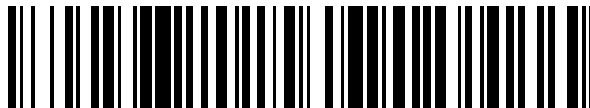


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 641**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011** **E 11711385 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2550311**

54 Título: **Nuevos agentes de curado**

30 Prioridad:

**24.03.2010 GB 201004940**

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

**11.11.2014**

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)  
Duxford  
Cambridge, Cambridgeshire CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**CAWSE, JOHN LESLIE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 520 641 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

Nuevos agentes de curado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a nuevos agentes de curado de resinas, particularmente para resinas epoxídicas y uretánicas.

Antecedentes

10 Los sistemas de resinas curables son ampliamente conocidos y tienen un amplio intervalo de usos en una variedad de campos técnicos. Estos sistemas funcionan mediante reacción entre moléculas de resinas y agentes de curado. Con la activación, por ejemplo al mezclarlos juntos o al calentarlos, los grupos funcionales en el agente de curado reaccionan con grupos funcionales en la molécula de resina para formar una red polimérica extendida, que es el proceso conocido como curado.

La resina curada resultante tiene propiedades físicas que están en gran medida o totalmente dictadas por la elección de la resina, la elección del agente de curado, y el régimen de curado empleado. Alterando una o más de estas variables, se puede obtener una amplia variedad de propiedades físicas.

15 Una propiedad física particularmente útil es para que la resina curada sea mecánicamente tenaz y sea capaz de soportar un impacto sin fractura frágil. Tales resinas son particularmente útiles cuando están implicadas en la fabricación de una estructura.

20 Sin embargo, se sabe que las resinas curadas que son tenaces tienden generalmente a tener una temperatura de transición vítrea baja, lo que las hace inadecuadas para uso en estructuras. Los métodos conocidos para incrementar la temperatura de transición vítrea implican generalmente que el material se haga más frágil, lo que nuevamente no es apropiado para uso en estructuras. Adicionalmente, los métodos conocidos para hacer tenaz a una resina frágil también reducen habitualmente la temperatura de transición vítrea.

25 Por lo tanto, parecería que los sistemas de resina curados que son tanto mecánicamente tenaces como también tienen una temperatura de transición vítrea elevada, de manera que se puedan usar en aplicaciones estructurales, no son fácilmente alcanzables con los sistemas conocidos.

El documento EP 1.698.612 describe un método para inhibir la decoloración de compuestos a base de metileno-bisanilina.

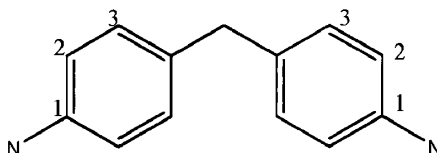
El documento 1.454936 describe composiciones de resinas epoxídicas para materiales compuestos reforzados con fibras, a un procedimiento para la producción de los materiales, y a materiales compuestos reforzados con fibras.

30 El documento EP 0.171.588 describe un agente de alargamiento de la cadena o de reticulación.

Gerzerki et al, Poly. Eng. and Sci. vol. 39, no. 1 1999, páginas 2150-2158, describen intentos para potenciar las propiedades de sistemas de resinas epoxídicas metileno-bisciclohexilaminicas.

Sumario de la invención

35 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una resina curable que comprende un compuesto que tiene la estructura



40 en la que cada carbono 2, junto con su carbono 1 o carbono 3, son miembros de un anillo cicloalifático condensado, y cuando un carbono 1 es un miembro del anillo, también lo es N, y en el que cada uno de los carbonos miembros del anillo alifático o aromático pueden ser miembros de anillos cicloalifáticos condensados adicionales, o pueden estar enlazados a un grupo seleccionado de H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado.

Se ha encontrado que los compuestos según la invención son agentes de curado excelentes, particularmente para sistemas epoxídicos y uretánicos. Se cree que la presencia de los grupos cicloalifáticos proporciona una rigidez al agente de curado, lo que se traduce en una mayor temperatura de transición vítrea en el sistema de resina curado.

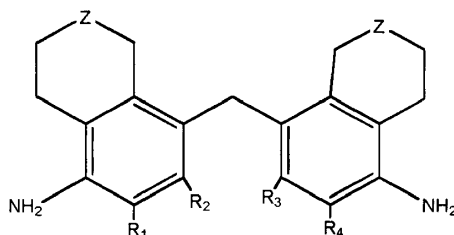
45 Sorprendentemente, este incremento en la temperatura de transición vítrea no va acompañado de un incremento en la fragilidad de los sistemas de resina curados.

5 Cualesquiera carbonos que formen parte de cualesquiera anillos cicloalifáticos condensados adicionales también pueden estar enlazados a un H o a un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado. Preferiblemente, cada uno de los carbonos miembros del anillo alifático o aromático en el compuesto están enlazados a un H o a un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado. Más preferiblemente, están enlazados a un H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> lineal o ramificado, muy preferiblemente están enlazados a un H, alquilo de C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>. De este modo, los compuestos tienen preferiblemente un peso molecular no mayor que 600, más preferiblemente no mayor que 500, lo más preferible no mayor que 400, y óptimamente no mayor que 350.

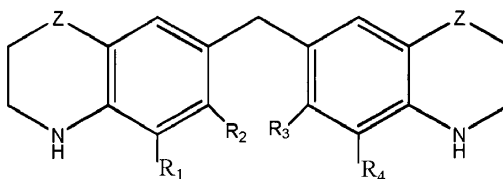
Los anillos cicloalifáticos comprenden típicamente cinco o seis carbonos, preferiblemente seis. Típicamente, cada anillo cicloalifático consiste solamente en átomos de carbono.

10 El compuesto es una amina, típicamente una diamina, estando cada N enlazado a un número apropiado de hidrógenos.

En una primera realización preferida, los compuestos son aminas aromáticas primarias del tipo:



En una segunda realización preferida, los compuestos son aminas aromáticas secundarias del tipo:



15 En estas realizaciones, Z puede ser un átomo de carbono o un enlace sencillo (es decir, los anillos cicloalifáticos pueden tener cinco o seis miembros).

Opcionalmente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> (e igualmente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>) pueden formar parte de un anillo cicloalifático adicional.

20 En otra realización, el carbono 2 puede ser un miembro de dos anillos cicloalifáticos condensados, uno con el carbono 1 y el otro con el carbono 3. También pueden ser posibles otras disposiciones.

Los agentes de curado se pueden emplear convenientemente siempre que se requiera un agente de curado aminofuncional. Por lo tanto, son particularmente adecuados como agentes de curado en sistemas epoxídicos y uretánicos.

25 Las resinas epoxídicas adecuadas pueden comprender resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, y/o tetrafuncionales.

30 Las resinas epoxídicas difuncionales adecuadas, a título de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxídicas de fenol y cresol, éteres glicidílicos de aductos de fenol-aldehído y otras resinas epoxídicas aromáticas, éteres glicidílicos de dioles alifáticos, éter diglicidílico de dietilenglicol, resinas epoxídicas aromáticas, éteres poliglicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, aminas glicidílicas aromáticas, imidinas y amidas glicidílicas heterocíclicas, resinas epoxídicas fluoradas, ésteres de glicidilo, o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxídicas difuncionales se pueden seleccionar preferiblemente de éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A, diglicidil dihidroxi naftaleno, ésteres de diglicidilo, o cualquier combinación de los mismos.

35 Las resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas pueden incluir, a título de ejemplo, aquellas basadas en novolacas epoxídicas de fenol y cresol, éteres glicidílicos de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, éteres triglicidílicos alifáticos, éteres triglicidílicos dialifáticos, éteres poliglicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, aminofenilos triglicidílicos, aminas glicidílicas aromáticas, imidinas y amidas glicidílicas heterocíclicas, resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de los mismos.

40 Las resinas epoxídicas tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (comercialmente disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company con el nombre Tetrad-X, y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals), y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilendianilina (por ejemplo MY721 de Huntsman Advanced Materials), y sus

derivados sustituidos con alquilo y sustituidos con halógenos.

5 Así como se usan para formar polímeros con compuestos epoxídicos, las moléculas de la presente invención se pueden usar para la formación de polímeros de tipo uretano o polímeros de uretano-urea. Los isocianatos adecuados para formar dichos polímeros incluyen diisocianato de difenilmetano (MDI) en una forma cristalina pura o en una forma polimérica, bruta; diisocianato de tolueno (TDI); diisocianato de isoforona (IPDI); diisocianato de xilileno; diisocianato de hexano, y otros bien conocidos en la técnica. También pueden estar presentes isocianatos dimerizados y trimerizados. También pueden estar presentes polioles para el desarrollo de segmentos blandos, por ejemplo poliéter polioles de peso molecular elevado, incluyendo polióxido de tetrametileno funcionalizado con hidroxilo, polióxido de propileno y polióxido de etileno, o poliéster polioles que incluyen dioles de policaprolactona; y compuestos hidroxílicos de peso molecular bajo, tales como glicerol, trimetilolpropano, etilenglicol, butanodiol, y similares, para el desarrollo de reticulaciones o segmentos duros. Opcionalmente pueden estar presentes otras aminas, tanto primarias como secundarias. Los elastómeros sólidos, termoplásticos, adhesivos o espumas se pueden formar dependiendo de las condiciones empleadas y la presencia de aditivos apropiados, por ejemplo catalizadores, agua u otros agentes de soplado, cargas u otros, usados normalmente en tecnología de uretano.

15 Los agentes de curado son particularmente útiles para aplicaciones estructurales. En tales aplicaciones, es ventajoso que los materiales tengan un punto de fusión moderadamente elevado, particularmente si la formulación se va a almacenar antes del curado durante cualquier período de tiempo a temperatura ambiente. De este modo, en una realización preferida, los agentes de curado tienen un punto de fusión de 80°C a 200°C.

20 Para algunas aplicaciones estructurales, se prefieren formulaciones de resinas curables líquidas, por ejemplo se puede usar un método de fabricación conocido como Moldeo de Transferencia de Resina (RTM). En tales casos, puede ser preferible que los agentes de curado sean líquidos a temperatura ambiente, o tengan puntos de fusión por debajo de 100°C.

25 Las aminas aromáticas secundarias son de particular interés. Puesto que sólo tienen dos hidrógenos amínicos reactivos, son difuncionales. Esto da como resultado una menor densidad de reticulación en la resina curada resultante, proporcionando una mayor tenacidad. Sin embargo, sorprendentemente, esto va acompañado de temperaturas de transición relativamente elevadas, adecuadas para uso en aplicaciones estructurales muy exigentes, tales como aerospacial.

30 Puesto que los materiales son útiles en aplicaciones estructurales, son particularmente adecuados como un componente de un prepreg. Un prepreg comprende una estructura de fibras preimpregnada con resina curable y agente de curado, entre otros materiales. Típicamente, se "extienden" un número de capas de tales prepreps según se desee, y el laminado resultante se cura para producir un laminado compuesto curado.

De este modo, la invención también se refiere a un prepreg que comprende fibras estructurales, resina curable y un agente de curado como se describe aquí.

35 Las fibras en las capas de fibras estructurales de la preforma pueden ser unidireccionales, en forma de tejido, o multiaxiales. La disposición de las fibras en las capas vecinas puede ser ortogonal entre sí en una disposición denominada 0/90, significando los ángulos entre capas de fibras vecinas. Por supuesto, también son posibles otras disposiciones, tales como 0/+45/-45/90, entre muchas otras disposiciones.

Las fibras pueden comprender fibras agrietadas (es decir, rotas en tramos), selectivamente discontinuas o continuas.

40 Las fibras estructurales pueden obtenerse a partir de una amplia variedad de materiales, tales como vidrio, carbono, grafito, polímeros metalizados, aramida, y sus mezclas. Se prefieren fibras de carbono.

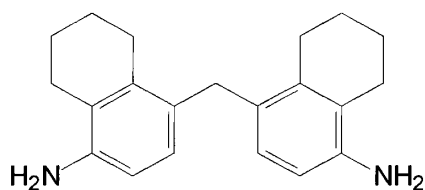
El curado se puede llevar a cabo en cualquier método adecuado conocido en la técnica, y puesto que las resinas curables son típicamente resinas termoendurecibles, esto se logra preferiblemente mediante exposición a temperaturas elevadas y opcionalmente presión elevada.

45 La resina curada resultante tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 120°C, más preferiblemente mayor que 140°C.

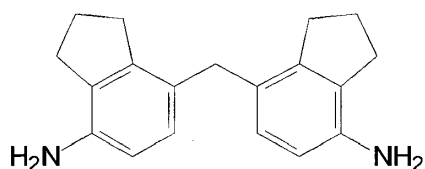
Ahora se ilustrará la invención a título de ejemplo.

### Ejemplos

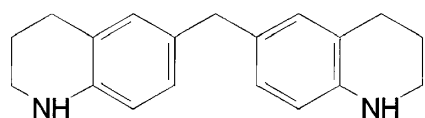
Se prefieren varios compuestos, específicamente:



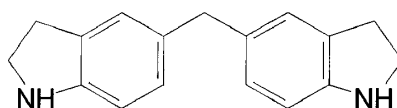
Compuesto I



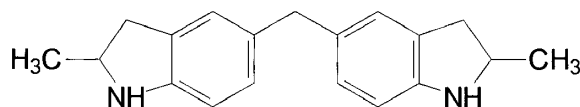
Compuesto II



Compuesto III



Compuesto IV



Compuesto V

5

10

Los compuestos se han preparado todos ellos vía la condensación catalizada por ácidos del derivado anilínico progenitor con disolución de formaldehído. A continuación se dan los detalles preparativos de estos compuestos.

#### Compuesto I

15 A 25 gramos de 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftilamina en 74 ml de un medio ácido que consiste en 29 ml de propan-2-ol, 36 ml de agua y 9 ml de ácido sulfúrico concentrado y mantenido a 60°C se añadieron 7,5 ml de disolución de formalina (35%) durante un período de 1 hora. La mezcla se calentó otras 3,5 horas, después se enfrió, se neutralizó, y el producto se trituró con agua. El sólido blando resultante se convirtió en la sal de sulfato, se lavó con acetona, se filtró, y la amina libre se regeneró con disolución de amoníaco, y el polvo rosáceo resultante se lavó con agua y se secó para producir un sólido beige, que funde entre 80 y 120°C.

#### 20 Compuesto III

25 En un matraz de 5 litros, mantenido a 60°C, se añadieron 500 gramos de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina a una mezcla de 188 ml de ácido sulfúrico concentrado, 428 ml de propan-2-ol y 793 ml de agua. Con agitación mecánica, se añadieron gota a gota 162,4 g de disolución de formalina al 35% durante 70 minutos. La reacción se continuó durante 3 horas, después se enfrió y se neutralizó con disolución de amoníaco, formando un sólido granular amarillo. El sólido se separó por filtración y se hirvió con alcohol desnaturalizado metilado (IMS), después la suspensión se enfrió y se filtró. Tras secar, se obtuvieron 416 gramos (80% de teoría) de un sólido amarillo, que funde entre 120-122°C.

RMN: DMSO d<sub>6</sub>, 400 MHz, 1,75 ppm (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,6 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,5 (s, 2H en puente de CH<sub>2</sub>), 5,37 (s, 2H, NH), 6,32 (d, 2H, 5-CH aromático), 6,65 (m, 4H, CH aromático)

30 FTIR: 3389, 2925, 2613, 1613, 1512, 1316, 807 cm<sup>-1</sup>

MS: 278 (ion molecular, 100%); 249 (15%); 146 (pérdida de tetrahydroquinolina, 72%)

Compuesto IV

5 En un matraz de 1 litro, se añadieron 100 gramos de indolina a 315 ml de una disolución madre de ácido obtenida de 194 ml de propan-2-ol, 359 ml de agua y 85 ml de ácido sulfúrico concentrado. A la disolución ligeramente turbia, a 60°C se añadieron, durante 1 hora, 36,3 gramos de formalina al 35%. La mezcla se hizo reaccionar durante otras 4 horas, se enfrió y se extrajo con acetato de etilo. Al evaporar, se obtuvo un polvo beige que se filtró y se lavó con agua y se retiró una fase líquida marrón. El producto se disolvió en un pequeño volumen de IMS, produciendo cristales blancos. Después de filtrar y secar, se obtuvo un total de 54 g de cristales blancos de la primera fracción y del licor madre. Punto de fusión 92-93°C.

10 FTIR: 3344, 2892, 2843, 1610, 1492, 1248, 816, 768, 735, 693 cm<sup>-1</sup>

MS: 250 (ion molecular, 100%); 132 (pérdida de indolina, 43%); 119 (pérdida de CH<sub>3</sub>, 23%)

Compuesto V

El método anterior se repitió usando 100 g de 2-metilindolina en lugar de la indolina, 282 ml de disolución madre de ácido y 32,48 g de formalina. Se aisló un aceite marrón que no cristalizó.

15 FTIR: 3360, 2959, 2924, 2840, 1616, 1492, 1250, 1103, 805,1 cm<sup>-1</sup>

MS: 278 (ion molecular, 66%); 146 (pérdida de metil indolina, 100%); 130 (pérdida de metilo, 18%)

Pérdida de polímeros termoendurecibles a partir de resina epoxídica

20 Cada uno de los compuestos preparados anteriormente se hizo reaccionar con resina epoxídica MY721 (disponible de Huntsman, UK) a una equivalencia estequiométrica usando un ciclo de curado estándar de 2 horas a 180°C. Las Tgs de los polímeros resultantes se midieron mediante DMA, y fueron como sigue (medidas desde el comienzo en la curva del módulo de almacenamiento):

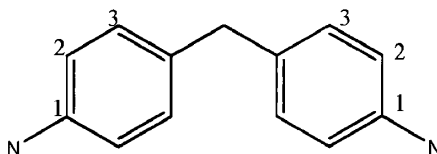
Tabla 1

Compuesto	E' Tg, °C
I	211
III	173
IV	161
V	152

Las cifras anteriores muestran que con estos nuevos compuestos se pueden obtener Tgs favorables.

REIVINDICACIONES

1. Una resina curable que comprende un compuesto que tiene la estructura



5 en la que cada carbono 2, junto con su carbono 1 o carbono 3, son miembros de un anillo cicloalifático condensado, y cuando un carbono 1 es un miembro del anillo, también lo es N, y en el que cada uno de los carbonos miembros del anillo alifático o aromático pueden ser miembros de anillos cicloalifáticos condensados adicionales, o pueden estar enlazados a un grupo seleccionado de H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado.

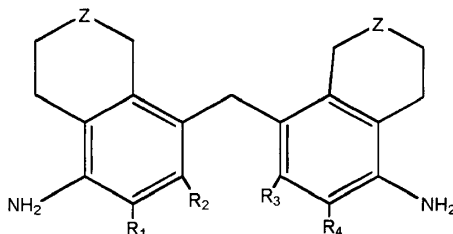
10 2. Una resina curable según la reivindicación 1, en la que cualesquiera carbonos que formen parte de cualesquiera anillos cicloalifáticos condensados adicionales también están enlazados a un H o a un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado.

3. Una resina curable según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en la que cada uno de los carbonos miembros del anillo alifático o aromático están enlazados a un H o a un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, preferiblemente a un H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> lineal o ramificado.

15 4. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto tiene un peso molecular no mayor que 600, preferiblemente no mayor que 500, más preferiblemente no mayor que 400, y lo más preferible no mayor que 350.

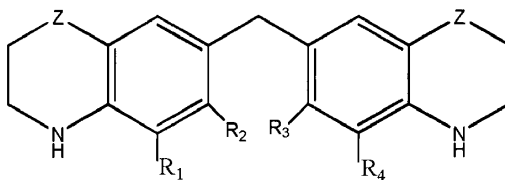
5. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los anillos cicloalifáticos comprenden cinco o seis carbonos, preferiblemente seis.

20 6. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una amina aromática primaria con la estructura:



en la que Z puede ser un átomo de carbono o un enlace sencillo, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, e igualmente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, pueden formar parte de un anillo cicloalifático adicional.

25 7. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que es una amina aromática secundaria con la estructura:



en la que Z puede ser un átomo de carbono o un enlace sencillo, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, e igualmente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, pueden formar parte de un anillo cicloalifático adicional.

30 8. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbono 2 es un miembro de dos anillos cicloalifáticos condensados, uno con el carbono 1 y el otro con el carbono 3.

9. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un punto de fusión de 80°C a 200°C.

10. Una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina es un epoxi o uretano.

35 11. Una resina curable según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende un refuerzo de fibra estructural.

12. Una resina curable según la reivindicación 11, que es un prepreg.

13. Una resina curada obtenible al exponer una resina curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores a temperatura elevada y opcionalmente presión elevada.

5 14. Una resina curada según la reivindicación 13, que tiene una temperatura de transición vítrea mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 120°C, más preferiblemente mayor que 140°C.

15. Una resina curada según la reivindicación 13 ó 14, que forma parte de un elemento estructural, particularmente una estructura aerospacial.

10 16. El uso de un compuesto como un agente de curado para proporcionar una temperatura de transición vítrea mayor que 100°C en una resina curable, y estando dicho compuesto definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.