

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 315**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08G 59/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2005 E 05761014 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1765906**

54 Título: **Agentes de curado para resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

**21.06.2004 DE 102004029922**

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

**24.11.2014**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
KLYBECKSTRASSE 200  
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**VOLLE, JÖRG y  
VOGEL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 523 315 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

Agentes de curado para resinas epoxídicas.

5 La invención se refiere a agentes de curado para resinas epoxídicas, que consisten en A) un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietilenpoliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula y a2) un monoglicidil éter, y B) un aducto de b1) una diamina o poliamina y b2) un estireno, y a composiciones curables que comprendan además un compuesto de epóxido.

10 Esta invención también proporciona el uso de estas composiciones curables para producir piezas moldeadas y estructuras de tipo lámina, y también para aplicaciones en el sector de los adhesivos y sellantes y para morteros de resina epoxídica.

15 Las composiciones curables a base de agentes de curado amínicos y resinas epoxídicas se usan ampliamente en la industria para el recubrimiento y el acabado de sustratos metálicos y minerales, como adhesivos y sellantes, como resinas de matriz, como resinas para herramientas o, de manera muy general, como resinas de colada para producir piezas moldeadas o estructuras de tipo lámina.

20 Los agentes de curado amínicos usados son, en particular, aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. Las propiedades mecánicas y físicas de las composiciones de curado o curables a base de estas aminas son suficientes para muchas aplicaciones. Sin embargo, en muchos casos prácticos estos productos tienen desventajas, tal como por ejemplo superficies pobres o gran formación de hidratos. Sin embargo, estos defectos de superficie no son sólo una alteración visual, como por ejemplo, en el caso de un material de capa de acabado. Los defectos de superficie, particularmente la formación de hidratos, puede dar como resultado una situación en la que, cuando el agente de curado debe recubrirse, tal como cuando se usa como imprimación, por ejemplo, la adhesión entre capas no es suficiente y el material de capa de acabado aplicado posteriormente sufre desprendimiento. Por este motivo se prefiere usar compuestos de amina que tienen un bajo contenido en aminas libres. En estos casos, con frecuencia se usan preaductos de tales aminas con resinas epoxídicas. Las ventajas, además de propiedades de superficie mejoradas, son una menor presión de vapor y por tanto también una toxicidad y una molestia por olores reducidas.

25 Sin embargo, dado que el contenido en aminas libres de tales compuestos es siempre muy alto, a veces se hace uso de lo que se conoce como "aductos aislados". En este caso, el exceso de aminas libres se separa por destilación. Sin embargo, la desventaja de estos compuestos es su viscosidad, que es demasiado alta. Es necesario añadir fracciones relativamente grandes de diluyentes para que los compuestos puedan procesarse a temperatura ambiente y temperaturas bajas. Eso, sin embargo, lleva a un claro empeoramiento de las propiedades mecánicas del plástico termoestable curado. La adición de diluyentes conduce adicionalmente, como resultado de emisiones, a una gran molestia por olores. En algunos casos estos disolventes son peligrosos para la salud o tóxicos. La contaminación del entorno por los disolventes que desprenden gases es enorme. El disolvente que está presente, especialmente durante la aplicación de capas gruesas, igualmente da lugar, técnicamente, a problemas; por ejemplo, en el caso de imprimaciones, la permanencia de disolvente en el recubrimiento es perjudicial y no deseada.

40 Además, en los documentos JP-A-2004018711, EP-A-1188740 y EP 137554 se dan a conocer sistemas de curado de aducto de estireno-amina para resinas epoxídicas. En el documento SU-A-976983 se dan a conocer sistemas de curado de aducto de fenil glicidil éter - dietilentriamina.

45 Por tanto, un objeto de la invención era proporcionar endurecedores para composiciones curables a base de resinas epoxídicas, que tuviesen un contenido en aminas libres comparativamente bajo, pero teniendo simultáneamente una baja viscosidad a temperatura ambiente y siendo procesable sin la adición de disolventes o diluyentes no reactivos, y que tuviesen datos de propiedades de superficie y mecánicas de los plásticos termoestables curados que estuvieran a un nivel alto.

50 Según la invención, este objeto se logra mediante los agentes de curado de la invención para resinas epoxídicas, que consisten en

55 A) el 1%-99%, preferiblemente el 10%-90%, más preferiblemente el 30%-70% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietilenpoliamina que tienen hasta seis nitrógenos en la molécula y a2) un monoglicidil éter, aislándose preferiblemente el aducto de a1) y a2) mediante la eliminación de la polietilenpoliamina en exceso, y

60 B) el 99%-1%, preferiblemente el 90%-10%, más preferiblemente el 70%-30% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar b1) una diamina o poliamina con b2) estireno.

65 Los agentes de curado de la invención tienen viscosidades comparativamente bajas y facilitan el procesamiento a temperatura ambiente, de modo que no hay necesidad de añadir plastificantes y/o disolventes perjudiciales. El contenido en aminas libres de estos aductos es bajo.

En comparación con los endurecedores comerciales un tiempo de procesamiento (vida útil) aproximadamente

comparable se combina, sorprendentemente, con la observación de una velocidad de curado mucho más rápida, en particular a temperaturas bajas (10°C). Esto no era predecible. Al contrario, para aproximadamente el mismo tiempo de procesamiento, la expectativa hubiera sido de una velocidad de curado comparable, puesto que normalmente el tiempo de procesamiento depende de la velocidad de curado.

5 Los componentes de aducto a2) usados para preparar aductos de poliamina A) incluyen glicidil éteres monofuncionales, preferiblemente aromáticos, tales como fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, glicidil éteres a base de aceite de anacardo destilado, glicidil éteres a base de monoalcoholes, óxido de estireno, etc. Se prefiere usar fenil glicidil éter y cresil glicidil éter.

10 Como compuestos de amina a1) se hace uso de polietilendipoliaminas que tienen no más de 6, preferible no más de 5, más preferiblemente de 2 a 4, átomos de nitrógeno por molécula. Se prefieren polietilendipoliaminas, tales como, por ejemplo, aminoetilpiperazina, etilendiamina, dietilentriamina o triilentetramina. De manera particularmente preferible el compuesto a1) se selecciona de etilendiamina y/o dietilentriamina.

15 Para preparar los aductos de poliamina aislados A) se añade el compuesto de epóxido a un exceso de componente de amina a de 60°C a 80°C con agitación y, tras haber tenido lugar la reacción, se separa por destilación el exceso del compuesto de amina, a presión reducida cuando sea apropiado.

20 El nivel de formación de aductos se escoge según la invención de modo que haya de 0,1 a 2,5 moles, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, de estireno por mol de compuesto de amina.

25 Las aminas b1) que pueden usarse incluyen en principio todas las aminas que tengan al menos dos átomos de hidrogeno de amina reactivos, siendo ejemplo aminas heterocíclicas tales como piperazina, N-aminoetilpiperazina; aminas cicloalifáticas tales como isoforondiamina, 1,2-(1,3; 1,4)-diaminociclohexano, aminopropilciclohexilamina, triclododecandiamina (TCD); aminas aralifáticas, tales como xililendiamina; aminas alifáticas, opcionalmente sustituidas, tales como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina; éter-aminas, tales como 1,7-diamino-4-oxaheptano, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, 1,14-diamino-4,7,10-trioxatetradecano, 1,20-diamino-4,17-dioxaicosano y, en particular, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano. También pueden usarse éter-diaminas a base de dioles, trioles y polioles propoxilados ("Jeffamine<sup>®</sup>" de Huntsman). Adicionalmente, es posible usar polialquilenpoliaminas, tales como dietilentriamina, triilentetramina, dipropilentriamina, tripropilentetramina y también aminas de alto peso molecular o aductos o condensados que contienen hidrógenos de amina libres.

35 Se prefiere el uso de xililendiamina y/o trimetilhexametilendiamina.

De manera particular preferible, el aducto B) es un aducto de xililendiamina-estireno.

40 Aductos B) de este tipo están disponibles de Mitsubishi Gas Chemicals bajo el nombre comercial Gaskamine™. Preferiblemente se usa Gaskamine 240. Éste es un aducto de xililendiamina y estireno. El equivalente de amina es de 102 y la viscosidad a 25°C es de aproximadamente 65 mPa·s.

45 La invención proporciona adicionalmente una composición curable caracterizada porque comprende un compuesto de epóxido curable, un agente de curado de la invención y opcionalmente uno o más componentes auxiliares y aditivos habituales en la tecnología de las resinas epoxídicas.

50 Los compuestos de epóxido usados también según la invención para las composiciones curables son productos habituales comercialmente que tienen en promedio más de un grupo epóxido por molécula y derivados de fenoles mono y/o polihidroxiolados y/o polinucleares, especialmente bisfenoles y también novolacas, tales como, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A y diglicidil éter de bisfenol F. Se encuentra una compilación extensa de estos compuestos de epóxido en el manual "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" de A.M. Paquin, Springer Verlag Berlin, 1958, capítulo IV, y también en Lee y Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2.

55 También pueden usarse composiciones de dos o más compuestos de epóxido.

60 Según la invención se prefieren composiciones de glicidil éteres a base de bisfenol A, bisfenol F o novolacas con lo que se denominan diluyentes reactivos, tales como, por ejemplo, monoglicidil éteres de fenoles o glicidil éteres a base de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos mono o polihidroxiolados. Ejemplos de tales diluyentes reactivos incluyen fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, p-terc-butil fenil glicidil éter, butil glicidil éter, glicidil éter de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, butanodiglicidil éter, hexanodiglicidil éter, ciclohexanodimetil diglicidil éter o glicidil éteres a base de polietilenglicoles o polipropilenglicoles. Si es necesario, la viscosidad de las resinas epoxídicas puede reducirse adicionalmente añadiendo estos diluyentes reactivos.

65 La razón de mezclado de agente de curado de la invención con respecto a resina epoxídica se escoge preferiblemente de manera equivalente; es decir, se usa un equivalente de epóxido por cada equivalente de amina. Sin embargo, dependiendo del uso pretendido y de las propiedades finales deseadas del plástico termoestable

curado, es posible emplear una cantidad superestequiométrica o subestequiométrica del componente endurecedor.

Esta invención proporciona en un ejemplo el uso de las composiciones curables para producir piezas moldeadas y estructuras de tipo lámina, y también aplicaciones en el sector de los adhesivos y sellantes y para morteros de resina epoxídica.

La invención proporciona además los productos curados que pueden obtenerse curando una composición de este tipo. Las resinas epoxídicas también usadas pueden curarse en caliente o en frío (temperatura ambiente) con los agentes de curado de la invención.

Las resinas epoxídicas pueden curarse en presencia de adyuvantes adicionales, tales como componentes auxiliares y aditivos que son habituales en la tecnología de las resinas epoxídicas. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen grava arenas, silicatos, grafito, dióxido de silicio, talco, mica, etcétera, en las distribuciones de tamaño de partícula que son habituales en esta área. Además, es posible usar pigmentos, colorantes, estabilizadores, agentes controladores de flujo, agentes plastificantes, resinas diluyentes no reactivas, plastificantes y aceleradores.

Las composiciones curables pueden comprender además los agentes de curado que son habituales en la tecnología de las resinas epoxídicas, especialmente agentes de curado amínicos, como coendurecedores.

Las composiciones de la invención pueden usarse de manera muy general como resinas de colada para producir productos curados, y pueden usarse en la formulación que sea apropiada para el uso final particular, por ejemplo, como adhesivos, como resinas de matriz, como resinas para herramientas o como materiales de recubrimiento.

**Ejemplos:**

Se determinaron los valores de viscosidad notificados en cada caso a 25°C usando un viscosímetro rotacional Haake VT 550 según las especificaciones del fabricante.

Ejemplo 1: Preparación de un aducto aislado A)

Se cargan 309 g de dietilentriamina (3 mol) en un recipiente de reacción. Tras calentar esta carga inicial hasta aproximadamente 60°C, se añaden 185 g de cresil glicidil éter (1 equivalente de epóxido) a lo largo del transcurso de aproximadamente 60 minutos. La temperatura aumenta hasta 90°C. Posteriormente, se calienta el producto de reacción hasta 260°C y se separa el exceso de amina a presión reducida (< 1 mbar). Destilado: 206 g (2 mol de DETA). Viscosidad: 8500 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 72.

Ejemplo 2: Formulación de endurecedor que comprende A) y B)

Se homogeneizan 500 g del aducto del ejemplo 1 y 500 g del aducto de xililendiamina-estireno Gaskamine 240 a de 60°C a 70°C.

Viscosidad: 600 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 85.

Ejemplo 3: Formulación de endurecedor que comprende A) y B)

Se homogeneizan 350 g del aducto del ejemplo 1 y 650 g del aducto de xililendiamina-estireno Gaskamine 240 a de 60°C a 70°C.

Viscosidad: 350 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 89.

Ejemplos de uso: velocidad de curado y tiempo de procesamiento (vida útil)

Dureza Shore D a 10°C con la resina epoxídica Araldite GY 783 <sup>1)</sup>

Endurecedor	MR <sup>2)</sup>	Shore D tras horas a 10°C 24 h / 48 h / 72 h	Tiempo de gelificación
Ejemplo 2	45	71 / 76 / 80	52 min
Ejemplo 3	47	50 / 73 / 79	82 min
Aradur 46 <sup>3)</sup>	50	15 / 62 / 72	42 min
Aradur 3278 <sup>4)</sup>	50	n.m. / 35 / 66	80 min

<sup>1)</sup> Araldite GY 783 es una mezcla de resinas de bisfenol A/bisfenol F modificada con glicidil éter C12/C14 y que tiene una viscosidad de aproximadamente 1000 mPa·s (23°C) y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 190;

<sup>2)</sup> MR = Razón de mezclado = gramos de endurecedor por 100 gramos de

Araldite GY 783;

<sup>3)</sup> Aducto de poliamina plastificado. Endurecedor convencional para recubrimientos de capas y revestimientos de suelos (de Huntsman);

<sup>4)</sup> Endurecedor de poliaminoamida sin plastificante y sin disolvente (de Huntsman);

<sup>5)</sup> n.m. = no medible

Discusión de los resultados:

5 Las velocidades de curado de las composiciones curables de la invención son muy altas a 10°C, mientras que los tiempos de procesamiento son comparativamente largos. En comparación directa entre los ejemplos inventivos y el ejemplo comparativo representado por Aradur 46, de hecho, resulta evidente un curado mucho más rápido con una vida útil mucho más larga. La comparación del ejemplo 3 con Aradur 3278 muestra un curado inicial mucho más rápido para una vida útil comparable. Un rendimiento de curado de este tipo es deseable en la práctica, puesto que por un lado el procesador tiene tiempo suficiente para aplicar la mezcla curable mientras que por otro lado, en el sector de los recubrimientos, por ejemplo, puede accederse a o trabajarse sobre el recubrimiento muy rápidamente. Este resultado no podría haberse predicho. En su lugar, la expectativa habría sido que un tiempo de procesamiento relativamente largo iría acompañado de una velocidad de curado más lenta.

10 Además de la extraordinaria velocidad de curado junto con una vida útil comparativamente larga, fue posible observar un muy buen nivel en términos de calidad de superficie.

15 En este contexto puede mencionarse en particular la resistencia a la texturización/formación de hidratos, puesto que estas características, además de la compatibilidad con la humedad necesaria, también desempeñan un papel importante con respecto a la adhesión entre capas.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Agente de curado para resinas epoxídicas, que consiste en
  - 5 A) el 1% - 99% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietilenpoliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula con a2) un monoglicidil éter, y en el que el aducto de a1) y a2) se aísla mediante la eliminación del exceso de polietilenpoliamina
  - 10 B) el 99% - 1% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar b1) una diamina o poliamina con b2) un estireno.
2. Agente de curado según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto a1) se selecciona de etilendiamina y/o dietilentriamina.
- 15 3. Agente de curado según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto a2) es un monoglicidil éter aromático.
4. Agente de curado según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto a2) es fenil glicidil éter o cresil glicidil éter.
- 20 5. Agente de curado según la reivindicación 1, caracterizado porque para la formación del aducto B) hay de 0,1 a 2,5 equivalentes de componente b2) por mol de componente b1).
- 25 6. Agente de curado según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de amina b1) es xililendiamina.
7. Composición curable, caracterizada porque comprende un compuesto de epóxido curable, un agente de curado según la reivindicación 1) y, opcionalmente, compuestos de amina y/o componentes auxiliares y aditivos que son habituales en la tecnología de las resinas epoxídicas.
- 30 8. Composición curable según la reivindicación 7, caracterizada porque la resina epoxídica es un glicidil éter de bisfenol o una epoxi-novolaca y se diluye con un diluyente reactivo.
- 35 9. Uso de una composición curable según la reivindicación 7 como adhesivo, resina de matriz, resina para herramientas o material de recubrimiento.
10. Producto curado que puede obtenerse curando una composición según la reivindicación 7.