

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 451**

51 Int. Cl.:

C08G 59/66 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11788249 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2652002**

54 Título: **Composiciones curables**

30 Prioridad:

17.12.2010 US 201061424096 P

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

26.11.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

MARKS, MAURICE, J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 451 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

Composiciones curables

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones curables y productos curados hechos a partir de estas. Más específicamente, esta invención se refiere a composiciones curables que utilizan un dióxido de divinilareno como dióxido de divinilbenceno y un agente de curación politol, en la que tales composiciones curables se curan en una proporción razonable, y los productos curados preparados a partir de las composiciones curables tienen una buena resistencia a los disolventes y buenas propiedades de dureza superficial. Las composiciones de la presente
10 invención pueden ser útiles, por ejemplo, para fabricar coladas, materiales compuestos, revestimientos y adhesivos.

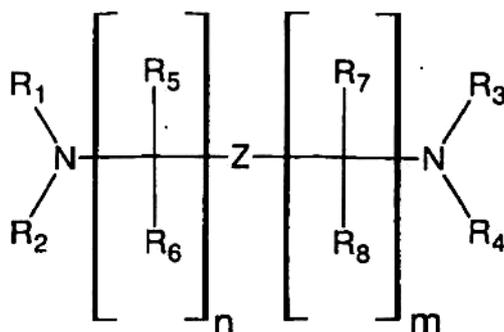
Descripción de los antecedentes y técnica relacionada

- Los dióxidos de divinilareno son conocidos por ser curados con una variedad de agentes de curación. Por ejemplo, la curación de mezclas que comprenden dióxidos de divinilareno y politolos se enseña en la patente de EE.UU. No. 2 927 580. Tal como se describe en el capítulo 15.5 de "Epoxy Resins" por Ha Q. Pham y Maurice J. Marks en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, la curación de resinas epoxi con politolos requiere un catalizador de amina terciaria. Sin embargo, se ha encontrado que los catalizadores de amina terciaria mostrados en la patente de EE.UU. 2 927 580 no son eficaces en las formulaciones de dióxido de divinilareno.

- Por lo tanto, sería deseable preparar una composición curable que comprenda un dióxido de divinilareno, un politol, y un catalizador que cure bajo condiciones ambientales (p.ej. a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 1 bar) en aproximadamente 24 horas de formular la composición y aplicar la composición sobre varios sustratos.

Compendio de la invención

- La presente invención resuelve los problemas de la técnica anterior al proporcionar una composición curable como una composición curable de resina epoxi que comprende (a) al menos un dióxido de divinilareno, (b) al menos un compuesto politol, y (c) al menos un catalizador elegido entre los catalizadores que contienen un fragmento que
25 corresponde a la Fórmula I siguiente:



Fórmula I

- 30 donde Z en la anterior estructura puede elegirse entre O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ puede elegirse entre un alquilo o un cicloalquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ puede elegirse entre H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde el alquilo o cicloalquilo tienen cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; cualquier R₁ - R₈ puede estar unido para formar uno o más anillos; cualquier R₁ - R₈ puede contener grupos funcionales tolerantes con aminas terciarias como un arilo, un alqueno, o un alquino teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un éter, un tioéter, una cetona, un éster, un hidroxilo, un ciano, un imino, o un nitro; n puede ser un número entero de 2 a 20; m puede ser un número entero de 0 a 18; y m + n puede ser un número entero menor o igual a (≤) aproximadamente 20. La porción restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I puede ser cualquier radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y opcionalmente conteniendo uno cualquiera o más de los grupos funcionales anteriores tolerantes con las aminas terciarias.

- 40 La composición de esta invención cura ventajosamente bajo "condiciones ambientales" (definido en este texto posteriormente) dentro de un periodo de tiempo predeterminado para dar un artículo curado resistente a los disolventes no pegajoso que tiene una buena dureza superficial.

Una realización de la presente invención está dirigida a una composición curable que contiene (a) al menos un dióxido de divinilareno, (b) al menos un agente de curación politol, y (c) al menos un catalizador elegido entre los compuestos catalizadores que contienen un fragmento que corresponde a la Fórmula I anterior tal que la composición curable resultante cura bajo condiciones ambientes en un tiempo predeterminado tal como por ejemplo en aproximadamente 48 horas para proporcionar materiales que tienen propiedades útiles. Las composiciones curables de la presente invención pueden ser útiles, por ejemplo, como artículos con forma, revestimientos, materiales compuestos, y adhesivos.

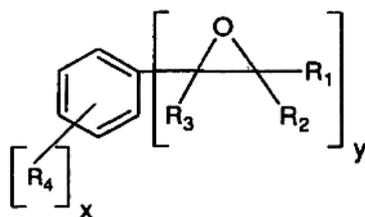
En una realización preferida de la presente invención, a dióxido de divinilareno como por ejemplo dióxido de divinilbenceno (DVBDO por sus siglas en inglés) puede usarse con un agente de curación politol tal como por ejemplo un polimercaptano o un polisulfuro.

Descripción detallada de la invención

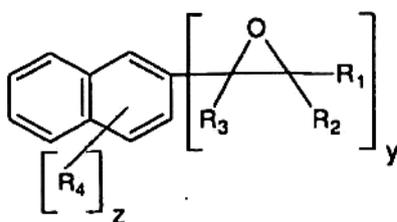
Un amplio aspecto de la presente invención incluye una composición de resina curable que comprende (a) al menos un dióxido de divinilareno ; (b) al menos un agente de curación politol ; y (c) al menos un catalizador elegido entre los compuestos catalizadores que contienen un fragmento que corresponde a la Fórmula I anterior; donde la composición curable resultante es capaz curar en condiciones ambientes para proporcionar un producto curado en un tiempo predeterminado por ejemplo en aproximadamente 48 horas.

El dióxido de divinilareno, componente (a), útil en la presente invención, puede comprender, por ejemplo, cualquier núcleo areno sustituido o no sustituido que contenga uno o más grupos vinilo en cualquier posición de anillo. Por ejemplo, la porción areno del dióxido de divinilareno puede consistir en benceno, bencenos sustituidos, bencenos de anillos anulados (sustituidos) o bencenos (sustituidos) enlazados homológamente, o sus mezclas. La porción divinilbenceno del dióxido de divinilareno puede ser isómeros *orto*, *meta*, o *para*, o cualquiera de sus mezclas. Los sustituyentes adicionales pueden consistir en grupos resistentes al H₂O₂ que incluyen por ejemplo un alquilo saturado o un arilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un halógeno, un nitro, un isocianato, o un grupo RO- donde R puede ser un alquilo saturado o un arilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los bencenos de anillos anulados pueden consistir en naftaleno, tetrahidronaftaleno, y similares. Los bencenos (sustituidos) enlazados homológamente pueden consistir en bifenilo, difeniléter y similares.

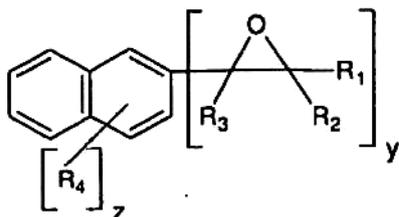
El dióxido de divinilareno usado para preparar la composición de la presente invención, se puede ilustrar mediante estructuras químicas generales I-IV como sigue:



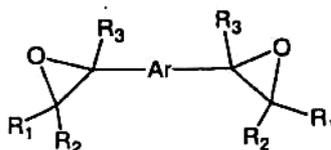
Estructura I



Estructura II



Estructura III



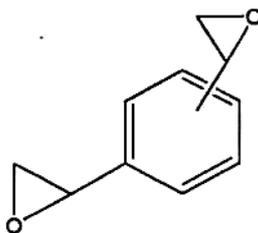
Estructura IV

5 En las estructuras anteriores I, II, III, y IV del dióxido de divinilareno comonomero de la presente invención, cada R₁, R₂, R₃ y R₄ individualmente pueden ser hidrógeno; un alquilo, un cicloalquilo, un arilo o un grupo aralquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un grupo resistente al H₂O₂ que incluye por ejemplo un halógeno, un nitro, un isocianato, o un grupo RO-, donde R puede ser un alquilo, un arilo o un aralquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; x puede ser un número entero de 0 a 4; y puede ser un número entero mayor o igual a 2; x+y puede ser un número entero menor o igual a 6; z puede ser un número entero de 0 a 6; y z+y puede ser un número entero menor o igual a 8; y Ar puede ser un fragmento areno que incluye, por ejemplo, un grupo 1,3-fenileno. Además, R₄ puede ser un grupo(s) reactivo(s) que incluye por ejemplo un epóxido, un isocianato, o cualquier otro grupo reactivo; y Z puede ser un número entero de 0 a 6 dependiendo de la estructura de sustitución.

15 En una realización, el dióxido de divinilareno usado en la presente invención puede ser por ejemplo un dióxido de divinilareno producido, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente de EE.UU. Provisional No. 61/141457, registrada el 30 de Diciembre de 2008, titulada "Process for Preparing Divinylarene Dioxides", por Marks et al., incorporada en este texto como referencia. Los compuestos dióxido de divinilareno útiles en la presente invención también se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU.No. 2 924 580, incorporada en este texto como referencia.

En otra realización, el dióxido de divinilareno útil en la presente invención puede comprender, por ejemplo, dióxido de divinilbenceno, dióxido de divinilnaftaleno, dióxido de divinilbifenilo, dióxido de divinildifeniléter, o sus mezclas.

25 En una realización preferida de la presente invención, el dióxido de divinilareno usado en la formulación de la resina epoxi puede ser por ejemplo dióxido de divinilbenceno (DVBDO). Por ejemplo, el dióxido de divinilbenceno, como componente (a), útil en la presente invención puede incluir un dióxido de divinilbenceno como queda ilustrado por la fórmula química siguiente de la Estructura V:

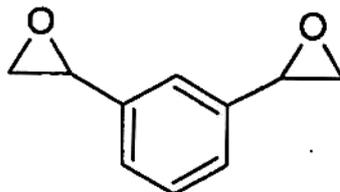


Estructura V

30 La fórmula química del compuesto DVBDO anterior puede ser como sigue: C₁₀H₁₀O₂; el peso molecular del DVBDO es aproximadamente 162,2; y el análisis elemental del DVBDO es aproximadamente: C, 74,06; H, 6,21; y O, 19,73 con un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 81 g/mol.

Los dióxidos de divinilareno, particularmente aquellos derivados de divinilbenceno, tales como, por ejemplo, DVBDO, son clases de diepóxidos que tienen una viscosidad en estado líquido relativamente baja pero una mayor rigidez y densidad de reticulación que las resinas epoxi convencionales.

5 La Estructura VI, a continuación, ilustra una realización de una estructura química preferida del DVBDO útil en la presente invención:



Estructura VI

La Estructura VII, a continuación, ilustra otra realización de una estructura química preferida del DVBDO útil en la presente invención:



Estructura VII

10 Cuando el DVBDO se prepara mediante los procedimientos conocidos en la técnica, puede ser posible obtener uno de los tres posibles isómeros: *orto*, *meta*, y *para*. Por consiguiente, la presente invención incluye un DVBDO ilustrado mediante cualquiera de las estructuras anteriores de manera individual o como una de sus mezclas. Las estructuras VI y VII anteriores, muestran el isómero *meta* (1,3-DVBDO) y el isómero *para* de DVBDO, respectivamente. El isómero *orto* es raro; y usualmente el DVBDO se produce mayormente de manera general en un intervalo de relación de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9 de isómero *meta* (Estructura VI) frente al isómero *para* (Estructura VII). La presente invención incluye preferiblemente como una realización, un intervalo de relación de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:6 de la Estructura VI frente a la Estructura VII, y en otras realizaciones la relación de la Estructura VI frente a la Estructura VII puede ser de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4 ó de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.

25 En otra realización de la presente invención, el dióxido de divinilareno puede contener cantidades [como por ejemplo menos de aproximadamente 20 por ciento en peso (%)] de arenos sustituidos. La cantidad y estructura de los arenos sustituidos dependen del procedimiento usado en la preparación del precursor del divinilareno en el dióxido de divinilareno. Por ejemplo, el divinilbenceno preparado por la dehidrogenación del dietilbenceno (DEB) puede contener cantidades de etilvinilbenceno (EVB) y DEB. En cuanto a la reacción con peróxido de hidrógeno, el EVB produce monóxido de etilvinilbenceno mientras el DEB se mantiene sin cambios. La presencia de estos compuestos puede aumentar el peso equivalente de epóxido del dióxido de divinilareno a un valor mayor que el del compuesto puro pero puede utilizarse en niveles de 0 a 99 por ciento (%) de la porción de resina epóxi.

30 En una realización, el dióxido de divinilareno útil en la presente invención comprende, por ejemplo, DVBDO, una resina epoxi líquida de baja viscosidad. La viscosidad del dióxido de divinilareno usado en el procedimiento de la presente invención está en intervalos de manera general de aproximadamente 0,001 Pa s a aproximadamente 0,1 Pa s en una realización, de aproximadamente 0,01 Pa s a aproximadamente 0,05 Pa s en otra realización, y de aproximadamente 0,01 Pa s a aproximadamente 0,025 Pa s en otra realización, a 25 °C.

35 La concentración de óxido de divinilareno usada en la presente invención como la porción de resina epoxi de la formulación puede estar en el intervalo de manera general de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 100 % en peso en una realización, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 99 % en peso en otra realización, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 98 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 5 % en peso de aproximadamente 95 % en peso en todavía otra realización, dependiendo de las fracciones de los otros ingredientes de la formulación.

40 El dióxido de divinilareno usado en la presente invención puede usarse como el componente único de la resina epoxi en la composición curable de la presente invención; o el dióxido de divinilareno puede usarse en combinación con

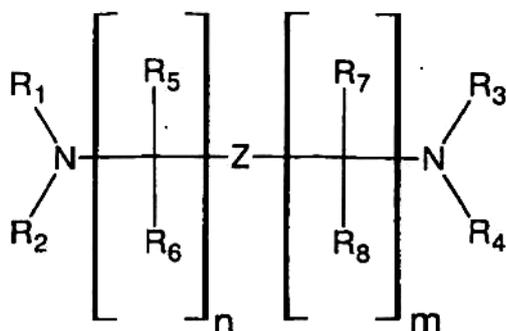
5 otras resinas epoxi conocidas en la técnica como resinas epoxi descritas en Lee, H. y Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1967, Capítulo 2, páginas 2-1 a 2-27, incorporados en este texto como referencia. Las resinas epoxi particularmente adecuadas diferentes del dióxido de divinilareno pueden incluir por ejemplo resinas epoxi basadas en productos de reacción de alcoholes polifuncionales, fenoles, ácidos
 10 carboxílicos cicloalifáticos, aminas aromáticas, o aminofenoles con epiclorhidrina. Unas pocas realizaciones no limitantes incluyen, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de resorcinol, y triglicidil éteres de para-aminofenoles. Otras resinas epoxi adecuadas conocidas en la técnica incluyen por ejemplo productos de reacción de epiclorhidrina con o-cresol y, respectivamente, fenol novolacs. También es posible usar una mezcla de dos o más resinas epoxi con el dióxido de divinilareno. Las otras resinas epoxi pueden elegirse
 15 también entre los productos disponibles comercialmente como por ejemplo, resinas epoxi D.E.R. 331®, D.E.R.332, D.E.R. 334, D.E.R. 580, D.E.N. 431, D.E.N. 438, D.E.R. 736, o D.E.R. 732 disponibles en The Dow Chemical Company.

La concentración total de resina epoxi en la formulación de la presente invención puede estar en el intervalo de
 20 aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 99 % en peso en una realización, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 98 % en peso en otra realización, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso en todavía otra realización, dependiendo de las fracciones de los otros ingredientes de la formulación.

En el alcance más amplio de la presente invención, cualquier compuesto politiol que contenga al menos un resto tiol (-SH) puede usarse en la composición curable de la presente invención. Por ejemplo, en una realización del
 25 compuesto politiol, componente (b), útil en la presente invención puede comprender, por ejemplo cualquier compuesto orgánico que contenga dos o más grupos tiol (-SH). En una realización, el compuesto politiol, componente (b), útil en la presente invención puede comprender, por ejemplo cualquier grupo alquilo o aromático sustituido o no sustituido teniendo cada uno de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, conteniendo dos o más restos tiol (-SH). Ejemplos de politioles útiles en la presente invención incluyen polimercaptanos como Capcure 3-800,40 SEC HV, y LOF disponibles comercialmente en BASF, Inc.; polisulfuros como Thiokol LP-2, LP-3, LP-12, LP-31, LP-32, LP-33, LP-977, y LP-980 disponibles comercialmente en Toray Fine Chemicals Co., Ltd.; Thiocure PETMP, TMPMP, GDMP, y TMPMA disponibles comercialmente en Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG; Polymercaptan 358,407, y 805C disponibles comercialmente en Chevron Phillips Chemical Co. LLP; y sus mezclas.

En general, la concentración del compuesto politiol usado en la presente invención como componente (b) de la
 30 composición curable puede estar en un intervalo generalmente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 99 % en peso en una realización, de aproximadamente 2 % en peso de aproximadamente 98 % en peso en otra realización, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso en todavía otra realización.

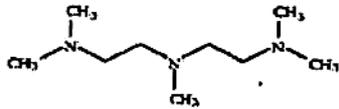
En el alcance más amplio de la presente invención, el catalizador de la presente invención puede comprender
 35 cualquier compuesto amina que contenga al menos dos átomos de nitrógeno separados por dos o más átomos de carbono sustituidos o no sustituidos. Por ejemplo, el catalizador útil en la presente invención puede incluir cualquier compuesto que contenga un fragmento representado por la siguiente Fórmula química I:



Fórmula I

40 donde Z, R₁ - R₈, n, m, y m + n son tal como se han definido anteriormente. La porción que se mantiene del catalizador que contiene el fragmento anterior de la Fórmula I puede ser cualquier radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y opcionalmente puede contener cualquiera de los grupos funcionales definidos anteriormente tolerantes con aminas terciarias.

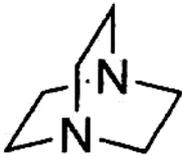
Los catalizadores adecuados útiles en la presente invención pueden incluir por ejemplo uno o más catalizadores
 45 siguientes:



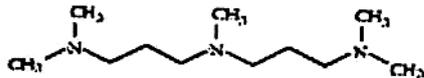
Pentametildietilentriamina (p.ej. JEFFCAT PMDETA);



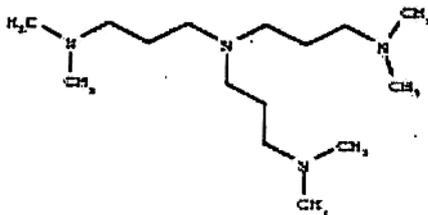
1-Metil-4-(dimetilaminoetil)piperazina
(p.ej. JEFFCAT TAP);



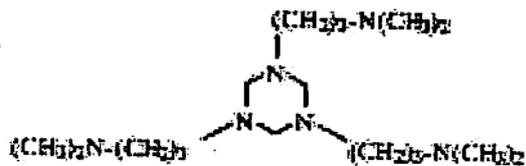
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]ocatno (DABCO);



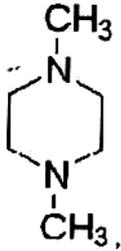
N,N,N',N'',N'''-Pentametildipropilentriamina (p.ej. JEFFCAT ZR-40);



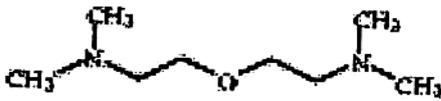
N,N,N-Tris-(3-dimetilaminopropil)amina (p.ej. JEFFCAT Z-80);



1,3,5-Tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina (p.ej. JEFFCAT TR-90);

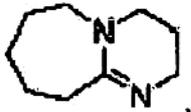


1,4-Dimetilpiperazina (p.ej. JEFFCAT DMP);

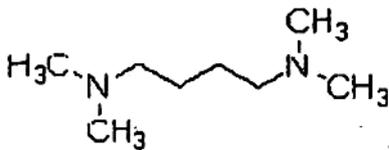


Bis-(2-dimetilaminoetil)éter (p.ej. JEFFCAT ZF-20);

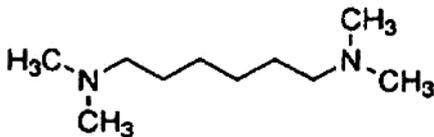
-10-



1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno



N,N,N',N'-Tetrametil-1,4-butanodiamina (TMBD);



N,N,N',N'-Tetrametil-1,6-hexanodiamina

y sus mezclas.

- 5 El catalizador usado en la presente invención puede usarse por ejemplo como un componente único o en combinación con otros catalizadores conocidos en la técnica. La concentración total de catalizador en la formulación de la presente invención puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 20 % en peso en una realización, de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso en otra realización, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 2 % en peso de aproximadamente 10 % en peso en todavía otra realización, dependiendo de las fracciones de los otros ingredientes de la formulación.

Se pueden usar otros componentes opcionales en la composición curable de la presente invención que incluye por ejemplo agentes de curación (usados como agentes de co-curación) otros que los compuestos tiol como aminas que contienen hidrógenos activos; otras resinas termoendurecibles como resinas epoxi descritas en el Handbook of Epoxy Resins anteriormente mencionado de Lee et al.; cargas como arcilla, talco, sílice, o carbonato de calcio;

disolventes como éteres o alcoholes; agentes de endurecimiento como elastómeros o copolímeros bloque líquidos; pigmentos como negro de carbono u óxido de hierro; tensioactivos como siliconas; fibras como fibras de vidrio o fibra de carbono; y mezclas de dos o más de los componentes opcionales anteriores.

5 En general, la concentración de cualquiera de los compuestos opcionales usados en la composición de la presente invención puede estar en un intervalo generalmente de 0 % en peso a aproximadamente 90 % en peso en una realización, de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 80 % en peso en otra realización, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 65 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso en todavía otra realización.

10 La preparación de la composición de resina curable de la presente invención se lleva a cabo por ejemplo al mezclar en un recipiente los componentes de la presente invención incluido un dióxido de divinilareno, un agente de curación politol, un catalizador, y cualquier otro componente opcional como uno o más de los aditivos mencionados anteriormente y/o un disolvente; y luego permitir que los componentes se formen en una composición de resina curable. El orden de mezcla no es crítico, es decir, los componentes de la formulación o composición de la presente invención pueden mezclarse en cualquier orden para proporcionar la composición termoendurecible o curable de la
15 presente invención. Cualquiera de los diferentes aditivos de la formulación mencionados anteriormente, por ejemplo cargas, pueden añadirse también a la composición durante la mezcla o antes de la mezcla para formar la composición. En algunos casos es preferible disolver el catalizador, bien en el componente de resina epoxi o en el componente politol antes de combinarlos con los otros componentes de la formulación. Mediante esta aproximación se pueden preparar soluciones de catalizadores bien en el componente resina epoxi o politol usando temperaturas elevadas sin preocuparse de la reacción prematura de la formulación.
20

Los componentes para preparar la composición curable se mezclan típicamente y se dispersan homogéneamente a una temperatura que permite la preparación de una composición de resina eficaz que tiene una viscosidad para la aplicación deseada. En una realización, la temperatura durante la mezcla de los componentes puede ser generalmente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C y de aproximadamente 20 °C a
25 aproximadamente 50 °C en otra realización. En una realización preferida, el dióxido de divinilareno, el compuesto politol, el catalizador, y componentes opcionales pueden mezclarse a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C. A temperaturas inferiores a los intervalos mencionados anteriormente, la viscosidad de la formulación puede ser excesiva, mientras que a temperaturas por encima de los intervalos mencionados anteriormente, la formulación puede reaccionar prematuramente.

30 La composición de resina curable de la presente invención descrita anteriormente, ha mejorado proporciones de curación comparado con las composiciones conocidas en la técnica. Por ejemplo, la proporción de curación de las composiciones de la presente invención proporciona materiales curados resistentes a los disolventes, no líquidos, libres de pegajosidad, en un periodo de tiempo predeterminado como por ejemplo en aproximadamente 48 horas en una realización, en aproximadamente 24 horas en otra realización, y en aproximadamente 18 horas en otra
35 realización; donde el periodo de tiempo predeterminado es el tiempo para preparar la formulación, aplicar la formulación a un sustrato, y exponer la formulación a condiciones ambientales.

El dióxido de divinilareno como DVBDO, componente (a) de la presente invención, puede usarse como resina epoxi única para formar la matriz de la resina en la formulación final; o la resina de dióxido de divinilareno puede usarse en combinación con otra resina termoendurecible como una resina epoxi convencional adicional como uno de los
40 componentes en la formulación final.

Una de las ventajas de la composición curable de la presente invención incluye la habilidad de curar la composición en condiciones ambientales. Por "condiciones ambientales" tal como se usa en este texto con referencia a una composición de la presente invención, se entiende que la composición puede curarse a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C y a una presión de aproximadamente 1 bar. En una realización preferida, la composición puede curarse a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).
45

En una realización, la composición de resina curable puede curarse a una temperatura predeterminada y por un periodo de tiempo predeterminado suficiente para curar parcialmente o completamente la composición. Por ejemplo, la temperatura de curación de la formulación puede ser generalmente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C en una realización; de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C en otra realización; y de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C en otra realización; y el tiempo de curación puede elegirse entre aproximadamente 0,01 hora a aproximadamente 48 horas en una realización, entre aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas en otra realización, y entre aproximadamente 1 hora a aproximadamente 18 horas en otra realización. Por debajo de un periodo de tiempo de aproximadamente 0,01 hora, el tiempo puede ser demasiado corto para asegurar una reacción suficiente bajo condiciones de procedimiento convencional; y por encima de
50 aproximadamente 48 horas, el tiempo puede ser demasiado largo para ser práctico o económico.
55

El procedimiento de curación de la presente invención puede ser un lote o un proceso continuo. El reactor usado en el proceso puede ser cualquier reactor y equipo auxiliar bien conocido por el experto en la técnica.

5 El procedimiento para producir un producto termoendurecible a partir de la composición curable de la presente invención puede incluir por ejemplo fundición por gravedad, fundición en vacío, gelificación a presión automática (APG por sus siglas en inglés), gelificación a presión de vacío (VPG por sus siglas en inglés), infusión, devanado de filamento, laminación inyección, moldeo por transferencia, preimpregnación, inmersión, revestimiento, pulverización, cepillado, y similares.

10 La composición resultante curada en cuanto a la curación de la composición curable muestra unas propiedades excelentes, como una resistencia a disolventes orgánicos y dureza superficial. Las propiedades de las composiciones curadas de la presente invención pueden depender de la naturaleza de los componentes de la formulación curable. En una realización preferida, las composiciones curadas de la presente invención no muestran daños después de aproximadamente 100 frotos dobles con un bastoncillo de algodón impregnado en metiletilcetona. También, en una realización preferida, las composiciones curadas de la presente invención exhiben un valor de dureza Shore A de aproximadamente 5 a aproximadamente 100, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 en otra realización, y de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 en otra realización.

15 La composición curable de la presente invención puede usarse en aplicaciones donde las resinas epoxi convencionales se usan en el campo de los revestimientos, películas, adhesivos, encapsulaciones, coladas, materiales compuestos, laminados, electrónicos, laminados eléctricos, aislamiento, ingeniería civil y construcción; y similares. En una realización, por ejemplo, la composición curada de la presente invención puede ser útil para revestimientos y adhesivos curados al aire.

Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustran con más detalle la presente invención, pero no se considerará que limitan su alcance.

En los ejemplos siguientes, se usan varios términos y designaciones como:

"DVBDO" quiere decir dióxido de divinilbenceno; El DVBDO usado en los ejemplos es un dióxido de divinilbenceno que tiene un peso equivalente de epóxido de 81 g/eq.

25 El Polymercaptan 358 es un aceite de soja mercaptanizado (MSO) que tiene un peso equivalente de tiol de 354 g/eq.

Los productos Jeffcat[™] son catalizadores de aminas que están disponibles comercialmente en Huntsman Performance Products; y Jeffcat[™] es un marca de Huntsman.

En los siguientes ejemplos, se usan equipo y métodos analíticos estándar como por ejemplo:

30 La dureza Shore A se determinó usando la norma ASTM D2240 con un durómetro Shore A de Shore-Instron, Inc.

"Libre de pegajosidad" significa que la formulación curada no es pegajosa según se determina por la ausencia de pegado o retirada de material de la superficie de la formulación curada mediante presión manual con un palo de madera.

Ejemplos 1-11: Catalizadores de Curación Ambiente para DVBDO y Polymercaptan 358

35 A un vial de 20 mL se añadieron 1,0 g de DVBDO, 4,0 g de Polymercaptan 358 (relación equivalente epóxido/tiol de 1,1) y 0,1 g de catalizador amina. La mezcla de la formulación resultante se mezcló durante 1 minuto, se vertió en un plato de aluminio de 5,1 cm, y se dejó curar durante 18 horas a temperatura ambiente (20 - 25 °C) para formar un sólido flexible libre de pegajosidad. Los catalizadores amina usados en los ejemplos 1-11 se listan en la Tabla I. Además, los valores de dureza Shore A de los materiales curados resultantes se listan también en la Tabla I.

40 En los ejemplos 1-11, la mezcla de DVBDO-catalizador se calentó a 50 °C durante 5 minutos para disolver el catalizador y luego la mezcla se dejó enfriar a aproximadamente 30 °C. La mezcla de DVBDO-catalizador se añadió a MSO (un compuesto tiol) y se mezclaron los dos juntos. La mezcla de la formulación resultante se vertió en el plato de aluminio tal como se ha descrito anteriormente para curar. Cada material de muestra curada de los ejemplos 1-11 estaba libre de pegajosidad y no mostraba daños después de 100 frotos dobles con un bastoncillo de algodón impregnado en metiletilcetona.

45

50

Tabla I - Catalizadores para dureza Shore A de composiciones curadas de DVBD0-MSO.

Ejemplo	Catalizador de amina:	Dureza Shore A
1	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)	62
2	N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (Jeffcat PMDETA)	50
3	1,4-dimetilpiperazina (Jeffcat DMP)	35
4	1-metil-4-(2-dimetilaminoetil)piperazina (Jeffcat TAP)	48
5	bis-(2-dimetilaminoetil)éter (Jeffcat ZF-20)	54
6	N,N,N',N'',N'''-pentametildipropileno-triamina (Jeffcat ZR-40)	53
7	N,N,N',-tris-(3-dimetilaminopropil)amina (Jeffcat Z-80)	57
8	1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina (Jeffcat TR-90)	57
9	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)	48
10	N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina (TMBD)	47
11	N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (TMHD)	54

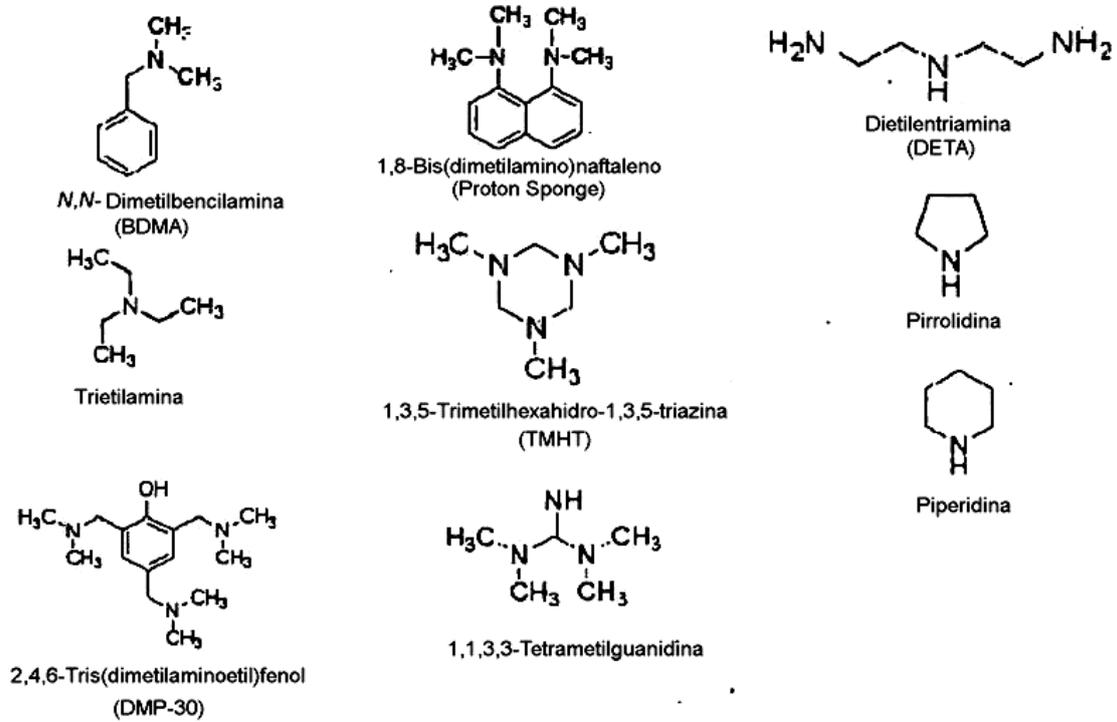
Ejemplos comparativos A - I No-catalizadores en curación ambiente para DVBD0 y Polymercaptan 358

5 Las aminas listadas en la Tabla II se evaluaron como se ha descrito para los ejemplos 1 - 11. Después de 18 horas a temperatura ambiente, las formulaciones de los ejemplos comparativos A - I tienen líquido y no curan.

Tabla II - No-catalizadores para formulaciones DVBD0-MSO

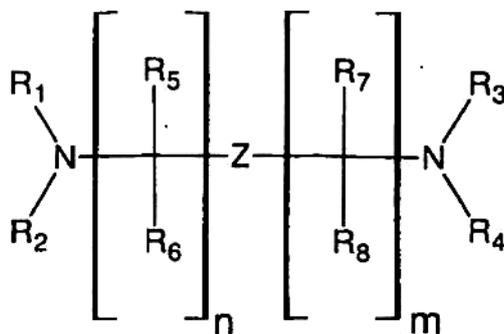
Ejemplo comparativo	No-catalizador de amina
A	triethylamina
B	N,N-dimetilbencilamina (BDMA)
C	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30)
D	1,8-bis(dimetilamino)naftaleno
E	1,1,3,3-tetrametilguanidina
F	1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina
G	dietilentriamina
H	pirolidina
I	piperidina

Las estructuras químicas y los nombres químicos de los no-catalizadores usados en los ejemplos comparativos anteriores A - I mostrados en la Tabla son los siguientes:



REIVINDICACIONES

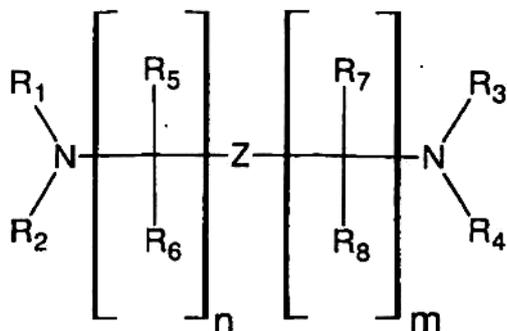
1. Una composición curable capaz de ser curada en condiciones ambientes que comprende (a) al menos un dióxido de divinilareno; (b) al menos un agente de curación compuesto politiol; y (c) al menos un catalizador; donde al menos un catalizador comprende uno o más compuestos que contiene un fragmento de la Fórmula I siguiente:



5

Fórmula I

- donde Z en la anterior estructura de Fórmula I comprende O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ comprende un alquilo o un cicloalquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ cada uno individualmente comprende H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde el alquilo o cicloalquilo tienen cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n comprende un número entero de 2 a 20; m comprende un número entero de 0 a 18; y m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 20; y donde la porción restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I comprende un radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; de manera que la composición curable en cuanto a la curación se cura en condiciones ambientes.
- 10
- 15 2. La composición curable de la reivindicación 1, donde al menos un dióxido de divinilareno comprende dióxido de divilbenceno.
3. La composición curable de la reivindicación 1, donde al menos un agente de curación compuesto politiol comprende un compuesto que contiene al menos un resto tiol.
- 20 4. La composición curable de la reivindicación 1, donde n comprende un número entero de 2 hasta menor o igual a 10; m comprende un número entero de 0 hasta aproximadamente 8; y donde m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 18.
- 25 5. La composición curable de la reivindicación 1, donde el catalizador de curación comprende 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina; 1,4-dimetilpiperazina; 1-metil-4-(2-dimetilaminoetil)piperazina; bis-(2-dimetilaminoetil)éter; N,N,N',N'',N'''-pentametildipropilenetriamina; N,N,N',-tris-(3-dimetilaminopropil)amina; 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina; 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno DBU N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina; o sus mezclas.
6. La composición curable de la reivindicación 1, donde la composición es capaz de curar en una composición curada libre de pegajosidad en aproximadamente 48 horas en condiciones ambientes.
- 30 7. Un procedimiento para preparar una composición o sistema curable que comprende mezclar (a) al menos un dióxido de divinilareno; (b) al menos un agente de curación compuesto politiol; y (c) al menos un catalizador; donde al menos un catalizador comprende uno o más compuestos que contienen un fragmento de la Fórmula I siguiente:

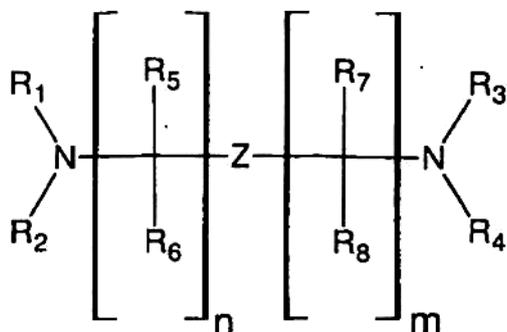


Fórmula I

5 donde Z en la anterior estructura de Fórmula I comprende O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ comprende un alquilo o un cicloalquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ comprende cada uno individualmente H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde un alquilo o cicloalquilo tiene cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n comprende un número entero de 2 a 20; m comprende un número entero de 0 a 18; y m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 20; y donde la porción restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I comprende un radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; de manera que la composición curable en
10 cuanto a la curación se cura en condiciones ambientes.

8. Un procedimiento para preparar una composición o sistema curable que comprende las etapas de:

(I) mezclar al menos un dióxido de divinilareno y al menos un catalizador para formar una primera solución; donde al menos un catalizador comprende uno o más compuestos que contienen un fragmento de la Fórmula siguiente I:



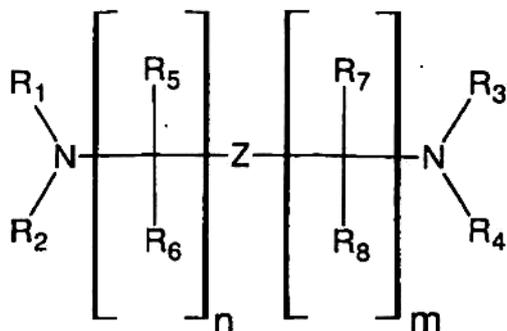
Fórmula I

15 donde Z en la anterior estructura de Fórmula I comprende O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ comprende un alquilo o un cicloalquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ comprende cada uno individualmente H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde el alquilo o cicloalquilo tiene cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n comprende un número entero de 2 a 20; m
20 comprende un número entero de 0 a 18; y m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 20; y donde la porción restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I comprende un radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; tal que la composición curable en cuanto a la curación se cura en condiciones ambientes; y

(II) mezclar la primera solución de la etapa (I) con al menos un agente de curación politol.

25 9. Un procedimiento para preparar una composición o sistema curable que comprende las etapas de:

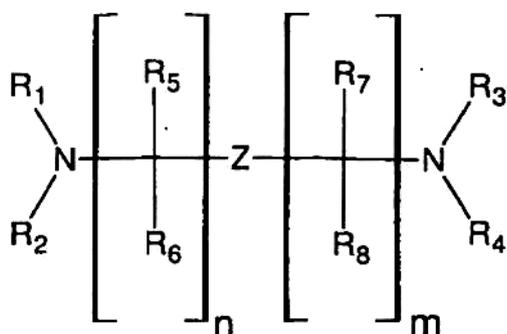
(A) mezclar al menos agente de curación politol; y al menos un catalizador para formar una primera solución donde al menos un catalizador comprende uno o más compuestos que contienen un fragmento de la Fórmula I siguiente:



Fórmula I

5 donde Z en la anterior estructura de Fórmula I comprende O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ comprende un alquilo o un cicloalquilo teniendo cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ cada uno individualmente comprende H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde el alquilo o cicloalquilo tiene cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n comprende un número entero de 2 a 20; m comprende un número entero de 0 a 18; y m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 20; y donde la porción restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I comprende un radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; tal que la composición curable en cuanto la curación se cura en condiciones ambientes; y

- 10 (B) mezclar la primera solución de la etapa (A) con al menos un dióxido de divinilareno.
11. Un producto curado que comprende una composición curada de la reivindicación 1, donde el producto curado comprende una superficie libre de pegajosidad.
- 15 12. Un producto curado que comprende una composición curada de la reivindicación 1, donde el producto curado comprende una dureza Shore A tal como se determina según la norma ASTM D2240 de aproximadamente 5 a aproximadamente 100.
- 20 13. Un procedimiento para preparar un producto termoendurecible que comprende las etapas de:
- (i) preparar una composición curable que comprende mezclar (a) al menos un dióxido de divinilareno; (b) al menos un agente de curación compuesto politol; y al menos (c) un catalizador donde al menos un catalizador comprende uno o más compuestos que contienen un fragmento de la Fórmula I siguiente:



Fórmula I

25 donde Z en la anterior estructura de Fórmula I comprende O, S, o un enlace sencillo; R₁ - R₄ comprende un alquilo o un cicloalquilo que tiene cada uno individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R₅ - R₈ cada uno individualmente comprende H, o un alquilo o un cicloalquilo, donde el alquilo o cicloalquilo tiene cada uno

5 individualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; n comprende un número entero de 2 a 20; m comprende un número entero de 0 a 18; y m + n comprende un número entero menor o igual a aproximadamente 20; y donde la restante del catalizador que contiene el fragmento anterior de Fórmula I comprende un radical orgánico que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; tal que la composición curable en cuanto a la curación se cura en condiciones ambientes; y

(ii) curar la composición curable en condiciones ambientes.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, donde las condiciones ambientes incluyen una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C.