mejorando de este modo la "resistencia de lavado" de la composición.

(Sustrato objeto de adherencia)

30 Cuando se pretenden unir diversos tipos de sustrato unos con otros usando la composición de resina según la presente invención, por ejemplo, se pueden unir materiales de madera, metales, materiales plásticos y materiales vítreos. Es preferible la unión de las piezas de automóvil unas con otras, y la unión de los bastidores de automóvil unos con otros y la unión del chasis de automóvil con otra pieza de automóvil resulta más preferida. Los ejemplos de sustrato incluyen materiales de acero que incluyen acero laminado en frío y acero revestido de cinc por inmersión en caliente, materiales de aluminio que incluyen aluminio y aluminio revestido, y diversos tipos de sustratos de tipo  
35 plástico que incluyen plástico con fines generales, plástico de ingeniería y un material de composite (por ejemplo, CFRP, GFRP).

La composición de resina según la presente invención tiene excelente tenacidad, y, por tanto, resulta apropiada para la unión de diferentes materiales de base que tienen diferentes coeficientes de expansión, unos con otros.

40 La composición de resina según la presente invención también se puede usar para la unión de materiales de componentes aeroespaciales, unos con otros, en particular la unión de materiales de componentes metálicos exteriores unos con otros.

Temperatura de curado

45 La temperatura de curado para la composición de resina según la presente invención no está particularmente limitada. Cuando se usa la composición de resina como composición de resina de una parte, la temperatura de curado es preferentemente de 50 °C a 250 °C, más preferentemente de 80 °C a 220 °C, incluso preferentemente de 100 °C a 200 °C, y de forma particularmente preferida de 130 °C a 180 °C. Cuando se usa la composición de resina como composición de resina de dos partes, la temperatura de curado no está particularmente limitada, y es preferentemente de 0 °C a 150 °C, más preferentemente de 10 a 100 °C, incluso preferentemente de 15 °C a 80 °C, y de forma particularmente preferida de 20 °C a 60 °C.

50 Cuando la composición de resina según la presente invención se usa como agente adhesivo para automóviles, es preferible aplicar el agente adhesivo a un miembro del automóvil, posteriormente aplicar un material de revestimiento sobre el miembro de automóvil, y a continuación curar el agente adhesivo simultáneamente con calentamiento/curado del material de revestimiento, desde el punto de vista de reducción y simplificación del proceso.

55 (Aplicaciones de uso)

La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según la presente invención se puede

usar de manera apropiada como material de moldeo, agente adhesivo, agente adhesivo para estructuras (preferentemente agente adhesivo para estructuras de vehículo y aeroespaciales y agente adhesivo para estructuras eólicas de generación de energía), material de composite de fibra o reforzado con fibra, material sellante tal como material sellante para dispositivos de pantalla y dispositivos de iluminación que incluyen un panel de cristal líquido, dispositivos de iluminación de OLED y pantalla OLED, material de inyección, material para sustratos de cable impreso, resistencia de soldador, película aislante de capa intermedia, material de acumulación, agente adhesivo para FPCs, material eléctricamente aislante que incluye un material sellante para componentes electrónicos tal como semiconductores y LEDs, material de unión de boquilla, bajo relleno, material de relleno de semiconductor para ACF, ACP, NCF, NCP y similares, material de revestimiento, material de relleno, material de moldeo óptico, componente óptico, tinta y tóner.

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad con respecto a la Solicitud de Patente Japonesa Número 2013-213403 presentada al 11 de octubre de 2013. Los contenidos completos de la memoria descriptiva de la Solicitud de Patente Japonesa Número 2013-213403 presentada el 11 de octubre de 2013 se incorporan por referencia en la presente memoria.

## Ejemplos

A continuación, se describe con detalle la composición de la presente invención con referencia a ejemplos concretos, pero la presente invención no se limita a los mismos. El método de medición del Ejemplo de Fabricación, Ejemplo y Ejemplo Comparativo es como se muestra a continuación.

(Estado de dispersión de las partículas)

Con 20 partes en peso de cada una de las composiciones de resina epoxi que contiene un polímero de núcleo-cubierta mencionado a continuación (A-1 a A-14) se mezclaron 80 partes en peso de una resina epoxi de tipo bisfenol A líquida "JER (marca registrada) 828EL", (nombre de producto, Mitsubishi Chemical Corporation), 7 partes en peso de dicianidamida "JER CURE (marca registrada) DICY7" (nombre de producto, Mitsubishi Chemical Corporation) y 1 parte en peso de dimetilurea aromática "Dyhard (marca registrada) UR300" (nombre de producto, AlzChem GmbH). Se curó la mezcla resultante a 170 °C durante 1 hora, se escindió el producto curado en nitrógeno líquido, se observó al microscopio electrónico de barrido (JEOL Ltd., JSM-6300F) a 20.000 aumentos el corte transversal de fractura por congelación del producto sometido a escisión, y se determinó el estado de dispersión de las partículas del corte transversal por medio del método anteriormente mencionado empleando una proporción de dispersión de partículas (%) como medición.

(Proporción de dispersión de partículas)

Se seleccionaron cuatro áreas de 5 cm cuadrados aleatoriamente en una imagen ampliada 20.000 veces obtenida con microscopio electrónico de barrido, se calcularon las proporciones de dispersión de partículas (%) en las áreas de la manera anteriormente mencionada utilizando la fórmula mecánica 2, y se empleó un valor promedio de los valores calculados. Los criterios para la evaluación de las proporciones de dispersión de partículas son los siguientes.

Buena: la proporción de dispersión de partículas no es menor de un 70%.

Inaceptable: la proporción de dispersión de partículas es menor de un 70%.

(Diámetros de partícula promedio expresados en volumen de partículas de caucho y polímero de núcleo-cubierta)

Se determinaron los diámetros de partícula promedio expresados en volumen usando un dispositivo de medición de diámetro de partícula (Nikkiso Co., Ltd., Microtrac UPA). Se usó una disolución preparada por medio de dilución del látex acuoso con agua desionizada como muestra de medición. La medición se llevó a cabo de manera tal que se introdujeron el índice de refracción del agua y el índice de refracción de cada una de las partículas de caucho o polímero de núcleo-cubierta, el tiempo de medición fue de 600 segundos, y la concentración de la muestra se ajustó de forma que el nivel de la señal cayera dentro del intervalo de 0,6 a 0,8.

(Viscosidad de la composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta)

Para la medición de la viscosidad de una composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta, se usó una composición de resina epoxi para medición de viscosidad que se produjo por medio del método mencionado a continuación y se midió la viscosidad usando un viscosímetro digital modelo DV-II+Pro (un producto de Brookfield Engineering Laboratories, Inc.). Se usó un husillo CPE-41 o CPE-52 dependiendo del intervalo de viscosidad a medir, y se midió la viscosidad a una temperatura de medición de 50 °C y una tasa de cizalladura de 10 "1/s").

(Adhesividad resistente a impacto (método de impacto de cuña))

Se produjo una pieza de ensayo simétrica según JIS K 6865, y se llevó a cabo el ensayo a 23 °C y/o -30 °C y/o -40 °C en las condiciones de velocidad de impacto de 2 m/s y una energía de impacto de 50 J.

(Tg de la parte de núcleo)

Se calculó el Tg de la parte de núcleo mediante el uso de Tg del siguiente homopolímero según la fórmula numérica 1 anterior.

Butadieno -85 °C

5 Dimetilsiloxano -123 °C

γ-metacrililoiloxi propilmetil dimetoxi silano 43 °C

Acrilato de n-butilo -54 °C

(Tg de la parte de cubierta)

10 Se calculó Tg de la parte de cubierta por medio del uso de Tg del siguiente homopolímero según la fórmula numérica 1 anterior.

Estireno 100 °C

Metacrilato de metilo 105 °C

Acrilonitrilo 97 °C

Metacrilato de glicidilo 46 °C

15 Acrilato de 2-metoxi-etilo -50 °C

Acrilato de 4-hidroxi butilo -40 °C

Acrilato de n-butilo -54 °C

Acrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo -54 °C

Metacrilato de 2-metoxietilo 16 °C

20 Metacrilato de 2-etoxietilo -31 °C

Acrilato de fenoxietilo -22 °C

(Ejemplo de Producción 1: preparación de látex de poli(caucho de butadieno) (R-1))

25 Se introdujeron 200 partes en peso de agua desionizada, 0,03 partes en peso de fosfato de tripotasio, 0,002 partes en peso de sal de disodio de ácido etilendiaminotetracético (EDTA), 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 1,55 partes en peso de dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS) en una máquina de polimerización resistente a la presión. Se purgó completamente el sistema con nitrógeno al tiempo que se agitó para retirar el oxígeno del sistema, se introdujeron 100 partes en peso de butadieno (Bd) en el sistema y se calentó el sistema a 45 °C. Se introdujeron en el sistema 0,03 partes en peso de hidroperóxido de p-mentano (PHP) y posteriormente 0,10 partes en peso de formaldehídosulfoxilato de sodio (SFS) y se dio comienzo a la polimerización.

30 En cada una de 3, 5 y 7 horas después del inicio de la polimerización, se introdujeron 0,025 partes en peso de hidroperóxido de p-mentano (PHP). En cada una de 4, 6 y 8 horas después del inicio de la polimerización, se introdujeron 0,0006 partes en peso de EDTA y 0,003 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado. A las 15 horas después del inicio de la polimerización, se desvolatilizaron los monómeros restantes y se retiraron a presión reducida y se concluyó la polimerización, produciéndose de este modo un látex de caucho de butadieno (R-1) que

35 contenía un poli(caucho de butadieno) como componente principal. Las partículas de poli(caucho de butadieno) presentes en el látex tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,08 μm.

(Ejemplo de Producción 2: preparación de látex de poli(caucho de butadieno) (R-2))

40 Se introdujeron 21 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-1) producido en el Ejemplo de Producción 1 (que contenía 7 partes en peso de un poli(caucho de butadieno)), 185 partes de agua desionizada, 0,03 partes en peso de fosfato de tripotasio, 0,002 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado en una máquina de polimerización resistente a la presión. Se purgó completamente el sistema con nitrógeno al tiempo que se agitó para retirar el oxígeno del sistema, se introdujeron 93 partes en peso de Bd en el sistema, y se calentó el sistema a 45 °C. Se introdujeron en el sistema 0,02 partes en peso de PHP y posteriormente 0,10 partes en peso de SFS y se dio comienzo a la polimerización. Durante 24 horas desde el comienzo de la

45 polimerización, se añadieron 0,025 partes en peso de PHP, 0,0006 partes en peso de EDTA y 0,003 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado, en intervalos de tres horas. A las 30 horas después del inicio de la polimerización, se desvolatilizaron los monómeros restantes y se retiraron a presión reducida, y se concluyó la polimerización, produciendo de este modo un látex de poli(caucho de butadieno) (R-2) que contenía un poli(caucho de butadieno)

como componente principal. Las partículas de poli(caucho de butadieno) presentes en el látex tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,20 µm.

(Ejemplo de Producción 3: preparación de látex de poli(caucho de organosiloxano) (R-3))

Se agitó una mezcla de 200 partes en peso de agua desionizada, 1,0 parte en peso de SDBS, 1,0 parte en peso de ácido dodecibencenosulfónico, 97,5 partes en peso de polidimetilsiloxano con terminación hidroxilo que tiene un peso molecular promedio de 2000 y 2,5 partes en peso de  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildimetoxisilano con un homo-mezclador a 10000 rpm durante 5 minutos, y se permitió el paso del producto resultante a través de un homogeneizador de alta presión tres veces bajo una presión de 500 bar para preparar una emulsión de siloxano. La emulsión se introdujo rápidamente en un nódulo del interior de un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de materias primas auxiliares que incluyen monómeros y un agente de emulsionado. La reacción se inició a 30 °C al tiempo que se agitó el sistema. Transcurridas 6 horas, se enfrió el sistema a 23 °C y posteriormente se dejó durante 20 horas, y se ajustó el valor de pH del mismo a 6,8 con hidrógeno carbonato de sodio, y se concluyó la polimerización, produciendo de este modo un látex (R-3) que contenía partículas de poli(caucho de organosiloxano). Las partículas de poli(caucho de organosiloxano) presentes en el látex tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,28 µm.

(Ejemplo de Producción 4: preparación de látex de caucho acrílico (R-4))

Se introdujeron 180 partes en peso de agua desionizada, 0,002 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de Fe, 0,04 partes en peso de SFS y 0,5 partes en peso de SDBS en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros y agente de emulsionado. Posteriormente, se calentó el sistema a 45 °C al tiempo que se agitó en una corriente de gas de nitrógeno. A continuación, se añadió una mezcla de 98 partes en peso de acrilato de n-butilo (BA), 2 partes en peso de metacrilato de alilo (ALMA) y 0,02 partes en peso de hidroperóxido de cumeno (CHP), gota a gota al sistema durante 3 horas. Simultáneamente a la adición de la mezcla de monómero, también se añadió una disolución SDS al 5% acuosa preparada usando 1 parte en peso de SDS, de forma continua durante 3 horas. La agitación del sistema continuó durante 1 hora después de completar la adición de la mezcla monomérica para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (R-4) que contenía partículas de caucho acrílicas. Las partículas de caucho acrílicas presentes en el látex tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,09 µm.

(Ejemplo de Producción 5: polimerización de polímero de núcleo-cubierta (L-1))

Se introdujeron 250 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-1) producido en el Ejemplo de Producción 1 (que contenía 83 partes en peso de partículas de poli(caucho de butadieno)) y 65 partes en peso de agua desionizada en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros. Se agitó el sistema resultante a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS al sistema. Posteriormente, se añadieron de forma continua durante 110 minutos una mezcla de 10 partes en peso de acrilato de 2-metoxi etilo (MEA), 7 partes en peso de metacrilato de glicidilo (GMA) y 0,08 partes en peso de CHP. Tras completar la adición, se añadieron 0,04 partes en peso de CHP al sistema. La agitación del sistema se continuó de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-1) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,10 µm.

(Ejemplos de Producción 6,7: polimerización de polímeros de núcleo-cubierta (L-2, L-3))

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 5, exceptuando que se usaron 6 partes en peso de estireno (St), 3 partes en peso de acrilonitrilo (AN), 1 parte en peso de metacrilato de metilo (MMA) y 7 partes en peso de GMA o 16,2 partes en peso de MEA y 0,8 partes en peso de metacrilato de alilo (ALMA), en lugar de 10 partes en peso de MEA y 7 partes en peso de GMA. De esta manera, se produjeron látex acuosos que contenían el polímero de núcleo-cubierta (L-2) y (L-3), respectivamente. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. Cada uno los polímeros de núcleo-cubierta presentes respectivamente en los látex acuosos tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,10 µm.

(Ejemplo de Producción 8: polimerización del polímero de núcleo-cubierta (L-4))

Se introdujeron 183 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-1) producido en el Ejemplo de Producción 1 (que contenía 61 partes en peso de partículas de poli(caucho de butadieno)), 78 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-2) producido en el Ejemplo de Producción 2 (que contenía 26 partes en peso de partículas de poli(caucho de butadieno)) y 54 partes en peso de agua desionizada en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros. Se agitó el sistema resultante a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS al sistema. Posteriormente, se añadieron de forma continua durante 85 minutos una mezcla de 10 partes en peso de MEA, 3

partes en peso de GMA y 0,04 partes en peso de CHP. Tras completar la adición, se añadieron 0,065 partes en peso de CHP, y se continuó la agitación de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-4) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,19 µm.

(Ejemplos de Producción 9 a 13: polimerización de los polímeros de núcleo-cubierta (L-5 a L-9))

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 8, exceptuando que se usaron 9 partes en peso de MEA, 2 partes en peso de MMA y 2 partes en peso de GMA, o 7 partes en peso de St, 3 partes en peso de AN y 3 partes en peso de GMA, o 13 partes en peso de MMA, o 13 partes en peso de MEA, o 12 partes en peso de MEA y 1 parte en peso de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA), en lugar de 10 partes en peso de MEA y 3 partes en peso de GMA. De esta manera, se produjeron látex acuosos que contenían polímero de núcleo-cubierta (L-5) a (L-9), respectivamente. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos en cada uno de los látex acuosos no fue inferior a un 99%. Cada uno de los polímeros de núcleo-cubierta presentes respectivamente en los látex acuosos tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,19 µm.

(Ejemplo de Producción 14: polimerización de polímero de núcleo-cubierta (L-10))

Se introdujeron 183 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-1) producido en el Ejemplo de Producción 1 (que contenía 61 partes en peso de partículas de poli(caucho de butadieno)), 78 partes en peso de látex de poli(caucho de butadieno) (R-2) producido en el Ejemplo de Producción 2 (que contenía 26 partes en peso de partículas de poli(caucho de butadieno)) y 54 partes en peso de agua desionizada en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros. Se agitó el sistema resultante a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS al sistema. Se añadieron al sistema, como componentes de capa intermedia, 2 partes en peso de isocianurato de trialilo (TAIC) y 0,07 partes en peso de CHP. Posteriormente, se agitó el sistema durante 60 minutos. Posteriormente, se añadió una mezcla de 11,5 partes en peso de MEA, 0,5 partes en peso de BA, 1 parte en peso de GMA y 0,04 partes en peso de CHP, de forma continua, durante 85 minutos como componente de la parte de cubierta. Tras completar la adición, se añadieron al sistema 0,065 partes en peso de CHP, y se continuó la agitación de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-10) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,19 µm.

(Ejemplo de Producción 15: polimerización de polímero de núcleo-cubierta (L-11))

Se introdujeron 250 partes en peso de látex de poli(caucho de organosiloxano) (R-3) producido en el Ejemplo de Producción 3 (que contenía 83 partes en peso de partículas de poli(caucho de organosiloxano)) y 65 partes en peso de agua desionizada en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros. Se agitó el sistema resultante a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron posteriormente 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS, posteriormente 2 partes en peso de TAIC y 0,07 partes en peso de CHP, y se agitó el producto resultante durante 60 minutos. Posteriormente, se añadió una mezcla de 11 partes de MEA, 6 partes en peso de GMA y 0,05 partes en peso de CHP, de forma continua, durante 110 minutos. Tras completar la adición, se añadieron al sistema 0,065 partes en peso de CHP, y se continuó la agitación de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-11) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,30 µm.

(Ejemplo de Producción 16: polimerización de polímero de núcleo-cubierta (L-12))

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 15, exceptuando que se usaron 7 partes en peso de estireno (St), 4 partes en peso de acrilonitrilo (AN) y 6 partes en peso de GMA, en lugar de 11 partes en peso de MEA y 6 partes en peso de GMA. De esta manera, se produjo un látex (L-12) acuoso que contenía un polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,30 µm.

(Ejemplo de Producción 17: polimerización del polímero de núcleo-cubierta (L-13))

Se introdujeron 250 partes en peso de látex de caucho acrílico (R-4) producido en el Ejemplo de Producción 4 (que contenía 83 partes en peso de partículas de caucho acrílico) y 65 partes en peso de agua desionizada en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para adición de monómeros. Se agitó el sistema resultante a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron al sistema 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS.

Posteriormente, se añadió una mezcla de 11 partes de MEA, 6 partes en peso de GMA y 0,08 partes en peso de CHP, de forma continua, durante 110 minutos. Tras completar la adición, se añadieron al sistema 0,04 partes en peso de CHP, y se continuó la agitación de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-13) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. El polímero de núcleo-cubierta presente en el látex acuoso tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,11 µm.

(Ejemplo de Producción 18: polimerización del polímero de núcleo-cubierta (L-14))

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 17, exceptuando que se usaron 7 partes en peso de estireno (St), 4 partes en peso de acrilonitrilo (AN) y 6 partes en peso de GMA, en lugar de 11 partes en peso de MEA y 6 partes en peso de GMA. De esta manera, se produjo un látex (L-14) acuoso que contenía un polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de los componentes monoméricos no fue inferior a un 99%. Los polímeros de núcleo-cubierta presentes en el látex acuoso tuvieron un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,11 µm.

(Ejemplo de Producción 19: producción de composiciones de resina epoxi (A-1 a A-14))

Se introdujeron 126 partes en peso de etil metil cetona (MEK) en un recipiente de mezcla de 1 l que tenía una temperatura de 30 °C, y posteriormente se introdujeron 126 partes en peso del látex (L-1) acuoso que contenía el polímero de núcleo-cubierta producido en el Ejemplo de Producción 5 al tiempo que se agitaba. Se mezcló el sistema de forma homogénea, y posteriormente se introdujeron 200 partes en peso de agua a una tasa de suministro de 80 partes en peso/minuto. Tras completar el suministro, se concluyó la agitación de forma rápida, produciendo de este modo una disolución de suspensión que contenía agregados en flotación. Posteriormente, se dejaron los agregados, y se descargaron 350 partes en peso de la fase líquida a través del puerto de descarga ubicado en la parte inferior del recipiente. Los agregados resultantes se mezclaron de forma adicional con 150 partes en peso de MEK, produciendo de este modo una dispersión en la que se dispersó el polímero de núcleo-cubierta. Se añadió una resina epoxi de tipo bisfenol A líquida "jER (marca registrada) 828EL" (nombre de producto, Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente epoxi: 184 a 194) a la dispersión de manera tal que la proporción de contenido (polímero de núcleo-cubierta)/(resina epoxi) fue de 25/75, seguido de mezcla, y posteriormente se destiló el disolvente orgánico a presión reducida, produciendo de este modo una composición de resina epoxi (A-1). Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se ha mencionado anteriormente, exceptuando que se usó cada látex (L-2 a L-14) acuoso que contenía polímero de núcleo-cubierta producido en los Ejemplos de Producción 6 a 18, produciendo de este modo composiciones de resina epoxi (A-2 a A-14), respectivamente.

(Ejemplo de Producción 20: producción de composiciones de resina epoxi para uso de medición de viscosidad)

Se introdujeron 126 partes en peso de cada uno de los látex (L-1 a L-14) producidos en los Ejemplos de Producción 5 a 18 en un recipiente de mezcla de 1 l que tenía una temperatura de 30 °C y contenía 126 partes en peso de MEK, al tiempo que se agitaba. Tras mezclar homogéneamente el sistema, se introdujeron 200 partes en peso de agua con una tasa de suministro de 80 partes en peso/minuto. Tras completar el suministro, se concluyó la agitación de forma rápida, produciendo de este modo una disolución en suspensión que contenía agregados en flotación. Posteriormente, se dejaron los agregados, y se retiraron 350 partes en peso de la fase líquida a través de un puerto de descarga ubicado en la parte inferior del recipiente. Se mezclaron de forma adicional los agregados resultantes con 150 partes en peso de MEK, produciendo de este modo una dispersión en la que se dispersó un polímero de núcleo-cubierta. Se añadió el jER (marca registrada) 828RL anteriormente mencionado a la dispersión de manera tal que la proporción del contenido de (polímero de núcleo-cubierta)/(resina epoxi) fue de 25/75 o 45/55, seguido de mezcla, y posteriormente se destiló el disolvente orgánico a presión reducida, produciendo de este modo composiciones de resina epoxi para uso de medición de viscosidad, respectivamente.

Los componentes de resina epoxi (A-1 a A-14) producidos en el Ejemplo de Producción 19 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Composición de resina epoxi | Látex acuoso usado | Constitución del polímero de núcleo-cubierta |     |     |     |                  |                                    |    |     |    |     |      |      |     | Tg* Parte de núcleo (°C) | Tg* Parte de cubierta (°C) |      |     |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----|-----|-----|------------------|------------------------------------|----|-----|----|-----|------|------|-----|--------------------------|----------------------------|------|-----|
|                             |                    | Parte de núcleo (partes en peso)             |     |     |     | Parte intermedia | Parte de cubierta (partes en peso) |    |     |    |     |      |      |     |                          |                            |      |     |
|                             |                    | R-1                                          | R-2 | R-3 | R-4 |                  | TAIC                               | St | MMA | AN | MEA | BA   | 4HBA | GMA |                          |                            | ALMA |     |
| A-1                         | L-1                | 83                                           |     |     |     |                  |                                    |    |     |    |     |      |      |     | 7                        |                            | -85  | -18 |
| A-2                         | L-2                | 83                                           |     |     |     |                  |                                    | 6  | 1   | 3  |     |      |      |     | 7                        |                            | -85  | 75  |
| A-3                         | L-3                | 83                                           |     |     |     |                  |                                    |    |     |    |     | 16,2 |      |     |                          | 0,8                        | -85  | -50 |
| A-4                         | L-4                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    |    |     |    |     | 10   |      |     | 3                        |                            | -85  | -33 |
| A-5                         | L-5                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    |    | 2   |    |     | 9    |      |     | 2                        |                            | -85  | -23 |
| A-6                         | L-6                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    | 7  |     | 3  |     |      |      |     | 3                        |                            | -85  | 85  |
| A-7                         | L-7                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    |    | 13  |    |     |      |      |     |                          |                            | -85  | 105 |
| A-8                         | L-8                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    |    |     |    |     | 13   |      |     |                          |                            | -85  | -50 |
| A-9                         | L-9                | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    |    |     |    |     | 12   |      | 1   |                          |                            | -85  | -49 |
| A-10                        | L-10               | 61                                           | 26  |     |     |                  |                                    | 2  |     |    |     | 11,5 | 0,5  |     | 1                        |                            | -85  | -45 |
| A-11                        | L-11               |                                              |     | 83  |     |                  |                                    | 2  |     |    |     | 11   |      |     | 6                        |                            | -121 | -23 |
| A-12                        | L-12               |                                              |     | 83  |     |                  |                                    | 2  |     | 4  |     |      |      |     | 6                        |                            | -121 | 78  |
| A-13                        | L-13               |                                              |     |     |     | 83               |                                    |    |     |    |     | 11   |      |     | 6                        |                            | -54  | -23 |
| A-14                        | L-14               |                                              |     |     |     | 83               |                                    |    |     | 4  |     |      |      |     | 6                        |                            | -54  | 78  |

\* ALMA no está presente en el cálculo de Tg de la parte de cubierta

(Ejemplo 1)

- Se añadieron 10 partes en peso del jER (marca registrada) 828EL anteriormente mencionado, 10 partes en peso de "Cardura (marca registrada) E10P" (nombre de producto, Momentive Specialty Chemicals Inc.) como diluyente reactivo (un compuesto de éster glicídico), 7 partes en peso de dicianidamida "jER CURE (marca registrada) DICY7" (nombre de producto, Mitsubishi Chemical Corporation) como agente de curado, 1 parte en peso de una dimetilurea aromática "Dyhard (marca registrada) UR300" (nombre de producto, AlzChem GmbH) como acelerador de curado, 3 partes en peso de sílice "CAB-O-SIL (marca registrada) TS720" (nombre de producto, Cabot Corporation), 0,3 partes en peso de negro de carbono "Monarch (marca registrada) 280" (nombre de producto, Cabot Corporation), 15 partes en peso de carbonato de calcio "Whiton SB" (nombre de producto, Shiraishi Calcium Co., Ltd.) y 5 partes en peso de óxido de calcio "CML#31" (nombre de producto, Ohmi Chemical Industry Co., Ltd.), a 120 partes en peso de la composición de resina epoxi (A-1) producida en el Ejemplo de Producción 19 (que contenía 30 partes en peso del polímero de núcleo-cubierta). Se homogeneizó la mezcla resultante con un mezclador rotatorio automático (Thinky Corporation, AR-250) y posteriormente se mezcló y se agitó con un molino de triple rodillo, produciendo de este modo una composición adhesiva que contenía polímero de núcleo-cubierta (B-1).
- Se produjo una pieza de ensayo de cuña simétrica según JIS K 6865 usando la composición (B-1) adhesiva que contenía polímero de núcleo-cubierta y dos chapas de acero laminadas en frío SPCC-SD que tenían cada una de ellas un espesor de 0,8 mm, una anchura de 20 mm y una longitud de 90 mm. Se ajustó el espesor adhesivo a 0,25 mm, y se llevó a cabo el curado de la composición adhesiva que contenía el polímero de núcleo-cubierta por medio de calentamiento a 170 °C durante 1 hora.

Ejemplos 2 a 6

- Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó cada una de las composiciones de resina epoxi (A-4), (A-5), (A-10), (A-11) y (A-13) en lugar de la composición de resina epoxi (A-1). De esta forma, se produjeron composiciones (B-4), (B-5), (B-10), (B-11) y (B-13) adhesivas que contenían polímero de núcleo-cubierta, respectivamente, y se produjeron piezas de ensayo de cuña simétricas. Se usaron estas piezas como Ejemplos 2 a 6.

Ejemplos Comparativos 1 a 8

- Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó cada una de las composiciones de resina epoxi (A-2), (A-3), (A-6), (A-7) y (A-8), (A-9), (A-12) y (A-14) en lugar de la composición de resina epoxi (A-1). De esta forma, se produjeron composiciones (B-2), (B-3), (B-6), (B-7), (B-8), (B-9), (B-12) y (B-14) adhesivas que contenían polímero de núcleo-cubierta, respectivamente, y se produjeron piezas de ensayo de cuña simétricas.

Se usaron estas piezas como Ejemplos Comparativos 1 a 8. Los resultados de cada una de las mediciones físicas de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 8 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

|                              | Composición de resina epoxi | Viscosidad de composición de resina epoxi*<br>(mPa*s a 50 °C, tasa de cizalladura 10 [1/s]) |              | Estado de dispersión de las partículas | Adhesividad resistente a impacto (kN/m) Método de impacto de cuña |       |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------|
|                              |                             | 25 % en peso                                                                                | 40 % en peso |                                        | 23°C                                                              | -40°C |
| <b>Ejemplo 1</b>             | A-1                         | 4500                                                                                        |              | Bueno                                  | 35                                                                | 6     |
| <b>Ejemplo Comparativo 1</b> | A-2                         | 6000                                                                                        |              | Bueno                                  | 28                                                                | 4     |
| <b>Ejemplo Comparativo 2</b> | A-3                         | 4600                                                                                        |              | Inaceptable                            | 20                                                                | 0     |
| <b>Ejemplo 2</b>             | A-4                         |                                                                                             | 25400        | Bueno                                  | 34                                                                | 16    |
| <b>Ejemplo 3</b>             | A-5                         |                                                                                             | 27000        | Bueno                                  | 32                                                                | 18    |
| <b>Ejemplo Comparativo 3</b> | A-6                         |                                                                                             | 50000 o más  | Bueno                                  | 31                                                                | 5     |
| <b>Ejemplo Comparativo 4</b> | A-7                         |                                                                                             | 50000 o más  | Inaceptable                            | 18                                                                | 0     |
| <b>Ejemplo Comparativo 5</b> | A-8                         |                                                                                             | 27000        | Inaceptable                            | 29                                                                | 0     |

|                                                                                                                       |      |       |             |       |    |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------------|-------|----|----|
| <b>Ejemplo Comparativo 6</b>                                                                                          | A-9  |       | 50000 o más | Bueno | 30 | 3  |
| <b>Ejemplo 4</b>                                                                                                      | A-10 |       | 20000       | Bueno | 33 | 21 |
| <b>Ejemplo 5</b>                                                                                                      | A-11 | 2600  |             | Bueno | 5  | -  |
| <b>Ejemplo Comparativo 7</b>                                                                                          | A-12 | 3000  |             | Bueno | 0  | -  |
| <b>Ejemplo 6</b>                                                                                                      | A-13 | 17500 |             | Bueno | 4  | -  |
| <b>Ejemplo Comparativo 8</b>                                                                                          | A-14 | 50000 |             | Bueno | 0  | -  |
| * Esta es la viscosidad cuando la concentración del polímero de núcleo-cubierta es de un 25% en peso a un 45% en peso |      |       |             |       |    |    |

(Caso 1 – núcleo de poli(caucho de butadieno); Ejemplo 1, Ejemplos Comparativos 1 y 2)

Como se muestra en la Tabla 2, se encontró que la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 1 tenía una viscosidad mayor y una adhesividad resistente a impacto menor tanto a 23 °C como a -40 °C, en comparación con las de la composición de resina epoxi del Ejemplo 1. Se encontró que, aunque la viscosidad de la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 2 fue casi la misma que la composición de resina epoxi del Ejemplo 1, la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 2 tuvo una adhesividad resistente a impacto menor tanto a 23 °C como a -40 °C, en comparación con la composición de resina epoxi del Ejemplo 1 y en particular la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 2 no mostró resistencia alguna a -40 °C. Además, en el Ejemplo Comparativo 2, también se encontró que el polímero de núcleo-cubierta no se dispersó en la forma de partículas principales tras el curado, ya que no se usó monómero que contiene grupo epoxi en la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta. Por el contrario, en el Ejemplo 1, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue menor y la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi tanto a 23 °C como a -40 °C fue mayor en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

(Caso 2 – núcleo de poli(caucho de butadieno); Ejemplos 2 a 4, Ejemplos Comparativos 3 a 6)

Como se muestra en la Tabla 2, en el Ejemplo Comparativo 3, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue mayor y la adhesividad resistente a impacto tanto a 23 °C como a -40 °C fue menor en comparación con los Ejemplos 2 a 4. En el Ejemplo Comparativo 4, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue mayor y la adhesividad de resistencia a impacto tanto a 23 °C como a -40 °C fue menor en comparación con los Ejemplos 2 y 4 y particularmente la composición de resina epoxi no mostró resistencia alguna a -40 °C, y también se encontró que el polímero de núcleo-cubierta no se dispersó en forma de partículas principales tras el curado, ya que no se usó monómero que contiene grupo epoxi en la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta. En el Ejemplo Comparativo 5, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue casi la misma que los Ejemplos 2 a 4, pero la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi a 23 °C fue ligeramente menor en comparación con los Ejemplos 2 a 4, y la composición de resina epoxi no mostró resistencia de adhesión resistente a impacto alguna a -40 °C, y también se encontró que el polímero de núcleo-cubierta no se dispersó en la forma de las partículas principales tras el curado ya que no se usó monómero que contiene grupo epoxi en la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta. En el Ejemplo Comparativo 6, se encontró que la viscosidad de la resina epoxi fue mayor y la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi tanto a 23 °C como -40 °C fue menor en comparación con los Ejemplos 2 a 4. Al contrario, en cada uno de los Ejemplos 2 a 4, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue menor y la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi tanto a 23 °C como -40 °C fue mayor en comparación con las de los Ejemplos Comparativos 3 a 6.

(Caso – núcleo de poli(caucho de siloxano); Ejemplo 5, Ejemplo Comparativo 7)

Como se muestra en la Tabla 2, en el Ejemplo Comparativo 7, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue mayor en comparación con el Ejemplo 5 y la composición de resina epoxi no mostró resistencia de adhesión resistente a impacto alguna a 23 °C. Por el contrario, en el Ejemplo 5, se encontró que la viscosidad de la composición de resina epoxi fue menor y la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi a 23 °C fue mayor en comparación con el Ejemplo Comparativo 7.

(Caso – núcleo de caucho acrílico; Ejemplo 6, Ejemplo Comparativo 8)

Como se muestra en la Tabla 2, se encontró que la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 8 tuvo una viscosidad mayor en comparación con la de la composición de resina epoxi del Ejemplo 6. Se encontró que la composición de resina epoxi del Ejemplo Comparativo 8 no mostró adhesividad resistente a impacto a 23 °C alguna en comparación con la composición de resina epoxi del Ejemplo 6. Por el contrario, en el Ejemplo 6, se encontró que

la viscosidad de la composición de resina epoxi fue menor y la adhesividad resistente a impacto de la composición de resina epoxi a 23 °C fue mayor en comparación con el Ejemplo Comparativo 8.

(Ejemplo de Producción 21: polimerización del polímero de núcleo-cubierta (L-15))

5 Se introdujeron 90 partes en peso del poli(caucho de butadieno) (R-1) producido en el Ejemplo de Producción 1 (que contenía 30 partes en peso de las partículas de poli(caucho de butadieno)) y 180 partes en peso del látex (R-2) de poli(caucho de butadieno) producido en el Ejemplo de Producción 2 (que contenía 60 partes en peso de las partículas de poli(caucho de butadieno)) y 65 partes en peso de agua desionizada, en el interior de un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y aparato para la adición de monómeros. Se agitó el sistema a 60 °C al tiempo que se purgó con nitrógeno. Se añadieron al sistema 0,004 partes en peso de EDTA, 0,001 partes en peso de sulfato ferroso heptahidratado y 0,2 partes en peso de SFS. 10 Posteriormente, se añadió de forma continua una mezcla de 8,5 partes en peso de MEA, 1,5 partes en peso de GMA y 0,05 partes en peso de CHP. Tras completar la adición, se añadieron 0,04 partes en peso de CHP, y se continuó la agitación de forma adicional durante 1 hora para completar la polimerización, produciendo de este modo un látex (L-15) acuoso que contiene polímero de núcleo-cubierta. La tasa de conversión de polimerización de los componentes monoméricos no fue menor de un 99%. El polímero de núcleo-cubierta del látex acuoso tuvo un diámetro de 15 partícula promedio expresado en volumen de 0,19 µm.

(Ejemplos de Producción 22 a 26: polimerización de polímeros de núcleo-cubierta (L-16 a L-20))

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 21, exceptuando que se usaron 8,5 partes en peso de acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo o 8,5 partes en peso de metacrilato de 2-metoxietilo (MEMA), o 8,5 partes en peso de metacrilato de 2-etoxietilo (EEMA), o 8,5 partes en peso de acrilato de fenoxietilo (PEA), o 8,5 partes en peso de MMA en lugar de 8,5 partes en peso de MEA. De esta manera, se produjeron látex (L-16) a (L-20) acuosos que contenían polímero de núcleo-cubierta, respectivamente. La tasa de conversión de polimerización de cada uno de los componentes monoméricos en cada uno de los látex acuosos no fue menor de un 99%. El polímero de 20 núcleo-cubierta presente en cada uno de los látex acuosos tuvo un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,19 µm.

(Ejemplo de Fabricación 27: preparación de composición de resina epoxi (A-15) a (A-20))

En un tanque de mezcla de 1 l a 30 °C, se introdujeron 126 partes en peso de etil metil cetona (MEK), sucesivamente se añadieron 126 partes en peso de látex acuoso (L-15) de los polímeros de núcleo-cubierta obtenidos en el Ejemplo de Producción 21 al tiempo que se agitó. Tras mezclar de manera uniforme, se añadieron 30 200 partes en peso de agua a una velocidad de alimentación de 80 partes en peso/minuto. Tras completar la alimentación de agua, se detuvo rápidamente la agitación. En el momento, se obtuvo un líquido en suspensión que contenía aglomerados prometedores. A continuación, se descargaron 350 partes en peso de la fase acuosa a través de un puerto de descarga ubicado en la parte inferior del tanque, al tiempo que se dejaron los aglomerados. Se mezclaron los aglomerados obtenidos de manera uniforme con 150 partes en peso de MEK para obtener una 35 dispersión en la que se dispersaron de manera uniforme los polímeros de núcleo-cubierta. Se añadió la resina líquida de bisfenol A "jER (marca registrada) 828EL" a la dispersión de manera que la proporción en peso de polímero de núcleo cubierta/resina epoxi fuera de 40/60 para mezclar, se destiló el disolvente orgánico a presión reducida para preparar una composición de resina epoxi (A-15). Además, cada una de las composiciones de resina epoxi (A-16 a A-20) se preparó usando cada uno de los látex acuosos (L-16) a (L-20) de los polímeros de núcleo- 40 cubierta obtenidos en los Ejemplos de Fabricación 22 a 26.

Los componentes de las composiciones de resina epoxi (A-16 a A-20) obtenidos en el Ejemplo de Fabricación 27 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| Composición de resina epoxi | Látex acuoso usado | Constitución del polímero de núcleo-cubierta |     |                                    |     |      |      |      |     |     |     |     | Tg parte de núcleo (°C) | Tg parte de cubierta (°C) |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----|------------------------------------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-------------------------|---------------------------|
|                             |                    | Parte de núcleo (partes en peso)             |     | Parte de cubierta (partes en peso) |     |      |      |      |     |     |     |     |                         |                           |
|                             |                    |                                              |     |                                    |     |      |      |      |     |     |     |     |                         |                           |
|                             |                    |                                              |     |                                    |     |      |      |      |     |     |     |     |                         |                           |
| R-1                         | R-2                | St                                           | MMA | AN                                 | MEA | MEMA | EEMA | EEEE | PEA | GMA |     |     |                         |                           |
| A-15                        | L-15               | 30                                           | 60  |                                    |     |      | 8,5  |      |     |     | 1,5 | -85 | -37,3                   |                           |
| A-16                        | L-16               | 30                                           | 60  |                                    |     |      |      |      | 8,5 |     | 1,5 | -85 | -41,1                   |                           |
| A-17                        | L-17               | 30                                           | 60  |                                    |     |      |      | 8,5  |     |     | 1,5 | -85 | 23,5                    |                           |
| A-18                        | L-18               | 30                                           | 60  |                                    |     |      |      |      | 8,5 |     | 1,5 | -85 | -19,4                   |                           |
| A-19                        | L-19               | 30                                           | 60  |                                    |     |      |      |      |     | 8,5 | 1,5 | -85 | -11,0                   |                           |
| A-20                        | L-20               | 30                                           | 60  |                                    | 8,5 |      |      |      |     |     | 1,5 | -85 | 100,2                   |                           |

(Ejemplos 7 a 11)

- 5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 75 partes en peso de cada una de las composiciones (A-15) a (A-19) de resina epoxi (contenían cada una de ellas 30 partes en peso de polímeros de núcleo-cubierta) y 55 partes en peso del jER (marca registrada) 828EL en lugar de 120 partes en peso de la composición (A-1) de resina epoxi (que contenía 30 partes en peso de los polímeros de núcleo-cubierta) y 10 partes en peso de jER (marca registrada) 828 EL. De esta manera, se produjeron composiciones (B-15) a (B-19) adhesivas que contenían el polímero de núcleo-cubierta, respectivamente, y se produjeron piezas de ensayo de cuña simétricas. Se usaron estas piezas como Ejemplos 7 a 11.

(Ejemplo Comparativo 9)

- 10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 75 partes en peso de la composición (A-20) de resina epoxi (contenían cada una de ellas 30 partes en peso de polímeros de núcleo-cubierta) y 55 partes en peso del jER (marca registrada) 828EL en lugar de 120 partes en peso de la composición (A-1) de resina epoxi (que contenía 30 partes en peso de los polímeros de núcleo-cubierta) y 10 partes en peso de jER (marca registrada) 828 EL. De esta manera, se produjo la composición (B-20) adhesiva que contenía el polímero de núcleo-cubierta, y se produjeron piezas de ensayo de cuña simétricas. Se usaron estas piezas como Ejemplo Comparativo 9. Los Ejemplos 7 a 11 y el Ejemplo Comparativo 9 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

|                                                                                                                                                                                                  | Composición de la parte de cubierta<br><br>Los números representan la cantidad usada | Tg de parte de cubierta<br><br>(°C) | Adhesividad resistente a impacto (kN/m) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                  |                                                                                      |                                     | 23°C                                    |
| <b>Ejemplo 7</b>                                                                                                                                                                                 | MEA <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                               | -37,3                               | 28,7                                    |
| <b>Ejemplo 8</b>                                                                                                                                                                                 | MEMA <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                              | 23,5                                | 25,1                                    |
| <b>Ejemplo 9</b>                                                                                                                                                                                 | EEMA <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                              | -19,4                               | 26,3                                    |
| <b>Ejemplo 10</b>                                                                                                                                                                                | EEEE <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                              | -41,1                               | 28,2                                    |
| <b>Ejemplo 11</b>                                                                                                                                                                                | PEA <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                               | -11,0                               | 27,4                                    |
| <b>Ejemplo Comparativo 9</b>                                                                                                                                                                     | MMA <sup>8,5</sup> /GMA <sup>1,5</sup>                                               | 100,2                               | 23,8                                    |
| * El polímero de núcleo-cubierta que contiene la composición de resina epoxi incorpora un 40% en peso del polímero de núcleo-cubierta y un 60% en peso de la resina líquida epoxi de bisfenol A. |                                                                                      |                                     |                                         |

- 20 El Ejemplo 7 mostró que la adhesividad resistente a impacto a -30 °C fue de 21,1 kN/m y la viscosidad a 50 °C fue de 9200 mPa·s. El Ejemplo 8 mostró que la adhesividad resistente a impacto a -30 °C fue de 19,9 kN/m y la viscosidad a 50 °C fue de 9800 mPa·s. El Ejemplo 9 mostró que la viscosidad a 50 °C fue de 13300 mPa·s. El Ejemplo 11 mostró que la adhesividad resistente a impacto a -30 °C fue de 24,4 kN/m.

- 25 De este modo, el Ejemplo Comparativo 9 mostró menor adhesividad resistente a impacto que los Ejemplos 7 a 11. Por el contrario, los Ejemplos 7 a 11 mostraron mayor adhesividad resistente a impacto a 23 °C que el Ejemplo Comparativo 9. Según los resultados de los Ejemplos 7, 8, 11 y similares, la presente invención mostró una excelente adhesividad resistente a impacto a -30 °C en el instante particular de uso del éster de ácido acrílico con respecto a la parte de cubierta. Además, según los resultados de los Ejemplos 7 y 8, la presente invención mostró una excelente viscosidad menor, en particular en el instante de uso del éster de acrilato que contiene grupo alcoxi con respecto a la parte de cubierta.

30

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta, en la que la composición comprende 100 partes en peso de la resina epoxi (A), de 1 a 100 partes en peso de polímero de núcleo-cubierta (B) y de 1 a 80 partes en peso de un agente de curado, el polímero de núcleo-cubierta tiene un diámetro de partícula promedio expresado en volumen de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ , la parte de núcleo del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene la temperatura de transición vítrea menor de 0  $^{\circ}\text{C}$ , la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene la temperatura de transición vítrea menor de 25  $^{\circ}\text{C}$ , y la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con al menos un monómero que tiene un grupo epoxi.
2. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según la reivindicación 1, en el que la parte de núcleo del polímero de núcleo-cubierta (B) comprende un cuerpo elástico de caucho compuesto por un 50% en peso o más de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómero de dieno y monómero de éster de (met)acrilato y un 0% en peso o más y menos de un 50% en peso de otro monómero vinílico copolimerizable; cuerpo elástico de poli(caucho de siloxano); o una mezcla de los mismos, el otro monómero vinílico copolimerizable contiene uno o más monómeros seleccionados entre un compuesto vinílico aromático, un compuesto de cianuro vinílico, un derivado de ácido insaturado, un derivado de amida de (met)acrilato, un derivado de maleimida y un monómero de éter vinílico.
3. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según la reivindicación 1 o 2, en la que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) contiene un grupo alcoxi o una unidad de éster de (met)acrilato que contiene grupo ariloxi, una unidad de éster de (met)acrilato que contiene grupo epoxi, y según sea necesario, otra unidad monomérica de manera que la temperatura de transición vítrea calculada por medio de la fórmula FOX sea menor de 25  $^{\circ}\text{C}$ .
4. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de alcoxi alquilo, acrilato de metilo y acrilato de etilo, y de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico y (met)acrilato de alquil glicidilo, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.
5. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de (met)acrilato de 2-alcoxi etilo, de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico y (met)acrilato de alquil glicidilo, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.
6. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) se polimeriza con un 5 a un 99% en peso de acrilato de 2-metoxi etilo y de un 1 a un 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico y (met)acrilato de alquil glicidilo, y de un 0 a un 50% en peso de otro monómero vinílico.
7. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la parte de cubierta del polímero de núcleo-cubierta (B) tiene la temperatura de transición vítrea menor de 20  $^{\circ}\text{C}$ .
8. La composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero de núcleo-cubierta (B) comprende una capa intermedia entre la parte de núcleo y la parte de cubierta, la capa intermedia se polimeriza con un 30 a un 100% en peso de un monómero multifuncional, y de un 0 a un 70% en peso del otro monómero vinílico.
9. Un producto curado de la composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero de núcleo-cubierta (B) está dispersado en un estado de la partícula principal en el producto curado.
10. Un método de preparación de una composición de resina epoxi que contiene polímero de núcleo-cubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
  - la primera etapa de mezcla de una dispersión de medio acuoso que dispersa el polímero de núcleo-cubierta (B) en un medio acuoso con un disolvente orgánico que tiene la solubilidad en agua a 20  $^{\circ}\text{C}$  de un 5% en peso a un 40% en peso, y homogeneización de la mezcla resultante con agua en exceso para preparar un agregado suelto de polímero de núcleo-cubierta (B),
  - la segunda etapa de separación del agregado del polímero de núcleo-cubierta (B) de la fase líquida, mezcla del polímero de núcleo-cubierta recogido con un disolvente orgánico para preparar una dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico, y
  - la tercera etapa de mezcla de la dispersión que contiene el polímero de núcleo-cubierta y el disolvente orgánico con la resina epoxi para destilar el disolvente orgánico.