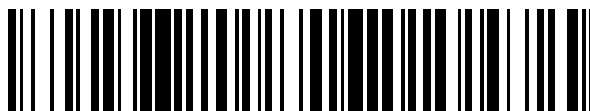


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 179**

51 Int. Cl.:

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 59/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011** **E 11761187 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2621990**

54 Título: **Composiciones termoestables y artículos termoendurecidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

30.09.2010 US 388059 P

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

09.05.2016

73 Titular/es:

BLUE CUBE IP LLC (100.0%)
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

HEFNER, ROBERT E.

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 569 179 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 termoestables y artículos termoendurecidos a partir de las mismas

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 **[0001]** La presente invención se refiere a composiciones termoestables fabricadas a partir de resinas alifáticas y/o cicloalifáticas polifuncionales y a artículos termoestables fabricados a partir de dichas composiciones termoestables.

Descripción de antecedentes y de la técnica relacionada

15 **[0002]** La epoxidación de alcoholes alifáticos y cicloalifáticos es un área que interesa desde hace tiempo, por ejemplo como se describe en el documento EP 0 121260. En el documento EP 0 121 260 se describen ejemplos de epoxidación catalizada por transferencia de fase de dioles alifáticos, incluyendo ciclohexanodimetanol, usando epíclorhidrina con catalizadores de haluro de amonio cuaternario.

20 **[0003]** El documento WO2009/142901 describe una composición de resina epoxi preparada a partir de una mezcla de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles usando diversos procedimientos de epoxidación. El documento WO/2009/142901 desvela también ejemplos de preparación de diversas calidades destiladas de los monoglicidil éteres y diglicidil éteres de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles, incluyendo diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles de alta pureza (>99 % en peso).

25 **[0004]** El documento WO2009/142900 describe una composición diluyente reactiva de resina epoxi preparada a partir de una mezcla de una primera resina epoxi que comprende una resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles y una segunda resina epoxi que comprende una o más resinas epoxi distintas de la primera resina epoxi.

30 **[0005]** Cuando se usan los productos químicos y los procedimientos de la técnica anterior para fabricar resinas epoxi alifáticas y cicloalifáticas por epoxidación de materiales que contienen hidroxilo alifáticos y cicloalifáticos con una epíclorhidrina, es difícil, sino imposible, conseguir una conservación completa; y los procedimientos producen cantidades significativas de coproductos oligoméricos (tanto como el 25 por ciento en peso (% en peso) - 40 % en peso) de la composición de resina epoxi). Los componentes de la resina epoxi pueden incluir, por ejemplo, un
35 material reactante que contiene hidroxilo alifático y cicloalifático no convertido, monoglicidil éter, diglicidil éter, coproductos oligoméricos, y similares. Aunque pueden funcionar diversos métodos, tal como, por ejemplo, destilación, para retirar el diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles de alta pureza de los coproductos oligoméricos indeseables, no existe una solución satisfactoria para manipular los coproductos oligoméricos separados y aislados resultantes. La solución hasta la fecha ha sido usar la mezcla tal cual se produce
40 de las resinas epoxi alifáticas y cicloalifáticas y los coproductos oligoméricos juntos como un diluyente reactivo para otras resinas epoxi donde los coproductos oligoméricos simplemente se dejan en la composición total de diluyente y resina epoxi. Los problemas con este enfoque incluyen preparar un producto de resina epoxi que tiene una viscosidad mayor que la deseable inducida por la presencia de los coproductos oligoméricos y que tiene una reactividad reducida con los agentes de curado.

45 **[0006]** En vista de los problemas con los procedimientos de la técnica anterior, sería muy deseable poder fraccionar una resina epoxi alifática o cicloalifática en monoglicidil éter, diglicidil éter y similares, de manera que cualquier fracción de coproducto oligomérico residual pueda utilizarse ventajosamente para proporcionar composiciones termoestables novedosas y artículos termoendurecidos basándose en la fracción de coproductos oligoméricos
50 residuales.

Sumario de la invención

[0007] Un "producto oligomérico residual" en el presente documento significa una fracción oligomérica que se
55 produce conjuntamente durante un procedimiento de epoxidación para producir un producto de resina epoxi alifática o cicloalifática; en el que la fracción oligomérica coproducida y la mezcla resultante del producto de resina epoxi alifática o cicloalifática después del procedimiento de epoxidación se somete a un procedimiento de separación posterior, de manera que la fracción oligomérica coproducida se separa sustancialmente y se aísla del producto de resina epoxi alifática o cicloalifática. El procedimiento de separación puede llevarse a cabo por medios conocidos, tal
60 como, por ejemplo, el funcionamiento de una unidad de destilación. Una de la fracción oligomérica coproducida se separa del producto de resina epoxi alifática o cicloalifática, por ejemplo por destilación, el material de la fracción oligomérica separada/aislada resultante, típicamente el material de las colas residuales de un procedimiento de destilación, comprende el producto oligomérico residual útil en la presente invención.

65 **[0008]** Una realización de la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi termoestable que

comprende

(A) un producto oligomérico residual; en el que el producto oligomérico residual comprende una resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional que se ha aislado de un producto de resina epoxi formado como resultado de un procedimiento de epoxidación que comprende la reacción de

(i) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo;

(ii) una epihalohidrina;

(iii) una sustancia con actividad básica;

(iv) un catalizador que no es un ácido de Lewis; y

(v) opcionalmente, uno o más disolventes;

en el que la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional comprende múltiples isómeros geométricos de:

2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-; 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; y menos del 20 % en peso de diglicidil éteres de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles;

(B) un material de curado de epoxi que comprende

(i) un agente de curado de resina epoxi;

(ii) un catalizador de curado de resina epoxi; o

(iii) tanto (i) como (ii); y

(C) opcionalmente, un compuesto de resina epoxi distinto de la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional (A).

[0009] Otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para termoendurecer parcialmente ("etapa B") o termoendurecer completamente la composición de resina epoxi termoestable anterior.

[0010] Otra realización de la presente invención se refiere a una resina epoxi termoestable preparada por el procedimiento anterior de termoendurecimiento de la composición de resina epoxi termoestable.

[0011] Otra realización más de la presente invención se refiere a un artículo termoendurecido preparado usando la composición de resina epoxi termoestable anterior.

[0012] El rendimiento proporcionado por un artículo termoendurecido fabricado a partir de la resina PACE de la presente invención, ilustra inesperadamente que una composición termoestable y un artículo termoendurecido a partir de la misma usando la resina PACE son muy adecuados para su uso como resina termoendurecida general en una diversidad de aplicaciones. Por ejemplo, se muestra ahora que un artículo termoendurecido fabricado a partir de una resina PACE, aislada a partir de la epoxidación catalizada por haluro de amonio cuaternario de cis-,trans-1,3- y cis-,trans-1,4-ciclohexanodimetanol, proporciona propiedades deseables que sugieren su utilidad en un número de aplicaciones. La estructura alifática/cicloalifática inherente a la resina PACE es altamente deseable para aplicaciones que requieren resistencia a la intemperie (por ejemplo resistencia UV, sin comportamiento de desintegración pulverulenta); y se espera que confieran adicionalmente resistencia a la humedad e incluso tenacidad mejorada.

[0013] Se espera también que la polifuncionalidad inherente de la resina PACE sea beneficiosa con respecto a la resistencia a humedad y corrosión, así como a las propiedades mecánicas, incluyendo tenacidad. Además, las viscosidades del componente de resina PACE son significativamente menores que aquellas de los diglicidil éteres de bisfenol A típicos usados frecuentemente (por ejemplo D.E.R.[™] 331 que tiene una viscosidad de 11.000 - 14.000 centipoise(cp) a 25 °C). Así mismo, cuando la resina PACE se cura, por ejemplo con alquilenaminas, la reactividad y las temperaturas de transición vítrea están bastante dentro del intervalo de uso final para numerosas aplicaciones a las que se da servicio mediante resinas epoxi convencionales, mientras que se mantiene una matriz termoestable totalmente alifática/cicloalifática. Las piezas moldeadas curadas, no cargadas, transparentes resultantes que usan la

resina PACE son transparentes, libres de defectos y totalmente curadas (por ejemplo las piezas moldeadas no presentan una energía de curado exotérmica residual por análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), a diferencia de las piezas moldeadas preparadas usando un diglicidil éter de alta pureza de cis-, trans-1,3- y cis-, trans-1,4-ciclohexanodimetanol, que presentan defectos significativos y curado incompleto. El curado con una

5 diamina aromática permite acceder a matrices termoendurecidas con temperaturas de transición vítrea mayores de o iguales a ($\geq$) 100 °C.

[0014] Las composiciones de resina PACE termoestables y termoendurecidas de la presente invención pueden emplearse beneficiosamente en una amplia diversidad de usos finales, tal como, por ejemplo, recubrimientos, especialmente recubrimientos protectores con excelente resistencia a disolventes, resistentes a la humedad,

10 resistentes a la abrasión y a la intemperie (por ejemplo resistentes a UV, con propiedades de no desintegración pulverulenta).

Breve descripción de los dibujos

[0015] Con el fin de ilustrar la presente invención, los dibujos muestran una forma de la presente invención que es actualmente preferida. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no se limita a las realizaciones mostradas en los dibujos. En los dibujos adjuntos, se usan números de referencia similares para denotar partes similares por todos los diversos dibujos.

15

20 La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento para formar un producto de resina epoxi.

25 La Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento para formar un producto de resina epoxi útil en la presente invención.

Descripción detallada de la invención

[0016] Una extensa realización de la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi termoestable (curable) que comprende (A) una resina PACE como se ha descrito anteriormente; y (B) un material de curado epoxi que comprende (i) un agente de curado de resina epoxi, (ii) un catalizador de curado de resina epoxi o ambos (i) y (ii). Otros componentes opcionales, como se describe a continuación en el presente documento, pueden añadirse a la composición anterior que comprende los componentes (A) y (B).

30

[0017] La expresión "resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional (resina PACE)", denominada también en el presente documento de forma intercambiable como "producto o coproducto oligomérico" o un "segundo producto o coproducto de resina epoxi oligomérica" se usa en el presente documento para indicar un producto aislado y separado de un primer producto de resina epoxi, en el que el primer producto de resina epoxi y el segundo producto de resina epoxi oligomérica, o coproducto, se forman como resultado de una reacción de epoxidación de (i) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo, (ii) una epihalohidrina, (iii) una sustancia con actividad básica, (iv) un catalizador que no es un ácido de Lewis; y opcionalmente, (v) uno o más disolventes, y en el que donde la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional comprende múltiples isómeros geométricos de:

35 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-; ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-; 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; y menos del 20 % en peso de diglicidil éteres de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles.

40

45

50

[0018] El producto oligomérico aislado comprende el producto que queda después de la retirada de: (1) componentes "ligeros", tal como, por ejemplo, los disolventes usados en la reacción de epoxidación, si los hubiera, epihalohidrina no reaccionada y coproductos tales como di(epoxipropil)éter; (2) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo no reaccionado, si lo hubiera; (3) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo parcialmente epoxidado tal como, por ejemplo, monoglicidil éter; y (4) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo totalmente epoxidado tal como, por ejemplo, diglicidil éter, tal como el producto de resina PACE restante que no contiene más del 20 % en peso de dicho material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo totalmente epoxidado (4).

55

[0019] La composición de resina PACE de la presente invención se produce como una segunda corriente de producto durante la producción de una primera corriente de producto de resina epoxi por epoxidación de un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo, particularmente un diol alifático o cicloalifático, como se describe en el documento WO20091142901. Después de la reacción de epoxidación, la composición de resina PACE (la segunda corriente de producto de resina epoxi) se separa y aísla de la primera corriente de producto de resina epoxi.

60

65

[0020] El primer y segundo productos epoxi se forman por epoxidación (i) de un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo con (ii) una epihalohidrina, (iii) una sustancia con actividad básica, (iv) un catalizador que no es un ácido de Lewis, y opcionalmente (v) uno o más disolventes.

5 **[0021]** Con referencia a la Figura 1, se muestra un procedimiento general para la fabricación de una composición de resina epoxi como se describe en el documento WO2009/142901, estando el procedimiento indicado de forma general por el número de referencia 100. La Figura 1 muestra una serie de etapas de epoxidación 110, 130 y 150 seguidas de una etapa de lavado después de cada una, incluyendo 120, 140 y 160, respectivamente. Debe entenderse que el número de etapas de epoxidación y etapas de lavado usadas en el procedimiento de la presente
10 invención puede comprender una, dos o más etapas y la presente invención no está limitada a la realización mostrada en la Figura 1 que muestra tres etapas de epoxidación y tres etapas de lavado. En otras realizaciones, dos o más etapas o la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional comprenden múltiples isómeros geométricos de:

15 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-; ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-; 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; y menos del 20 % en peso de diglicidil éteres de cis-,
20 trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles.

[0022] Las etapas de la presente invención pueden combinarse y llevarse a cabo mediante un aparato o mediante dos o más aparatos diferentes.

25 **[0023]** Con referencia a la Figura 1 de nuevo, el procedimiento 100 incluye una corriente de alimentación de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo 111, una corriente de alimentación de epihalohidrina 112, una corriente de alimentación de catalizador que no es un ácido de Lewis 113 y una corriente de disolvente 114 junto con una corriente de alimentación de sustancia con actividad básica 115 y una corriente de gas inerte tal como nitrógeno 116, que se alimentan a la primera etapa de la reacción de epoxidación 110 para llevar a cabo una primera reacción
30 de epoxidación. Después de la primera reacción de epoxidación, una primera corriente de producto de epoxidación resultante 117 de la primera etapa 110 se lava con una corriente de agua 121 en la primera etapa de lavado 120 a medida que una corriente de lavado acuosa 122 se dirige a una operación de recuperación de residuos (no mostrada) o a otra operación para procesamiento adicional. Una corriente de producto de epoxidación lavado 123 sale de la primera etapa de lavado 120.

35 **[0024]** La corriente de producto de epoxidación lavado 123 desde la primera etapa de lavado 120 se dirige a una segunda etapa de epoxidación 130 en la que una segunda corriente de catalizador que no es un ácido de Lewis 131, una segunda corriente de alimentación de sustancia con actividad básica 132 y una segunda corriente de gas inerte tal como nitrógeno 133 se alimentan a la segunda etapa de reacción de epoxidación 130 para llevar a cabo la
40 epoxidación adicional de la corriente de producto de epoxidación lavado 123 desde la primera etapa de lavado 120 para formar una segunda corriente de producto de epoxidación 134. En una realización opcional, una segunda corriente de epihalohidrina (no mostrada) y una segunda corriente de disolvente (no mostrada) pueden alimentarse a la segunda etapa de epoxidación 130, si se desea. Después de la segunda reacción de epoxidación, la corriente del producto de epoxidación resultante 134 de la segunda etapa 130 se lava con una corriente de agua 141 en la
45 segunda etapa de lavado 140 a medida que una corriente de lavado acuosa 142 se dirige a una operación de recuperación de residuos (no mostrada) u otra operación para procesamiento adicional. Una corriente de producto de epoxidación lavado 143 sale de la segunda etapa de lavado 140.

[0025] La corriente de producto de epoxidación lavado 143 de la segunda etapa de lavado 140 se dirige a una
50 tercera etapa de epoxidación 150 en la que una tercera corriente de catalizador que no es un ácido de Lewis 151, una tercera corriente de alimentación de sustancia con actividad básica 152 y una tercera corriente de gas inerte tal como nitrógeno 153 se alimentan a la tercera etapa de reacción de epoxidación 150 para llevar a cabo la epoxidación adicional de la corriente de producto de epoxidación lavado 143 desde la segunda etapa de lavado 140 para formar una tercera corriente de producto de epoxidación 154. En una realización opcional, una tercera corriente
55 de epihalohidrina (no mostrada) y una tercera corriente de disolvente (no mostrada) pueden alimentarse a la tercera etapa de epoxidación 150, si se desea. Después de la tercera reacción de epoxidación, la tercera corriente de producto de epoxidación resultante 154 de la tercera etapa 150, se lava con una corriente de agua 161 en la tercera etapa de lavado 160 a medida que una corriente de lavado acuosa 162 se dirige a una operación de recuperación de residuos (no mostrada) u otra operación para procesamiento adicional. Una corriente de producto de epoxidación
60 lavado 163 sale de la tercera etapa de lavado 160.

[0026] La corriente de producto de epoxidación lavado 163 de la tercera etapa de lavado 160 se dirige a una operación de desvolatilización 170 para retirar cualquier producto ligero 171 del producto de epoxidación lavado 163 para formar una corriente de producto de epoxidación en bruto 172.

[0027] Una parte de la corriente de producto de epoxidación en bruto 172 se dirige a una operación de fraccionamiento 180 como corriente 173, en la que se producen una corriente de productos ligeros superior 181, una corriente de productos de cola 182, una corriente de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo parcial/completamente epoxidado 183, y una corriente de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo

totalmente epoxidado 184. La corriente de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo totalmente epoxidado 184 es un producto de resina epoxi purificado que puede usarse en procedimientos posteriores. La corriente de productos de cola 182 en esta realización típicamente se descarta.

[0028] Otra porción de la corriente de producto de epoxidación en bruto 172 se dirige a una operación de combinación 190 como corriente 174 para combinarse con una corriente de agente de curado 191 para formar una composición curable de la presente invención, mostrada como corriente 192, que puede curarse posteriormente para formar un artículo termoendurecido. Opcionalmente, cualquier otra corriente de aditivos 193 (mostrada como una línea de puntos), por ejemplo una resina epoxi distinta de la corriente de epoxidación en bruto 174, puede combinarse con la corriente de producto de epoxidación 174 y la corriente de agente de curado 191 en la operación de combinación 190 para formar la corriente de composición curable 192.

[0029] Con referencia a la Figura 2, se muestra un procedimiento general, indicado de forma general por el número de referencia 200, para fabricar una composición de resina PACE útil en la presente invención. En esta realización, el procedimiento es similar al procedimiento mostrado en la Figura 1 y se usan números de referencias similares en la Figura 2 a los números de referencia en la Figura 1 para mostrar las mismas fases, etapas u operaciones.

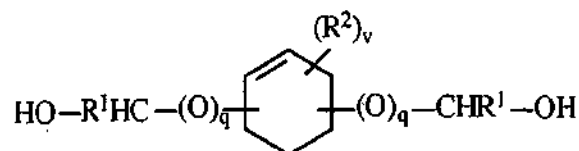
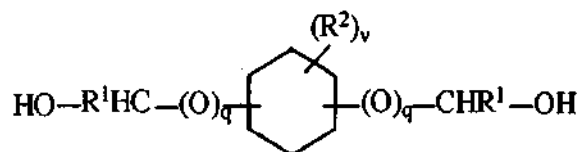
[0030] Una realización diferente entre el procedimiento mostrado en la Figura 1 y el procedimiento mostrado en la Figura 2 incluye dirigir la corriente de producto de epoxidación lavado 163 de la Figura 2 de la tercera etapa de lavado 160 a una operación de desvolatilización 170 para retirar cualquier producto ligero 171 del producto de epoxidación lavado 163 para formar una corriente de producto de epoxidación en bruto 172. En esta realización, la corriente de producto de epoxidación en bruto 172 se dirige a una operación de fraccionamiento 280 en la que se producen una corriente de productos ligeros superior 281 y una corriente de productos de cola 282, una corriente de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo parcial/totalmente epoxidado 283 y una corriente de material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo totalmente epoxidado 284. En esta realización, la corriente de productos de cola 282 es la composición de resina PACE útil en la presente invención. La corriente 282 se dirige a una operación de combinación 290, para combinarla con una corriente de agente de curado 291 para formar una composición curable de la presente invención, mostrada como corriente 292, que posteriormente puede curarse para formar un artículo termoendurecido. Opcionalmente, cualquier otra corriente de aditivo 293 (mostrado como una línea de puntos), por ejemplo una resina epoxi distinta de la corriente de PACE 282, puede combinarse con la corriente de PACE 282 y la corriente de agente de curado 291 para formar la corriente de composición curable 292.

[0031] Debe entenderse que puede usarse cualquier equipo convencional conocido por los expertos para llevar a cabo el procedimiento de fabricación de la presente invención. Por ejemplo, el equipo puede incluir las vasijas del reactor de epoxidación, las vasijas de evaporación tal como evaporadores rotatorios; y vasijas de separación tales como aparatos de destilación, que se conocen en la técnica. Por ejemplo, en general, se usa un evaporador para la operación de desvolatilización para separar una corriente de "productos ligeros" 171 de una corriente de producto 172. Los productos ligeros pueden comprender epihalohidrina, di(epoxipropil)éter, cantidades minoritarias de un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo no reaccionado y otras cantidades minoritarias de "productos ligeros" desconocidos. La corriente de producto 172 puede comprender un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo parcialmente epoxidado, un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo totalmente epoxidado, oligómeros y un material desconocido minoritario. La corriente de efluente de producto separado 172 de la etapa de desvolatilización 70 puede alimentarse entonces a una vasija de separación, tal como un aparato de destilación al vacío fraccionado 280. En el aparato de destilación, se producen varios cortes de fraccionamiento y pueden incluir una corriente de "productos ligeros" 281 adicional, una corriente de mezclas de monoglicidil éter y/o monoglicidil y diglicidil éter 283 y una corriente de producto de diglicidil éter de alta pureza 284. También se produce en el aparato de destilación una corriente de "productos de cola" 282 que comprende un material que comprende hidroxilo alifático o cicloalifático totalmente epoxidado no recuperado y oligómeros. La corriente de productos de cola 282 se separa y aísla de las otras corrientes que salen del aparato de destilación. Antes de la presente invención, la corriente de producto puro mostrada en la Figura 1 como corriente 184 se dirigió a un procedimiento posterior para formar composiciones curables y artículos termoendurecidos a partir de las mismas, mientras que la corriente de productos de cola 182 se dirigió a una corriente de residuos para desecharla. En la presente invención, la corriente 282 es un ejemplo de una resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional (PACE) útil en la presente invención. La resina PACE puede mezclarse con un agente de curado y/o un catalizador de curado para preparar una resina termoestable; y la resina termoestable puede curarse parcialmente para formar un material de etapa B o curarse completamente para formar un artículo termoendurecido.

[0032] Hay varias clases de reactivos que contienen hidroxilo que pueden emplearse en el procedimiento de epoxidación para la preparación de la resina PACE endurecible o termoestable y el agente de curado y/o composición de catalizador de curado de la presente invención, incluyendo por ejemplo las siguientes clases.

(a) Ciclohexanodialcanoles y ciclohexenodialcanoles

[0033]



5

donde cada R^1 es independientemente -H o un radical alquileo C_1 a C_6 (radical hidrocarburo alifático divalente saturado), cada R^2 es independientemente un radical alquilo o alcoxi C_1 a C_{12} , un radical cicloalquilo o cicloalcoxi, o un anillo aromático o un anillo aromático sustituido de forma inerte; cada q independientemente tiene un valor de 0 o 1; y v tiene un valor de 0 a 2.

10

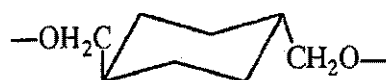
[0034] Los ejemplos representativos de los ciclohexanodialcanoles y ciclohexenodialcanoles incluyen el diol UNOXOL™ (cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol); cis-, trans-1,2-ciclohexanodimetanol; cis-, trans-1,3-ciclohexanodimetanol; cis-, trans-1,4-ciclohexanodimetanol; un ciclohexanodimetanol sustituido con metilo tal como, por ejemplo, un 4-metil-1,2-ciclohexanodimetanol o 4-metil-1,1-ciclohexanodimetanol; 1,1-ciclohexanodimetanol; un ciclohexenodimetanol tal como, por ejemplo, 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol, 6-metil-, 4,6-dimetil-3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; ciclohex-2-en-1,1-dimetanol; 1,1-ciclohexanodietanol; 1,4-bis(2-hidroxietoxi)ciclohexano; 1,4-ciclohexanodietanol; mezclas de los mismos y similares. Dentro de esta clase de resinas epoxi se incluyen los ciclohexanodioxialcanoles y ciclohexenodioxialcanoles, donde al menos un q tiene un valor de 1. Los ejemplos específicos incluyen 1,4-(2-hidroxietiloxi)ciclohexano y 1,4-(2-hidroxietiloxi)ciclohex-2-eno. Todos los posibles isómeros geométricos están abarcados por las fórmulas y en la lista mencionada anteriormente, incluso aunque los isómeros no se muestren o den explícitamente.

[0035] Una síntesis representativa de 1,1-ciclohexanodimetanol se da en Manea, et al., Paint and Coatings Industry, 1 de agosto de 2006, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Una síntesis representativa de 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.410.807, que se incorpora en el presente documento por referencia.

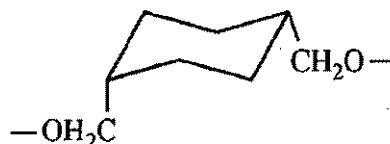
[0036] El diol UNOXOL™ (cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol) es un ciclohexanodialcanol preferido. Como se usa en este documento, la expresión "resto cis-, trans-1,3- y -1,4-ciclohexanodimetiléter" se refiere a una estructura o una combinación de estructuras químicas que comprenden cuatro isómeros geométricos, un cis-1,3-ciclohexanodimetiléter; una estructura trans-1,3-ciclohexanodimetiléter; un cis-1,4-ciclohexanodimetiléter; y un trans-1,4-ciclohexanodimetiléter, con una resina epoxi.

Los cuatro isómeros geométricos se muestran en las siguientes estructuras:

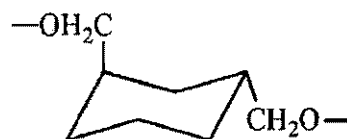
35



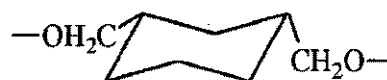
trans-1,4-ciclohexanodimetiléter



cis-1,4-ciclohexanodimetiléter



trans-1,3-ciclohexanodimetiléter

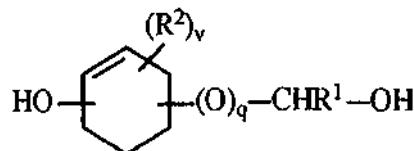
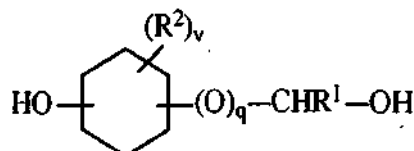


cis-1,3-ciclohexanodimetiléter

[0037] En el documento WO/2009/142901 mencionado anteriormente se proporciona una descripción detallada de las resinas epoxi que comprenden el resto cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetiléter y los procedimientos para preparar las mismas. En el documento EP 0 121 260 mencionado anteriormente se describe la epoxidación catalizada por transferencia de fase de dioles alifáticos usando catalizadores de haluro de amonio cuaternario con epiclorhidrina para producir resinas epoxi alifáticas con propiedades que son superiores a las resinas epoxi alifáticas correspondientes producidas por acoplamiento catalizador por ácido de Lewis con epiclorhidrina. Se incluyen resinas epoxi preparadas a partir de ciclohexanodimetanol y dicitlopentadienodimetanol (isómeros no especificados).

(b) Ciclohexanolmonoalcanoles y ciclohexenolmonoalcanoles

[0038]



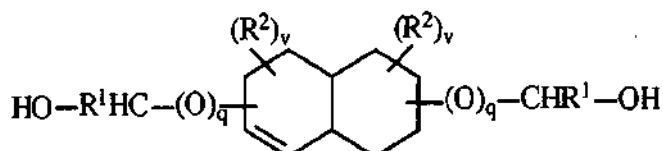
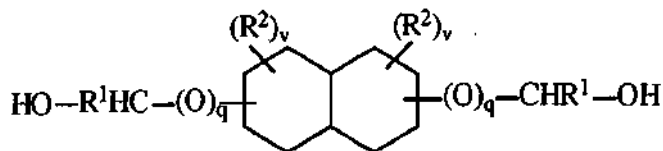
donde cada R^1 , R^2 , q y v son como se han definido anteriormente.

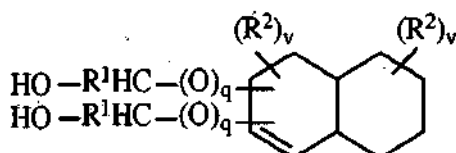
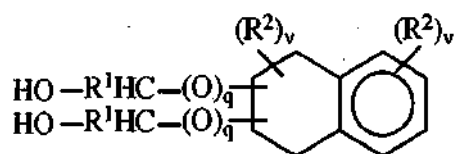
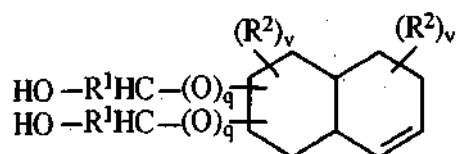
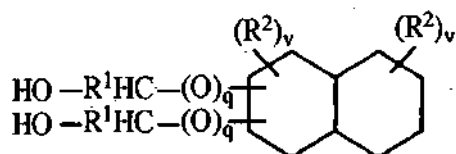
[0039] Los ejemplos representativos de los ciclohexanolmonoalcanoles y ciclohexenolmonoalcanoles que son estructuras diol híbridas alifáticas/cicloalifáticas que contienen un resto ciclohexanol o ciclohexenol y un resto monoalcohol, tal como, por ejemplo, un resto monometanol incluyen, por ejemplo, 1-(hidroximetil)ciclohexanol, 1-(hidroximetil)ciclohex-3-enol, 3-hidroximetilciclohexanol, 4-hidroximetilciclohexanol, rac-1-isopropil-4-metil-2-ciclohexeno-1alfa,2alfa-diol; 5beta-isopropil-2-metil-3-ciclohexeno-1alfa,2alfa-diol; 2-hidroximetil-1,3,3-trimetil-ciclohexanol; ciclohexanol, 1-(2-hidroxietoxi); mezclas de los mismos. Se pretende abarcar todos los posibles isómeros geométricos por las fórmulas y en la lista mencionada anteriormente, incluso aunque los isómeros no se muestren o den explícitamente.

[0040] Otro ejemplo de tales compuestos es trans-2-(hidroximetil)ciclohexanol preparado por la reacción de Prins en el ciclohexano por Taira et al, Journal of the American Chemical Society, 106, 7831-7835 (1984). Un segundo ejemplo es 1-fenil-cis-2-hidroximetil-r-1-ciclohexanol desvelado en la Patente de Estados Unidos n.º 4.125.558. Un tercer ejemplo es trans-4-(hidroximetil)ciclohexanol presentado por Kohei Tamao, et al, Organic Syntheses, Collective Volumen 8, pág. 315, Volumen Anual 69, pág. 96.

(c) Decahidronaftalenodialcanoles, octahidronaftalenodialcanoles y 1,2,3,4-tetrahidronaftalenodialcanoles

[0041]



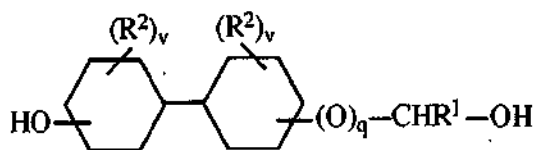
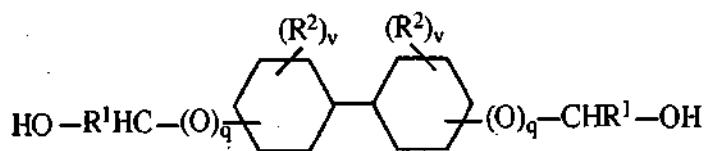


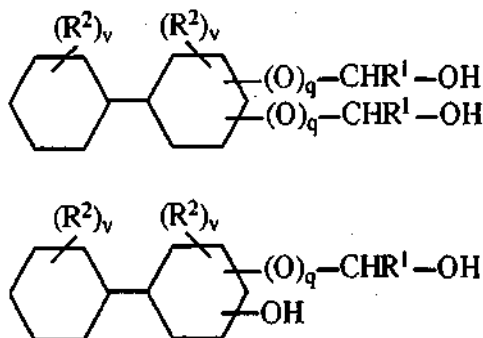
donde cada R^1 , R^2 , q y v son como se han definido anteriormente en el presente documento.

- 5 **[0042]** Los ejemplos representativos de los decahidronaftalenodialcanoles, octahidronaftalenodialcanoles y 1,2,3,4-tetrahidronaftalenodialcanoles que contienen un resto decahidronaftalenodialcanol, octahidronaftalenodialcanol o 1,2,3,4-tetrahidronaftalenodialcanol, incluyen 1,2-decahidronaftalenodimetanol; 1,3-decahidro-naftalenodimetanol; 1,4-decahidronaftalenodimetanol; 1,5-decahidronaftalenodimetanol; 1,6-decahidro-naftalenodimetanol; 2,7-decahidronaftalenodimetanol; 1,2,3,4-tetrahidronaftalenodimetanol (tetralin dimetanol);
- 10 1,2-octahidronaftalenodimetanol; 2,7-octahidronaftalenodimetanol; 4-metil-1,2-decahidro-naftalenodimetanol; 4,5-dimetil-2,7-decahidronaftalenodimetanol; 1,2-decahidronaftalenodietanol; 2,7-decahidronaftalenodietanol; mezclas de los mismos y similares. Todos los posibles isómeros geométricos están abarcados por las fórmulas y en la lista mencionada anteriormente, incluso aunque los isómeros no se muestren o den explícitamente.
- 15 **[0043]** Aunque no se muestra por las estructuras dadas anteriormente, se pretende que las estructuras de diol híbridas también estén incluidas donde un resto monoalcanol está fijado a un anillo cicloalifático y un resto hidroxilo está fijado directamente a un anillo cicloalifático. Un ejemplo de dichas estructuras híbridas sería 1-hidroxi-2-hidroximetil-decahidronaftaleno.

20 **(d) Bíciclohexanodialcanoles o bíciclohexanolmonoalcanoles**

[0044]





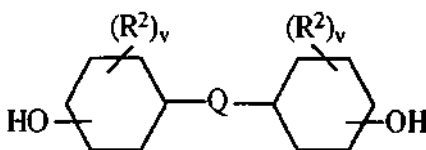
donde cada R^1 , R^2 , q y v son como se ha definido anteriormente en el presente documento.

- 5 **[0045]** Los ejemplos representativos de los biciclohexanolmonoalcanoles o biciclohexanolmonoalcanoles incluyen biciclohexano-4,4'-dimetanol; biciclohexano-1,1'-dimetanol; biciclohexano-1,2-dimetanol; biciclohexano-4,4'-dietanol; biciclohexano-1-hidroxi-1'-hidroximetil; biciclohexano-4-hidroxi-4'-hidroximetilo; mezclas de los mismos y similares. Todos los posibles isómeros geométricos están incluidos por las fórmulas y en la lista mencionada anteriormente, incluso aunque los isómeros no se muestren o den explícitamente.

10 **[0046]** Aunque no se muestre mediante las estructuras dadas anteriormente, se pretende que las resinas epoxi de biciclohexenodialcanoles o biciclohexenolmonoalcanoles estén incluidas donde uno cualquiera o ambos anillos pueden contener una única insaturación. Un ejemplo de dichas estructuras de biciclohexeno sería la resina epoxi de biciclohexeno-1,1'-dimetanol.

15 **(e) Ciclohexanoles unidos por puente**

[0047]



20 donde cada Q es un radical alqueno C_1 a C_{12} (radical hidrocarburo alifático divalente saturado), O , S , $O=S=O$, $S=O$, $C=O$, $R^3NC=O$; R^3 es $-H$ o un radical alquilo C_1 a C_6 (radical hidrocarburo alifático monovalente saturado); R^2 y v son como se han definido anteriormente en el presente documento.

- 25 **[0048]** Los ejemplos representativos de los ciclohexanoles unidos por puente incluyen los siguientes compuestos, donde los anillos aromáticos se han hidrogenado a anillos de ciclohexano: bisfenol A (4,4'-isopropilidenedifenol); bisfenol F (4,4'-dihidroxidifenilmetano); 4,4'-dihidroxidifenilsulfona; 4,4'-dihidroxibenzanilida; 1,1'-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; óxido de 4,4'-dihidroxidifenilo; 4,4'-dihidroxibenzofenona; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; 4,4'-bis(4(4-hidroxifenoxi)-fenilsulfona)difenil éter; 2,2'-sulfonildifenol; 4,4'-tiodifenol; dicitopentadieno difenol; y
30 mezclas de los mismos.

(f) Otros dioles cicloalifáticos y policicloalifáticos, monool monoalcanoles o dialcanoles

- [0049]** La mayor parte de cualquier diol cicloalifático o policicloalifático, monool monoalcohol o dialcohol pueden
35 emplearse en el procedimiento de epoxidación. Los ejemplos representativos incluyen los dicitopentadienodimetanoles; los norbornodimetanoles; los norbornanodimetanoles; los ciclooctanodimetanoles; los ciclooctenodimetanoles; los ciclooctadienodimetanoles; los pentaciclododecanodimetanoles; los biciclooctanodimetanoles; los triciclododecanodimetanoles; los bicicloheptenodimetanoles; los dicitopentadienodioles; los norbornenodioles; los norbornanodioles; los ciclooctanodioles; los ciclooctenodioles; los ciclooctadienodioles; los
40 ciclohexanodioles; los ciclohexenodioles; ciclopentano-1,3-diol; biciclopentano-1,1'-diol; decahidronaftaleno-1,5-diol; trans,trans-2,6-dimetil-2,6-octadieno-1,8-diol; 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-1,3-dioxano; 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaespino[5.5]undecano; 3-metil-2,2-norbornanodimetanol; 5-norborneno-2,3-dimetanol; norbornano-2,3-trans-dimetanol; perhidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno-2,3-transdimetanol; perhidro-1,4:5,8:9,10-trimetanoantraceno-2,3-trans-dimetanol; y 5-norborneno-2,3-dimetanol; norbornanolmonometanoles; y
45 norbornenoles; y mezclas de los mismos.

[0050] Informan sobre la preparación de norbornano-2,3-transdimetanol; perhidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno-2,3-trans-dimetanol; y perhidro-1,4:5,8:9,10-trimetanoantraceno-2,3-trans-dimetanol Wilson et al., Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, volumen 10, 3191-3204 (1972), incorporado en ese documento por referencia

La preparación de 5-norborneno-2,3-dimetanol se informa en Nakamura et al, Macromolecules, 23, 3032-3035 (1990).

(g) Materiales que contienen hidroxilo alifático

5

[0051] La mayor parte de cualquier reactante que contiene hidróxido alifático puede emplearse en el procedimiento de epoxidación. Los reactivos que contienen hidroxilo alifáticos representativos incluyen reactivos fenólicos alcoxilados tal como, por ejemplo, catecol etoxilado, resorcinol etoxilado, hidroquinona etoxilada y bisfenol A etoxilado; y mezclas de los mismos. Los productos de alcoxilación de los reactivos fenólicos aromáticos

10 hidrogenados incluyen bisfenol A hidrogenado etoxilado. Otros reactivos que contienen hidroxilo alifático incluyen neopentilglicol, trimetilol propano, etilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, etilenglicoles alcoxilados superiores, pentaeritritol, 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; y 1,12-dodecanodiol; y mezclas de los mismos.

[0052] Las epihalodrinas que pueden emplearse en el procedimiento de epoxidación incluyen, por ejemplo,

15 epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina, metilepiclorhidrina, metilepibromhidrina, metilepiyodhidrina y cualquier combinación de las mismas. La epiclorhidrina es la epihalohidrina preferida.

[0053] La relación de la epihalohidrina al material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo generalmente es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 25:1, preferentemente de aproximadamente 1,8:1 a aproximadamente

20 10:1, y más preferentemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1 equivalentes de epihalohidrina por grupo hidroxilo en el material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo. La expresión "grupo hidroxilo" usada en el presente documento se refiere a los grupos hidroxilo derivados del material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo. De esta manera, el grupo hidroxilo difiere de un grupo hidroxilo secundario formado durante el

25 procedimiento de formación del intermedio de halohidrina para el material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo.

[0054] Las sustancias con actividad básica que pueden emplearse en el procedimiento de epoxidación incluyen hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos, bicarbonatos y cualquier mezcla de los mismos, y similares. Los ejemplos más específicos de la sustancia con actividad básica incluyen hidróxido sódico,

30 hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de manganeso, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de manganeso, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de litio, bicarbonato de calcio, bicarbonato de bario, bicarbonato de manganeso y cualquier combinación de los mismos. El hidróxido sódico y/o hidróxido potásico son la sustancia con actividad básica

35 preferida.

[0055] Los catalizadores que no son ácidos de Lewis que pueden emplearse en el procedimiento de epoxidación incluyen, por ejemplo, sales de amonio, fosfonio o sulfonio. Los ejemplos más específicos del catalizador incluyen sales de los siguientes cationes amonio, fosfonio y sulfonio: benciltributilamonio, benciltrietilamonio,

40 benciltrimetilamonio, tetrabutilamonio, tetraoctilamonio, tetrametilamonio, tetrabutilfosfonio, etiltrifenilfosfonio, trifenilsulfonio, 4-terc-butoxifenildifenilsulfonio, bis(4-terc-butoxifenil)fenilsulfonio, tris(4-terc-butoxi-fenil)sulfonio, 3-terc-butoxifenildifenilsulfonio, bis(3-terc-butoxifenil)fenilsulfonio, tris(3-terc-butoxi-fenil)sulfonio, 3,4-di-terc-butoxifenildifenilsulfonio, bis(3,4-di-terc-butoxifenil)fenilsulfonio, tris(3,4-di-terc-butoxifenil)sulfonio, difenil(4-tiofenoxifenil)sulfonio, 4-terc-butoxicarbonilmetiloxifenildifenil-sulfonio, tris(4-terc-butoxicarbonilmetiloxifenil)sulfonio,

45 (4-terc-butoxifenil)bis(4-dimetilaminofenil)sulfonio, tris(4-dimetilaminofenil)sulfonio, 2-naftildifenilsulfonio, (4-n-hexiloxi-3,5-dimetilfenil)difenilsulfonio, dimetil(2-naftil)sulfonio, 4-metoxifenildimetilsulfonio, trimetilsulfonio, 2-oxociclohexilciclohexilmetilsulfonio, trinaftilsulfonio, tribencilsulfonio, difenilmetilsulfonio, dimetilfenilsulfonio, 2-oxo-2-feniletiltiaciclopentano, difenil-2-tienilsulfonio, 4-n-butoxinaftil-1-tiaciclopentano, 2-n-butoxinaftil-1-tiaciclopentano,

50 4-metoxinaftil-1-tiaciclopentano, y 2-metoxinaftil-1-tiaciclopentano. Los cationes preferidos son trifenilsulfonio, 4-terc-butilfenildifenilsulfonio, 4-terc-butoxifenildifenilsulfonio, tris(4-terc-butilfenil)sulfonio, tris(4-terc-butoxifenil)sulfonio, dimetilfenilsulfonio, y cualquier combinación de los mismos. Los catalizadores de fosfonio cuaternario adecuados incluyen también, por ejemplo, aquellos compuestos de fosfonio cuaternario desvelados en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.948.855; 3.477.990 y 3.341.580 y en la Patente de Canadá n.º 858.648. Los

55 haluros de benciltrietilamonio son el catalizador preferido, siendo el más preferido el cloruro de benciltrietilamonio.

[0056] Aunque la cantidad de catalizador puede variar debido a factores tales como tiempo de reacción y temperatura de reacción, se prefiere la cantidad más baja de catalizador requerida para producir el efecto deseado. En general, el catalizador puede usarse en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente

60 25 % en peso, preferentemente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 18 % y, más preferentemente, de aproximadamente 2 % a aproximadamente 12 %, basado en el peso total del material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo.

[0057] La epihalohidrina puede funcionar como disolvente y como reactante en la epoxidación. Como alternativa, un

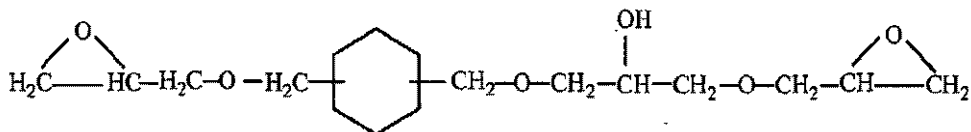
65 disolvente distinto de epihalohidrina puede usarse también en el procedimiento para preparar la resina PACE. El

disolvente distinto de epihalohidrina debería ser inerte a cualquiera de los materiales usados en el procedimiento de preparación de la resina PACE, incluyendo por ejemplo reactivos, catalizadores, productos intermedios formados durante el procedimiento y productos finales. Los disolventes que pueden emplearse opcionalmente en el procedimiento de epoxidación incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, ésteres alifáticos, nitrilos alifáticos, éteres cíclicos, acetonas, amidas, sulfóxidos, alcoholes alifáticos terciarios y cualquier combinación de los mismos.

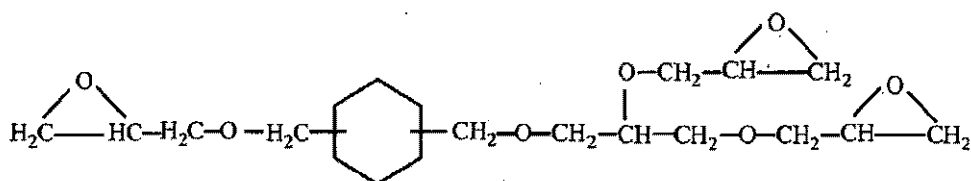
[0058] Los disolventes particularmente preferidos incluyen pentano, hexano, octano, tolueno, xileno, metiletilcetona, metilisobutilcetona, dimetilsulfóxido, éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diclorometano, cloroformo, dicloruro de etileno, metil cloroformo, dimetil éter de etilenglicol, acetonitrilo, terc-butanol, N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; y cualquier combinación de los mismos.

[0059] Si el disolvente distinto de epihalohidrina se emplea en el procedimiento de epoxidación, se prefiere la cantidad mínima de disolvente necesaria para conseguir el resultado deseado. En general, el disolvente puede estar presente en el procedimiento de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 250 % en peso, preferentemente, de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 180 % en peso y, más preferentemente, de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 120 %, basado en el peso total del material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo. El disolvente puede retirarse del producto final al completarse la reacción de formación de la resina epoxi usando métodos convencionales, tal como destilación al vacío.

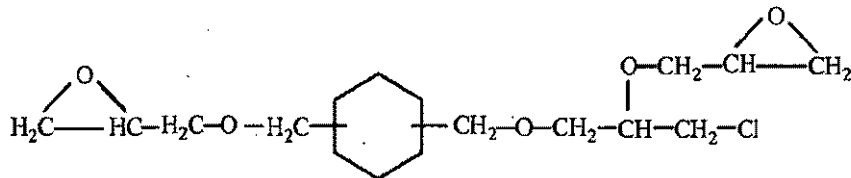
[0060] Un ejemplo específico de la resina PACE es la resina epoxi alifática/cicloalifática polifuncional aislada de la resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol. Debe entenderse que la resina PACE comprende múltiples componentes. Para la resina PACE aislada de la resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, se han identificado los siguientes componentes y pueden estar presentes o no en los productos individuales, dependiendo de los productos químicos y del procesamiento empleados para producir dicha resina epoxi (los isómeros geométricos y la sustitución no se muestran en las estructuras químicas, los múltiples isómeros geométricos que están representados no se dan mediante los nombres químicos, pueden estar presentes otros componentes no identificados):



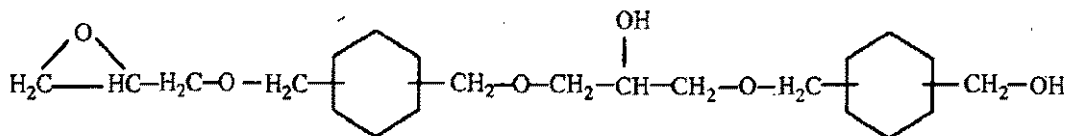
2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-2-[[3(ó 4) [(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-



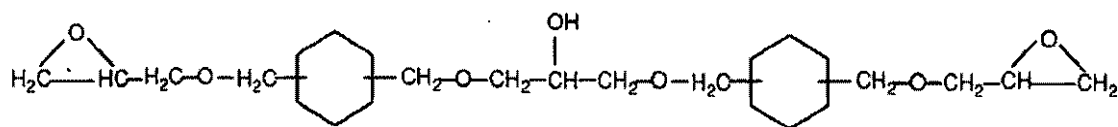
oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2-3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metil]-



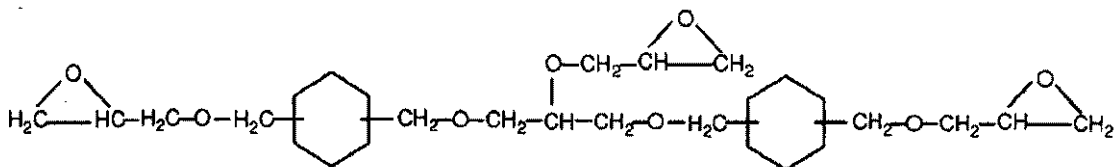
oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metil]-



ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)]metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metil]-



2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-



oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metil]-

10 Una cantidad minoritaria de 3 compuestos monocloro isoméricos se eluyen conjuntamente con este último triglicidil éter.

[0061] El componente (B) de la presente invención puede incluir (i) un agente de curado de resina epoxi, (ii) un catalizador de curado de resina epoxi o (iii) tanto el componente (i) como el componente (ii).

[0062] El agente de curado de resina epoxi y/o el catalizador de curado usados en la presente invención para formar la mezcla termoestable con la resina PACE comprende al menos un material que tiene dos o más átomos de hidrógeno reactivos por molécula. Los átomos de hidrógeno reactivos son reactivos con grupos epóxido, tales como aquellos grupos epóxido contenidos en la resina PACE.

[0063] Algunos de los átomos de hidrógeno pueden ser no reactivos con los grupos epóxido en el procedimiento inicial de formación del producto curado, pero reactivos en un procedimiento posterior de curado de la resina epoxi, donde haya otros grupos funcionales, que sean mucho más reactivos con los grupos epóxido en las condiciones de reacción usadas, presentes en la etapa B o en la reacción de termoendurecido de formación del producto termoendurecido. Por ejemplo, un compuesto reactivo puede tener dos grupos funcionales diferentes, cada uno de los cuales lleva al menos un átomo de hidrógeno reactivo, con un grupo funcional que es inherentemente más reactivo con un grupo epóxido que el otro en las condiciones de reacción usadas. Estas condiciones de reacción pueden incluir el uso de un catalizador que favorece una reacción del átomo o átomos de hidrógeno reactivos de un grupo funcional con un grupo epóxido sobre una reacción del átomo o átomos de hidrógeno reactivos del otro grupo funcional con un grupo epóxido. El catalizador también puede estar latente, por ejemplo en las condiciones de mezclado de la mezcla termoestable, y después activarse en un momento posterior, por ejemplo por calentamiento de la mezcla termoestable catalizada de forma latente.

[0064] Otros átomos de hidrógeno no reactivos pueden incluir también átomos de hidrógeno en los grupos hidroxilo secundarios que se forman durante una reacción de apertura de anillo del epóxido en el procedimiento de producción de un producto parcialmente curado o totalmente curado.

[0065] El agente de curado puede comprender además grupos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos dentro de la estructura del agente de curado. Los grupos alifáticos pueden estar ramificados o no ramificados. Los grupos alifáticos o cicloalifáticos pueden estar también saturados o insaturados y pueden comprender uno o más sustituyentes que son inertes (no reactivos) para el procedimiento de preparación de las composiciones termoestables y artículos termoendurecidos de la presente invención. Los sustituyentes pueden fijarse a un átomo de carbono terminal o pueden estar entre dos átomos de carbono, dependiendo de las estructuras químicas de los sustituyentes. Los ejemplos de tales sustituyentes inertes incluyen átomos de halógeno, preferentemente cloro o bromo, nitrilo, nitro, alquilo, ceto, éter (-O-), tioéter (-S-) o amina terciaria. El anillo aromático, si está presente dentro de la estructura del agente de curado, puede comprender uno o más heteroátomos tales como N, O, S y similares.

[0066] Los ejemplos del agente de curado pueden incluir compuestos tales como (i) di- y polifenoles, (ii) ácidos di- y policarboxílicos, (iii) di- y polimercaptanos, (iv) di- y poliaminas, (v) monoaminas primarias, (vi) sulfonamidas, (vii) aminofenoles, (viii) ácidos aminocarboxílicos, (ix) ácidos carboxílicos que contienen hidroxilo fenólico, (x) sulfanilamidas y (xi) cualquier combinación de dos o más de tales compuestos o similares.

[0067] Los ejemplos de di- y polifenoles (i) incluyen 1,2-dihidroxibenceno (catecol); 1,3-dihidroxibenceno (resorcinol); 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona); 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A); 4,4'-dihidroxidifenil-metano; 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A; 4,4'-tiodifenol; 4,4'-sulfonildifenol; 2,2'-sulfonildifenol; óxido de 4,4'-dihidroxidifenilo; 4,4'-dihidroxibenzofenona; 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; 3,3',5,5'-tetraclorobisfenol A; 3,3'-dimetoxibisfenol A;

3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-dihidroxi-difenilo; 4,4'-dihidroxi-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-alfa-metilestilbeno; 4,4'-dihidroxi-benzanilida; 4,4'-dihidroxi-estilbeno; 4,4'-dihidroxi-alfa-cianoestilbeno; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenceno; 1,4-dihidroxi-3,6-dimetoxibenceno; 1,4-dihidroxi-2-terc-butilbenceno; 1,4-dihidroxi-2-bromo-5-metilbenceno; 1,3-dihidroxi-4-nitrofenol; 1,3-dihidroxi-4-cianofenol, tris(hidroxifenil)metano; 5 dicitopentadieno o un oligómero de los mismos y fenol o productos de condensación de fenol sustituidos; y cualquier mezcla de los mismos.

[0068] Los ejemplos de los ácidos di- y policarboxílicos (ii) incluyen 4,4'-dicarboxidifenilmetano; ácido tereftálico; ácido isoftálico; ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,6-hexanodicarboxílico; ácido 1,4-butanodicarboxílico; 10 ácido dicitopentadienodicarboxílico; tris(carboxifenil)metano; 1,1-bis(4-carboxifenil)ciclohexano; 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-dicarboxidifenilo; 4,4'-dicarboxi-alfa-metilestilbeno; 1,4-bis(4-carboxifenil)-trans-ciclohexano; 1,1'-bis(4-carboxifenil)ciclohexano; 1,3-dicarboxi-4-metilbenceno; 1,3-dicarboxi-4-metoxibenceno; 1,3-dicarboxi-4-bromobenceno; y cualquier combinación de los mismos.

15 **[0069]** Los ejemplos de los di- y polimercaptanos (iii) incluyen 1,3-benzenoditil; 1,4-benzenoditil; 4,4'-dimercapto-difenilmetano; óxido de 4,4'-dimercaptodifenilo; 4,4'-dimercapto-alfa-metilestilbeno; 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-dimercaptodifenilo; 1,4-ciclohexanoditil; 1,6-hexanoditil; 2,2'-dimercaptodietiléter; 1,2-dimercaptopropano; bis(2-mercaptoetil)sulfuro; tris(mercaptifenil)metano; 1,1-bis(4-mercaptifenil)ciclohexano; y cualquier combinación de los mismos.

20 **[0070]** Los ejemplos de las di- y poliaminas (iv) incluyen 1,2-diaminobenceno; 1,3-diaminobenceno; 1,4-diaminobenceno; 4,4'-diaminodifenilmetano; 4,4'-diaminodifenilsulfona; 2,2'-diaminodifenilsulfona; óxido de 4,4'-diaminodifenilo; 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilo; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo; 4,4'-diamino-alfa-metilestilbeno; 4,4'-diaminobenzanilida; 4,4'-diaminoestilbeno; 1,4-bis(4-aminofenil)-trans-ciclohexano; 1,1-bis(4-aminofenil)ciclohexano; tris(aminofenil)metano; 1,4-ciclohexanodiamina; 1,2-ciclohexanodiamina; 25 1,6-hexanodiamina; piperazina; etilendiamina; dietiletriamina; trietilentetramina; tetraetilenpentamina; 1-(2-aminoetil)piperazina; bis(aminopropil)ter; bis(aminopropil)sulfuro; bis(aminometil)norbornano; isoforona diamina; 1,3-xilenodiamina; 2,2'-bis(4-aminociclohexil)propano; 4-(2-aminopropan-2-il)-1-metilciclohexan-1-amina (metano diamina); 1,4-bis(aminociclohexil)metano; 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; 1,4-bis(aminometil)ciclohexano; y 30 cualquier combinación de los mismos.

[0071] Los ejemplos de las monoaminas primarias (v) incluyen amonio; anilina; 4-cloroanilina; 4-metilánilina; 4-metoxianilina; 4-cianoanilina; 2,6-dimetilánilina; óxido de 4-aminodifenilo; 4-aminodifenilmetano; 4-aminodifenilsulfuro; 4-aminobenzofenona; 4-aminodifenilo; 4-aminoestilbeno; 4-amino-alfa-metilestilbeno; 35 metilamina; 4-amino-4'-nitroestilbeno; n-hexilamina; ciclohexilamina; aminonorbornano; N,N-dietiltrimetilendiamina; y cualquier combinación de los mismos.

[0072] Los ejemplos de las sulfonamidas (vi) incluyen fenilsulfonamida; 4-metoxifenilsulfonamida; 4-clorofenilsulfonamida; 4-bromofenilsulfonamida; 4-metilsulfonamida; 4-cianosulfonamida; 40 2,6-dimetilfenilsulfonamida; óxido de 4-sulfonamidodifenilo; 4-sulfonamidodifenilmetano; 4-sulfonamidobenzofenona; 4-sulfonilamidodifenilo; 4-sulfonamidoestilbeno; 4-sulfonamido-alfa-metilestilbeno; y cualquier combinación de los mismos.

[0073] Los ejemplos de los aminofenoles (vii) incluyen o-aminofenol; m-aminofenol; p-aminofenol; 2-metoxi-4-hidroxianilina; 3,5-dimetil-4-hidroxianilina; 3-ciclohexil-4-hidroxianilina; 2,6-dibromo-4-hidroxianilina; 5-butil-4-hidroxianilina; 3-fenil-4-hidroxianilina; 4-(1-(3-aminofenil)-1-metiletil)fenol; 4-(1-(4-aminofenil)etil)fenol; 4-(4-aminofenoxi)fenol; 4-((4-aminofenil)tio)fenol; (4-aminofenil)(4-hidroxifenil)metanona; 4-((4-aminofenil)sulfonil)fenol; 4-(1-(4-amino-3,5-dibromofenil)-1-metiletil)-2,6-dibromofenol; N-metil-p-aminofenol; 4-amino-4'-hidroxi-alfa-metilestilbeno; 4-hidroxi-4'-amino-alfa-metilestilbeno; y cualquier combinación de los mismos.

50 **[0074]** Los ejemplos de los ácidos aminocarboxílicos (viii) incluyen ácido 2-aminobenzoico; ácido 3-aminobenzoico; ácido 4-aminobenzoico; ácido 2-metoxi-4-aminobenzoico; ácido 3,5-dimetil-4-aminobenzoico; ácido 3-ciclohexil-4-aminobenzoico; ácido 2,6-dibromo-4-aminobenzoico; ácido 5-butil-4-aminobenzoico; ácido 3-fenil-4-aminobenzoico; ácido 4-(1-(3-aminofenil)-1-metiletil)benzoico; ácido 4-(1-(4-aminofenil)etil)benzoico; ácido 4-(4-aminofenoxi)benzoico; ácido 4-((4-aminofenil)tio)benzoico; (4-aminofenil)(4-carboxifenil)metanona; ácido 4-((4-aminofenil)sulfonil)benzoico; ácido 4-(1-(4-amino-3,5-dibromofenil)-1-metiletil)-2,6-dibromobenzoico; N-metil-4-aminobenzoico; 4-amino-4'-carboxi-alfa-metilestilbeno; 4-carboxi-4'-amino-alfa-metilestilbeno; glicina; N-metilglicina; ácido 4-aminociclohexano-carboxílico; ácido 4-aminohexanoico; ácido 4-piperidinacarboxílico; ácido 5-aminoftálico; y cualquier combinación de los mismos.

60 **[0075]** Los ejemplos de los ácidos carboxílicos (ix) incluyen ácido 2-hidroxibenzoico; ácido 3-hidroxibenzoico; ácido 4-hidroxibenzoico; ácido 2-metoxi-4-hidroxibenzoico; ácido 3,5-dimetil-4-hidroxibenzoico; ácido 3-ciclohexil-4-hidroxibenzoico; ácido 2,6-dibromo-4-hidroxibenzoico; ácido 5-butil-4-hidroxibenzoico; ácido 3-fenil-4-hidroxibenzoico; ácido 4-(1-(3-hidroxifenil)-1-metiletil)benzoico; ácido 4-(1-(4-hidroxifenil)etil)benzoico; ácido 4-(4-hidroxifenoxi)benzoico; ácido 4-((4-hidroxifenil)tio)benzoico; (4-hidroxifenil)(4-carboxifenil)metanona; 4-((4-

hidroxifenil)sulfonil)benzoico; ácido 4-(1-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-1-metil-etil)-2,6-dibromobenzoico; 4-hidroxi-4'-carboxi-alfa-metilestilbeno; 4-carboxi-4'-hidroxi-alfa-metilestilbeno; ácido 2-hidroxifenilacético; ácido 3-hidroxifenilacético; ácido 4-hidroxifenilacético; ácido 4-hidroxifenil-2-ciclohexanocarboxílico; ácido 4-hidroxifenoxi-2-propanoico; y cualquier combinación de los mismos.

5

[0076] Los ejemplos de las sulfanilamidas (x) incluyen o-sulfanilamida; m-sulfanilamida; p-sulfanilamida; ácido 2-metoxi-4-aminobenzoico; 2,6-dimetil-4-sulfonamido-1-aminobenceno; 3-metil-4-sulfonamido-1-aminobenceno; 5-metil-3-sulfonamido-1-aminobenceno; 3-fenil-4-sulfonamido-1-aminobenceno; 4-(1-(3-sulfonamidofenil)-1-metiletil)anilina; 4-(1-(4-sulfonamido-fenil)etil)anilina; 4-(4-sulfonamidofenoxi)anilina; 4-((4-sulfonamido-fenil)tio)anilina; (4-sulfonamidofenil)(4-aminofenil)metanona; 4-((4-sulfonamidofenil)sulfonil)anilina; 4-(1-(4-sulfonamido-3,5-dibromofenil)-1-metiletil)-2,6-dibromoanilina; 4-sulfonamido-1-N-metilaminobenceno; 4-amino-4'-sulfonamido-alfa-metilestilbeno; 4-sulfonamido-4'-amino-alfa-metilestilbeno; y cualquier combinación de los mismos.

[0077] Los ejemplos particularmente preferidos del catalizador de curado incluyen trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro férrico, cloruro de cinc, tetracloruro de silicio, cloruro estánnico, tetracloruro de titanio, tricloruro de antimonio, complejo de trifluoruro de boro y monoetanolamina, complejo de trifluoruro de boro y trietanolamina, complejo de trifluoruro de boro y piperidina, complejo de piridina-borano, borato de dietanolamina, fluoroborato de cinc, acrilatos metálicos tales como octoato estannoso u octoato de cinc y cualquier combinación de los mismos.

20

[0078] El catalizador de curado puede emplearse en una cantidad que termoendurecerá eficazmente la composición de resina epoxi curable o ayudará en el termocurado de la composición de resina epoxi termoestable. La cantidad del catalizador de curado dependerá también de la resina PACE particular, el agente de curado, si lo hubiera, y la resina epoxi distinta de la resina PACE, si la hubiera, empleada en la composición de resina epoxi termoestable.

25

[0079] En general, el catalizador de curado puede usarse en una cantidad de aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 2 % en peso de la composición de resina epoxi termoestable total. Además, uno o más de los catalizadores de curado pueden emplearse para acelerar o modificar de otra manera el procedimiento de curado de la composición de resina epoxi curable.

30

[0080] Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi termoestable (curable) que comprende los componentes (A) y (B) descritos anteriormente; y (C) opcionalmente, un compuesto de resina epoxi distinto del componente de resina PACE (A).

[0081] La resina epoxi que puede usarse como el componente (C) de la resina epoxi, distinta de la resina PACE, el componente (A) puede ser cualquier compuesto que contiene epóxido que tenga un promedio de más de un grupo epóxido por molécula. El grupo epóxido puede fijarse a cualquier átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno o el único átomo de oxígeno unido fijado al átomo de carbono de un grupo -CO-O-. El átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o el átomo de carbono del grupo -CO-O- puede fijarse a un grupo hidrocarburo alifático, cicloalifático, policicloalifático o aromático. El grupo hidrocarburo alifático, cicloalifático, policicloalifático o aromático puede estar sustituido con cualquier sustituyente inerte incluyendo, aunque sin limitación, átomos de halógeno, preferentemente flúor, bromo o cloro; grupos nitro o los grupos pueden fijarse a los átomos de carbono terminales de un compuesto que contiene un promedio de más de un grupo -(O-CHR^a-CHR^a)_n, donde cada R^a es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o haloalquilo que contiene de uno a dos átomos de carbono, con la condición de que solo un grupo R^a puede ser un grupo haloalquilo, y n tiene un valor de uno a aproximadamente 100, preferentemente de uno a aproximadamente 20, más preferentemente de uno a aproximadamente 10 y, lo más preferentemente, de uno a aproximadamente 5.

[0082] Los ejemplos más específicos de la resina epoxi que pueden usarse como la resina epoxi (C) incluyen diglicidil éteres de 1,2-dihidroxibenceno (catecol); 1,3-dihidroxibenceno (resorcinol); 1,4-dihidroxibenceno (hidroquinona); 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A); 4,4'-dihidroxi-difenilmetano; 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A; 4,4'-tiodifenol; 4,4'-sulfonildifenol; 2,2'-sulfonildifenol; óxido de 4,4'-dihidroxi-difenilo; 4,4'-dihidroxi-benzofenona; 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; 3,3'-5,5'-tetraclorobisfenol A; 3,3'-dimetoxibisfenol A; 4,4'-dihidroxi-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-alfa-metilestilbeno; 4,4'-dihidroxi-benzanilida; 4,4'-dihidroxi-estilbeno; 4,4'-dihidroxi-alfa-cianoestilbeno; N,N'-bis(4-hidroxifenil)tereftalamida; 4,4'-dihidroxi-azobenceno; 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetilazobenceno; 4,4'-dihidroxi-difenilacetileno; 4,4'-dihidroxi-chalcona; 4-hidroxifenil-4-hidroxibenzoato; dipropilenglicol; poli(propilenglicol); tioglicol; el triglicidil éter de tris(hidroxifenil)metano; los poliglicidil éteres de un producto de condensación catalizado por ácido de un fenol o fenol-aldehído sustituido con alquilo o halógeno (resinas novolac); las tetraglicidil aminas de 4,4'-diaminodifenilmetano; 4,4'-diaminoestilbeno; N,N'-dimetil-4,4'-diaminoestilbeno; 4,4'-diaminobenzanilida; 4,4'-diaminobifenilo; el poliglicidil éter del producto de condensación de un dicitopentadieno o un oligómero del mismo y un fenol o un fenol sustituido con alquilo o halógeno; y cualquier combinación de los mismos.

[0083] La resina epoxi que puede usarse como la resina epoxi (C) puede incluir también un producto de resina epoxi avanzado. La resina epoxi avanzada puede ser un producto de la reacción de avance de (a) una resina epoxi con (b)

un di- y polihidroxilo aromático o un compuesto que contiene ácido carboxílico.

[0084] La resina epoxi usada en la reacción de avance puede incluir una cualquiera o más de las resinas epoxi generales mencionadas anteriormente adecuadas para la resina epoxi que comprende los di- o poliglicidil éteres.

5 **[0085]** Los ejemplos del compuesto que contiene ácido di- y polihidroxilo aromático o carboxílico usado en la preparación de la resina epoxi de avance pueden incluir hidroquinona; resorcinol; catecol; 2,4-dimetilresorcinol; 4-clororesorcinol; tetrametilhidroquinona; bisfenol A; 4,4'-dihidroxi-difenilmetano; 4,4'-tiodifenol; 4,4'-sulfonildifenol; 2,2'-sulfonildifenol; óxido de 4,4'-dihidroxi-difenilo; 4,4'-dihidroxi-benzofenona; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; 10 4,4'-bis (4(4-hidroxifenoxi)-fenil-sulfona)-difenil éter; 4,4'-dihidroxi-difenil disulfuro; 3,3',3,5'-tetracloro-4,4'-isopropilidendifenol; 3,3',3,5'-tetrabromo-4,4'-isopropilidendifenol; 3,3'-dimetoxi-4,4'-isopropilidendifenol; 4,4'-dihidroxi-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-alfa-metilestilbeno; 4,4'-dihidroxi-benzanilida; bis(4-hidroxifenil)tereftalato; N,N'-bis(4-hidroxifenil)tereftalamida; bis(4'-hidroxibifenil)tereftalato; 4,4'-dihidroxi-benzoylato; bis(4'-hidroxifenil)-1,4-bencendiimina; 1,1'-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; floroglucinol; pirogalol; 2,2',5,5'-tetrahidroxi-difenilsulfona; 15 tris(hidroxifenil)metano; dicitlopentadieno difenol; tricitlopentadienodifenol; ácido tereftálico; ácido isoftálico; ácido 4,4'-benzanilidicarboxílico; ácido 4,4'-fenilbenzoatodicarboxílico; ácido 4,4'-estilbenodicarboxílico; ácido adípico; y cualquier combinación de los mismos.

[0086] La preparación de los productos de resina epoxi de avance mencionados anteriormente puede realizarse usando métodos conocidos, por ejemplo, una reacción de avance de una resina epoxi con uno o más compuestos adecuados que tiene un promedio de más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula, en el que el átomo de hidrógeno reactivo es reactivo con un grupo epóxido en la resina epoxi.

[0087] La razón del compuesto que tiene un promedio de más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula a la resina epoxi generalmente es de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,95:1, preferentemente de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,8:1, y más preferentemente de aproximadamente 0,10:1 a aproximadamente 0,5:1 equivalentes del átomo de hidrógeno reactivo por equivalente del grupo epóxido en la resina epoxi.

30 **[0088]** Además de los compuestos de ácido dihidroxiaromático y dicarboxílico mencionados anteriormente, los ejemplos del compuesto que tiene un promedio de más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula puede incluir también ditiol, disulfonamida o compuestos que contienen un grupo amina o amida primaria, dos grupos amina secundaria, un grupo amina secundaria y un grupo hidroxifenólico, un grupo amina secundaria y un grupo ácido carboxílico, o un grupo hidroxifenólico y un grupo ácido carboxílico, y cualquier combinación de los mismos.

35 **[0089]** La reacción de avance puede realizarse en presencia o ausencia de un disolvente con la aplicación de calor y mezclado. La reacción de avance puede realizarse a presiones atmosférica, superatmosférica o subatmosférica y a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 260 °C, preferentemente, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 240 °C, y más preferentemente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C.

40 **[0090]** El tiempo requerido para completar la reacción de avance depende de factores tales como la temperatura empleada, la estructura química del compuesto que tiene más de un átomo de hidrógeno reactivo por molécula empleado y la estructura química de la resina epoxi empleada. Una mayor temperatura puede requerir un tiempo de reacción más corto mientras que una temperatura más baja requiere un periodo más largo del tiempo de reacción.

45 **[0091]** En general, el tiempo para que se complete la reacción de avance puede variar de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 8 horas, y más preferentemente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas.

50 **[0092]** Puede añadirse también un catalizador en la reacción de avance. Los ejemplos del catalizador pueden incluir fosfinas, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio y aminas terciarias. El catalizador puede emplearse en cantidades de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,03 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso y más preferentemente de aproximadamente el 0,05 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso basado en el peso 55 total de la resina epoxi.

[0093] Se proporciona otros detalles respecto a la reacción de avance, útiles en la preparación del producto de resina epoxi de avance (C), en la Patente de Estados Unidos n.º 5.736.620 y en *Handbook of Epoxy Resins* de Henry Lee y Kris Neville.

60 **[0094]** El término "curable" (denominado también "termoestable") significa que la composición es capaz de someterse a condiciones que llevarán a la composición a un estado o condición curada o termoendurecida. Los términos "curado" o "termoendurecido" los definen L. R. Whittington in Whittington's Dictionary of Plastics (1968) en la página 239 de la siguiente manera: "Resina o compuestos plásticos que, en su estado final como artículos 65 acabados, son sustancialmente infundibles e insolubles. Las resinas termoestables a menudo son líquidas en alguna

etapa de su fabricación o procesamiento, se curan por calor, catálisis o algún otro medio químico. Después de curarse totalmente, los artículos termoendurecidos no pueden reblandecerse mediante calor. Algunos plásticos que normalmente son termoplásticos pueden hacerse termoestables mediante la reticulación con otros materiales".

5 **[0095]** La composición de resina epoxi termoestable de la presente invención se prepara mezclando la resina PACE y, opcionalmente, una resina epoxi distinta de la resina PACE con el agente de curado y/o catalizador en cantidades que termocurarán eficazmente la composición de resina epoxi curable, entendiéndose que las cantidades dependerán de la resina PACE específica, cualquier resina epoxi usada opcionalmente y el agente de curado y/o catalizador empleados.

10

[0096] En general, la relación del agente de curado (B) y la resina PACE (A) y la resina epoxi distinta de la resina PACE (C), si se usa, es de aproximadamente 0,60:1 a aproximadamente 1,50:1, y preferentemente de aproximadamente 0,95:1 a aproximadamente 1,05:1 equivalentes de átomos de hidrógeno reactivo presentes en el agente de curado por equivalente del grupo epóxido en la resina o resinas epoxi en las condiciones empleadas para el curado.

15

[0097] Una composición de resina epoxi curable preferida de la presente invención comprende un agente de curado alifático y/o cicloalifático y la resina PACE. La composición de resina epoxi curable, cuando se cura, proporciona una resina epoxi curada libre de cualquier grupo aromático.

20

[0098] Una composición de resina epoxi curable preferida más específica de la presente invención comprende un agente de curado de alquilenamina (polialquilenpoliamina) tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina o trietilentetraamina y la resina PACE. La composición de resina epoxi curable, cuando se cura, proporciona una resina epoxi curada libre de cualquier grupo aromático.

25

[0099] Otra composición de resina epoxi curable preferida de la presente invención comprende (1) un agente de curado alifático y/o cicloalifático, (2) la resina PACE y (3) una resina epoxi distinta de la resina PACE en la que la resina epoxi (3) comprende una o más de una resina epoxi alifática y/o cicloalifática. La composición de resina epoxi curable, cuando se cura, proporciona una resina epoxi curada libre de cualquier grupo aromático.

30

[0100] Una composición de resina epoxi curable preferida más específica de la presente invención comprende (1) un agente de curado de alquilenamina (polialquilenpoliamina), (2) la resina PACE y (3) una resina epoxi distinta de la resina PACE, en la que la resina epoxi (3) comprende una o más de una resina epoxi alifática y/o cicloalifática. La composición de resina epoxi, cuando se cura, proporciona una resina epoxi curada libre de cualquier grupo aromático.

35

[0101] La composición de resina epoxi termoestable puede combinarse también con al menos un aditivo incluyendo, por ejemplo, un acelerador del curado, un disolvente o diluyente, un modificador tal como un modificador de flujo y/o un espesante, un agente de refuerzo, una carga, un pigmento, un colorante, un agente de liberación del molde, un agente de humectación, un estabilizador, un agente retardante de llama, un tensioactivo o cualquier combinación de los mismos.

40

[0102] El aditivo puede combinarse con la resina PACE, el agente de curado, si se usa, y la resina epoxi distinta de la resina PACE, si se usa, o cualquier combinación de los mismos, antes de su uso para la preparación de la composición de resina epoxi termoestable de la presente invención.

45

[0103] Estos aditivos pueden añadirse en cantidades funcionalmente equivalentes, por ejemplo, el pigmento y/o el colorante pueden añadirse en cantidades que proporcionarán a la composición el color deseado. En general, la cantidad de los aditivos puede ser de aproximadamente cero % en peso a aproximadamente 20 % en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 3 % en peso basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable.

50

[0104] El acelerador del curado que puede emplearse en el presente documento incluye, por ejemplo, mono, di, tri y tetrafenoles; fenoles clorados; ácidos mono o dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos; ácidos carboxílicos aromáticos; ácidos hidroxibenzoicos; ácidos salicílicos halogenados; ácido bórico; ácidos sulfónicos aromáticos; imidazoles; aminas terciarias; aminoalcoholes; aminopiridinas; aminofenoles; mercaptofenoles y cualquier mezcla de los mismos.

55

[0105] Los aceleradores del curado particularmente adecuados incluyen 2,4-dimetilfenol; 2,6-dimetilfenol; 4-metilfenol; 4-terc-butilfenol; 2-clorofenol; 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 4-nitrofenol; 1,2-dihidroxibenceno; 1,3-dihidroxibenceno; 2,2'-dihidroxibifenilo; 4,4'-isopropilidendifenol; ácido valérico; ácido oxálico; ácido benzoico; ácido 2,4-diclorobenzoico; ácido 5-clorosalicílico; ácido salicílico; ácido p-toluenosulfónico; bencenosulfónico; ácido hidroxibenzoico; 4-etil-2-metilimidazol; 1-metilimidazol; trietilamina; tributilamina; N,N-dietiletanolamina; N,N-dimetilbencilamina; 2,4,6-tris(dimetilamino)fenol; 4-dimetilaminopiridina; 4-aminofenol; 2-aminofenol;

65

4-mercaptófenol; y cualquier combinación de los mismos.

[0106] Los ejemplos del disolvente o diluyente que puede emplearse en el presente documento incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, éteres alifáticos, nitrilos alifáticos, éteres cíclicos, glicol éteres, ésteres, cetonas, amidas, sulfóxidos y cualquier combinación de los mismos.

[0107] Los disolventes particularmente adecuados incluyen pentano; hexano; octano; tolueno; xileno; metiletilcetona; metilisobutilcetona; dimetilsulfóxido; éter dietílico, tetrahidrofurano; diclorometano; cloroformo; dicloruro de etileno; metil cloroformo; dimetil éter de etilenglicol; metil éter de dietilenglicol; metil éter de dipropilenglicol; N-metilpirrolidinona; acetonitrilo; sulfolano; 1,4-dioxano; N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; y cualquier combinación de los mismos.

[0108] Los modificadores, tales como el espesante y el medidor de flujo, pueden emplearse en cantidades de cero % en peso a aproximadamente 10 % en peso, preferentemente, de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 6 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de combinación de resina epoxi termoestable.

[0109] El material de refuerzo que puede emplearse en el presente documento incluye fibras naturales y sintéticas en forma de material textil tejido, malla, monofilamento, multifilamento, fibra unidireccional, ovillo, fibra aleatoria o filamento, carga inorgánica o filamento fino o esfera hueca. Otro material de refuerzo adecuado incluye vidrio, carbón, cerámico, nailon, rayón, algodón, aramida, grafito, polialquiletereftalatos, polietileno, polipropileno, poliésteres y cualquier combinación de los mismos.

[0110] La carga que puede emplearse en el presente documento incluye, por ejemplo, óxido inorgánico, microesfera cerámica, microesfera de plástico, microesfera de vidrio, filamento fino inorgánico, carbonato de calcio y cualquier combinación de los mismos.

[0111] La carga puede emplearse en una cantidad de aproximadamente cero % en peso a aproximadamente 95 % en peso, preferentemente de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable.

[0112] Otra realización de la presente invención comprende un producto parcialmente curado (etapa B) (termoendurecido) de la composición de resina epoxi termoestable descrita anteriormente.

[0113] El procedimiento de termoendurecido de la composición de resina epoxi termoestable de la presente invención puede realizarse a presión atmosférica (por ejemplo, 760 mm Hg), superatmosférica o subatmosférica y una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 250 °C y más preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C.

[0114] El tiempo requerido para completar el curado puede depender de la temperatura empleada. Temperaturas más altas generalmente requieren un periodo de tiempo más corto, mientras que temperaturas menores generalmente requieren periodos de tiempo más largos. En general, el tiempo requerido para completar el curado es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 48 horas, preferentemente de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 24 horas y más preferentemente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 12 horas.

[0115] También puede funcionar para termocurar parcialmente la composición de resina epoxi termoestable de la presente invención para formar un producto de la etapa B y posteriormente curar el producto de la etapa B completamente en un momento posterior.

[0116] Otra realización de la presente invención comprende un artículo preparado a partir del producto de la etapa B o totalmente curado (termoendurecido) descrito anteriormente. El artículo puede incluir, por ejemplo, recubrimientos, especialmente recubrimientos protectores con excelente resistencia a disolvente, resistencia a la humedad, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto y resistencia a las condiciones ambientales (por ejemplo, resistencia UV, y propiedades de antidesintegración pulverulenta).

[0117] Además de los recubrimientos, las composiciones de resina PACE termoestable y artículos termoendurecidos de la presente invención pueden emplearse beneficiosamente en una amplia diversidad de otros usos finales tal como, por ejemplo, uso como un endurecedor reactivo para artículos termoendurecidos incluyendo artículos termoendurecidos basados en resina epoxi; recubrimientos de latas y bobinas; recubrimientos de mantenimiento incluyendo recubrimientos para piedra, hormigón e inundaciones; recubrimientos marinos incluyendo recubrimientos antiincrustaciones; recubrimientos en polvo incluyendo de tipo tanto decorativo como funcional; recubrimientos de automoción; recubrimientos resistentes a la corrosión; laminados y compuestos eléctricos o estructurales; encapsulaciones; piezas moldeadas generales; recubrimientos para otros plásticos y metales; sellantes; bobinados de filamento; productos de moldeo, hormigón modificado con polímero; aglutinantes; adhesivos incluyendo

adhesivos de vidrio para ventana; lacas para pinturas y barnices.

[0118] Los artículos que comprenden una resina epoxi curada totalmente alifática/cicloalifática (sin anillos aromáticos) de la presente invención son especialmente deseables para su equilibrio destacado de propiedades físicas y mecánicas.

Ejemplos

[0119] Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención en detalle.

10

[0120] Las siguientes abreviaturas convencionales se usan en los Ejemplos, Ejemplos de Referencia y Ejemplos Comparativos: "GC" significa cromatografía de gases (contexto cromatográfico); MS significa espectrometría de masas (contexto espectrométrico); "DSC" significa calorimetría diferencial de barrido, Tg significa temperatura de transición vítrea; "EEW" significa peso equivalente de epóxido; "AHEW" significa peso equivalente de hidrógeno de amina; "DI" significa desionizada; "meq" significa miliequivalentes; "eq" significa equivalentes; "p" significa peso; "min" significa minuto(s); "h" significa hora(s); "g" significa gramo(s); "ml" significa mililitro(s); "l" significa litro(s); "LPM" significa litros por minuto; "µm" significa micrómetro(s); "mm" significa milímetro(s); "m" significa metro(s); "cp" significa centipoise; "J" significa julio(s); "EDA" significa etilendiamina; "DETA" significa dietilentriamina y "TETA" significa trietilentetramina.

20

[0121] En los siguientes Ejemplos, Ejemplos de Referencia y Ejemplos Comparativos, se usan equipos y métodos analíticos convencionales tales como, por ejemplo, los siguientes:

Análisis cromatográfico de gases: % de área

25

[0122] En el método general, se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II Plus usando una columna capilar DB-1 (61,4 m por 0,25 mm con un espesor de película de 0,25 µm, Agilent). La columna se mantuvo en el horno cromatográfico a una temperatura inicial de 50 °C. Tanto la entrada del inyector como el detector de ionización de llama se mantuvieron a 300 °C. Un flujo de gas portador de helio a través de la columna se mantuvo a 1,1 ml por min. Para los análisis de las resinas epoxi durante la síntesis o a partir de la evaporación rotatoria, una temperatura inicial del horno de 50 °C con calentamiento a 12 °C por min hasta una temperatura final de 300 °C reveló que esencialmente todos los componentes de bajo punto de ebullición, incluyendo la epichlorhidrina residual, ciclohexanodimetanoles y monoglicidil éteres de los ciclohexanodimetanoles se habían retirado mediante la evaporación rotatoria. Para los análisis de las resinas PACE, se empleó una temperatura inicial del horno de 250 °C con calentamiento a 13,3 °C por min hasta una temperatura final de 300 °C para una elución completa de todos los componentes oligoméricos en un tiempo total de 50 min para el análisis. Todos los análisis GC en % de área no son una medida cuantitativa de ningún componente dado.

[0123] Las muestras para el análisis GC se prepararon por recogida de una alícuota de 0,5 ml del producto de la suspensión de la epoxidación y la adición a un vial que contenía 1 ml de acetonitrilo. Después de agitar para mezclar, una porción de la suspensión en acetonitrilo se cargó en una jeringa de 1 ml (Norm-Ject, totalmente de polipropileno/polietileno, Henke Sass Wolf GmbH) y se hizo pasar a través de un filtro de jeringa (Acrodisc CR 13 con una membrana de PTFE de 0,2 µm, Pall Corporation, Gelman Laboratories) para retirar cualquier residuo insoluble.

[0124] Análisis cromatográfico de gases normalizado internamente para el porcentaje en peso de diglicidil éteres residuales de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol en la resina epoxi cicloalifática polifuncional

[0124] Se desarrolló un método de patrón interno de un solo punto para el análisis GC de los diglicidil éteres residuales de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol que quedaban en las resinas PACE. Se seleccionó ciclohexanona como el patrón interno, puesto que tenía un tiempo de retención que era diferente del de cualquier otro componente observado en los análisis de los productos de epoxidación. Para los análisis que usaban un patrón interno, se empleó una temperatura inicial del horno de 50 °C con calentamiento a 12 °C por min hasta una temperatura final de 300 °C. Para el patrón del diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, se empleó corte por destilación. Este corte por destilación contenía 0,71% en peso de monoglicidil éteres y 99,29% en peso de diglicidil éteres. Una muestra de 0,2500 g del patrón de los diglicidil éteres más 0,7500 g de acetonitrilo más 5 µl de ciclohexanona, que pesaban 0,0047 g, se añadió a un vial de vidrio. Se realizaron tres inyecciones separadas en el cromatógrafo de gases y los recuentos de área resultantes se promediaron para la ciclohexanona y para el diglicidil éter. Estos datos se usaron para calcular el factor de respuesta interna de la siguiente manera:

$$\text{Factor de Respuesta Interna} = \frac{(\text{área de patrón interno}) (\text{cantidad de diglicidil éteres})}{(\text{cantidad de patrón interno}) (\text{área de diglicidil éteres})}$$

60

[0125] Se añadió una alícuota (aproximadamente 0,2500 g) de la resina PACE, acetonitrilo (aproximadamente 0,7500 g) y ciclohexanona (5 ml, aproximadamente 0,0047 g) a un vial de vidrio y se analizó por GC. Usando los

datos del análisis GC más el factor de respuesta interno, se realizó en siguiente cálculo:

$$\text{Cantidad de Diglicidil Éteres} = \frac{\text{(cantidad de patrón interno)} \times \text{(área de diglicidil éteres)}}{\text{(área del patrón interno)}} \times \text{(Factor de Respuesta Interno)}$$

Cono I.C.I. y viscosidad de placa

5

[0126] La viscosidad se determinó en un cono I.C.I. y la viscosidad en un viscosímetro de placas (modelo VR-4540) a 25 °C. En el método, el viscosímetro equipado con un husillo de 0 - 40 poise (modelo VR-4140) y equilibrado a 25 °C se calibró a cero y después la muestra se aplicó y se mantuvo 2 minutos con viscosidad, después se comprobó y se tomó la lectura después de 15 segundos. Se completaron uno o más ensayos de viscosidad por duplicado usando una alícuota reciente del producto particular a ensayar. Se promediaron las mediciones individuales.

Análisis de porcentaje de epóxido/peso equivalente de epóxido

15 [0127] Se usó un método de valoración convencional para determinar el porcentaje de epóxido en las diversas resinas epoxi [Jaý, R. R., "Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines", Analytical Chemistry, 36, 3, 667-668 (marzo, 1964).]. En la presente adaptación de este método, la muestra se pesó cuidadosamente (el peso de la muestra varía de 0,2 - 0,25 g), se disolvió en diclorometano (15 ml) seguido de la adición de una solución de bromuro de tetraetilamonio en ácido acético (15 ml). La solución resultante se trató con 3 gotas de indicador violeta de cristal (0,1 % p/v en ácido acético) y se valoró con ácido perclórico 0,1 N en ácido acético en un valorador Metrohm 665 Dosimat (Brinkmann). La valoración de un blanco que consistía en diclorometano (15 ml) y una solución de bromuro de tetraetilamonio en ácido acético (15 ml) proporcionó corrección para el fondo del disolvente.

El porcentaje de epóxido y EEW se calcularon usando las siguientes ecuaciones:

25

$$\% \text{ Epóxido} = \frac{[(\text{ml de la muestra valorada}) - (\text{ml del blanco valorado})] \times (0,4303)}{(\text{g de muestra valorada})}$$

$$\text{EEW} = \frac{4303}{\% \text{ de epóxido}}$$

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

30 [0128] Para el análisis, (1) curado de combinaciones termoeestables de una resina PACE con un agente de curado y de (2) Tg de una muestra curada, se empleó un DSC 2910 Modulado DSC (TA Instruments). Se usó una velocidad de calentamiento de 7 °C por min de 0 °C a 250 °C bajo una corriente de nitrógeno que fluía a 35 centímetros cúbicos por min. Cada muestra analizada para el curado estaba contenida en un recipiente de aluminio y cubierta de forma floja (no sellada) con una tapa de aluminio. Cada muestra curada para el análisis de Tg estaba contenida en un recipiente de aluminio abierto. El ensayo de peso de la muestra respectiva se da con los resultados obtenidos.

Ejemplo de referencia 1 - síntesis en dos etapas de resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol

40 [0129] La epoxidación de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol (diol UNOXOL™) se realizó usando dos etapas de una adición de hidróxido sódico acuoso seguido de destilación al vacío fraccionada para separar los constituyentes de la resina epoxi:

A. Reacción de epoxidación

45 [0130] Un reactor de fondo redondo de vidrio de 4 bocas y 5 l se cargó con el diol UNOXOL™ (432,63 g, 3,0 moles, 6,0 eq hidroxilo), epiclorhidrina (1110,24 g, 12,0 moles, relación eq hidroxilo epiclorhidrina:Diol UNOXOL™ 2:1), tolueno (2,5 l) y cloruro de benciltriethylamonio (43,62 g, 0,1915 mol) en el orden indicado. [El dialcohol cíclico UNOXOL™ es una marca comercial registrada de Union Carbide Corporation]. El reactor se equipó adicionalmente con un condensador (mantenido a 0 °C), un termómetro, un adaptador Claisen, una entrada de nitrógeno superior (se usó 1 LPM de N₂), y un conjunto de agitador (paleta de Teflon™, árbol de vidrio, motor de velocidad variable).

50 [La resina de flurocarbono Teflon™ es una marca comercial de E. I. duPont de Nemours]. Un controlador supervisaba la temperatura registrada en el termómetro en el reactor y proporcionaba calentamiento mediante una manta calefactora colocada bajo el reactor, así como enfriamiento, suministrado por un par de ventiladores situados en el exterior del reactor. Se añadió hidróxido sódico (360,0 g, 9,0 moles) disuelto en agua DI (360 g) para la adición inicial a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, y después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 25 °C seguido por el inicio de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó autocalentar hasta 40 °C durante el tiempo de adición del hidróxido sódico acuoso y después se mantuvo a esta temperatura por enfriamiento con los ventiladores,

- según fuera necesario. De esta manera, después de 130 min, se añadió un 42,3 % del hidróxido sódico acuoso, provocando que la temperatura de reacción primero alcanzara los 39-40 °C y después permaneciera en este intervalo de temperatura durante el resto de la adición de hidróxido sódico acuoso. La adición del hidróxido sódico acuoso requirió un total de 248 minutos. Después de 16 horas de post-reacción, la temperatura había disminuido a 26 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor seguido de la adición de 1,5 l de agua DI a la sal y el tolueno residual se dejó atrás en el reactor. Después de la adición en un embudo de separación de 2 l y sedimentación, la capa de tolueno que se separó de la solución de sal acuosa se recuperó y se combinó de vuelta con la capa orgánica decantada. La capa acuosa se descartó como residuo. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno) y la epíclorhidrina no reaccionada puso de manifiesto la presencia de un 4,51 % de área de componentes ligeros, un 2,32 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 43,14 % de área de monoglicidil éteres, un 0,14 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 45,83 % de área de diglicidil éteres y un 4,06 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.
- 15 **[0131]** La capa orgánica se volvió a cargar en el reactor junto con cloruro de benciltrietilamonio reciente (21,81 g, 0,1915 moles). El hidróxido sódico (180 g, 4,5 moles) disuelto en agua DI (180 g) se añadió a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 24 °C seguido del inicio de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó autocalentar durante el tiempo de adición del hidróxido sódico acuoso. De esta manera, después de 120 minutos, se añadió el 100 % del hidróxido sódico acuoso, provocando que la temperatura de la reacción alcanzara un máximo de 34,5 °C. Después de 16,2 h de post-reacción la temperatura había disminuido a 24 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor seguido de la adición de 1,0 l de agua DI a la sal y el tolueno residual se dejó atrás en el reactor. Después de la adición en un embudo de separación de 2 l y la sedimentación, la capa de tolueno que se separó de la solución de sal acuosa se recuperó y se combinó de vuelta con la capa orgánica decantada. La capa acuosa se descartó como residuo. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno) y la epíclorhidrina no reaccionada puso de manifiesto la presencia de un 5,16 % de área de componentes ligeros, un 0,27 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 13,64 % de área de monoglicidil éteres, un 0,26 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 73,68 % de área de diglicidil éteres y un 6,99 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.

B. Aislamiento del producto de resina epoxi

- 35 **[0132]** Después de la retirada de la capa acuosa de la reacción con la segunda adición de hidróxido sódico acuoso, la capa orgánica se dividió equitativamente entre el par de embudos en separación y los contenidos de cada embudo de separación respectivos después se lavaron con agua DI (400 ml) con agitación vigorosa. El producto lavado se dejó sedimentar durante 2 h, después la capa acuosa se retiró y se descartó como residuo. Un segundo lavado se completó usando el método mencionado anteriormente con sedimentación durante una noche (20 h) requerida para resolver completamente las capas orgánica y acuosa. La solución orgánica turbia combinada se filtró a través de un lecho de sulfato sódico granular anhidro en un embudo de fritada de vidrio de 600 ml proporcionando un filtrado transparente.

- 45 **[0133]** La evaporación rotatoria del filtrado usando una temperatura máxima del baño de aceite de 106 °C hasta un vacío final de 2,4 mm de Hg retiró la mayor parte de los volátiles. Se recuperó un total de 731,45 g de líquido transparente de color amarillo claro tras completarse la evaporación rotatoria. El análisis GC tras la normalización para retirar el disolvente (acetonitrilo) reveló la presencia de un 14,37 % de área de monoglicidil éteres, un 0,20 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 81,98 % de área de diglicidil éteres y un 3,45 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC. De esta manera, el análisis GC reveló que esencialmente todos los componentes de bajo punto de ebullición, incluyendo epíclorhidrina residual, se habían retirado.

C. Destilación al vacío fraccionada

- 55 **[0134]** Una porción (730,72 g) del producto de la evaporación rotatoria se añadió a un reactor de fondo redondo de vidrio de 3 bocas y 1 l equipado con agitador magnético y un termómetro para supervisar la temperatura del recipiente. Una columna de destilación Vigreux encamisada al vacío integral de una pieza y cabezal se fijó al reactor. La columna de destilación proporcionaba nominalmente de 9 a 18 platos teóricos, dependiendo del modo de operación. El cabezal de destilación estaba equipado con un termómetro superior, condensador de aire enfriado, un receptor y una salida de vacío. Se empleó una bomba de vacío junto con una trampa de nitrógeno líquido y un manómetro de vacío de conductividad térmica digital en línea. La agitación comenzó seguido de aplicación de vacío completo y después aumentó progresivamente el calentamiento usando una manta calefactora controlada termostáticamente. Se usó un receptor limpio para recoger cada corte de destilación respectivo. Durante la destilación, se tomaron cortes de destilación iniciales para retirar secuencialmente todos los componentes que 65 ebullicían por debajo de los ciclohexanodimetanoles, todos los ciclohexanodimetanoles no reaccionados y la mayor

parte de los monoglicidil éteres. Los cortes de destilación finales, que pretendían retirar selectivamente el diglicidil éter, que salía del producto oligomérico (215,32 g) en el recipiente de destilación. El análisis GC usando un patrón interno de ciclohexanona reveló que los oligómeros contenían un 5,51 % en peso residual de diglicidil éter, siendo el resto oligómeros. Después de la normalización para retirar los picos asociados con el disolvente acetonitrilo y el diglicidil éter, el análisis GC demostró que los siguientes componentes oligoméricos contenían múltiples isómeros:

- 4,52 % de área 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(o 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]- y oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-
- 10 20,39 % de área oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-
- 1,44 % de área ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-
- 15 22,03 % de área 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-
- 51,62 % de área oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-
- 20 La valoración demostró un EEW de 197,1. La viscosidad en cono L.C.I. y placa era de 3472 cp.

Ejemplo de referencia 2 - síntesis en dos etapas de resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol con reciclado de monoglicidil éter y diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol en la etapa 1

- 25 **[0135]** La epoxidación de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol (diol UNOXOL™) se realizó usando dos etapas de adición de hidróxido sódico acuoso con reciclado de MGE y DGE de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol en la primera etapa seguido de destilación al vacío fraccionada para separar los constituyentes de la resina epoxi:

A. Reacción de epoxidación

- 30 **[0136]** Un reactor de fondo redondo de vidrio de 4 bocas y 5 l se cargó con el diol UNOXOL™ (432,63 g, 3,0 moles, 6,0 eq de hidroxilo), epiclorhidrina (1110,24 g, 12,0 moles, relación de eq hidroxilo epiclorhidrina:diol UNOXOL™ 2:1), tolueno (2,5 l), cloruro de benciltrietilamonio (43,62 g, 0,1915 mol), y una corriente de reciclado que consistía en monoglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol (63,42 g, 0,3167 mol) y diglicidil éter de cis-, trans-
- 35 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol (150,88 g, 0,5886 mol) en el orden indicado. El reactor se equipó adicionalmente como se ha especificado en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. Se añadió hidróxido sódico (360,0 g, 9,0 moles) disuelto en agua DI (360 g) para la adición inicial a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 22 °C seguido del comienzo de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó
- 40 autocalentar a 40 °C durante el tiempo de adición de hidróxido sódico acuoso y después se mantuvo a esa temperatura por enfriamiento desde los ventiladores según fue necesario. De esta manera, después de 92 min, se añadió un 43,2 % del hidróxido sódico acuoso provocando que la temperatura de la reacción alcanzara en primer lugar 39-40 °C y después permaneciera a ese intervalo de temperatura durante el resto de la adición del hidróxido sódico acuoso. La adición del hidróxido sódico acuoso requirió un total de 222 min. Después de 15,8 h de post-
- 45 reacción la temperatura había bajado a 27,5 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor y se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno), y la epiclorhidrina no reaccionada, reveló la presencia de un 2,91 % de área de componentes ligeros, un 2,15 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 36,05 % de área de monoglicidil éteres, un 0,17 % de área de un par
- 50 de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 56,34 % de área de diglicidil éteres, y un 2,38 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.

- [0137]** La capa orgánica se volvió a cargar en el reactor junto con cloruro de benciltrietilamonio reciente (21,81 g, 0,1915 mol). Se añadió hidróxido sódico (180 g, 4,5 moles) disuelto en agua DI (180 g) a un embudo de adición
- 55 purgado en el brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 24 °C seguido del comienzo de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó autocalentar durante el tiempo de adición del hidróxido sódico acuoso. De esta manera, después de 135 min, se añadió el 100 % del hidróxido sódico acuoso, provocando que la temperatura de reacción alcanzara un máximo de 34,5 °C. Después de 16,35 h de post-reacción, la temperatura había caído a
- 60 24 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor y se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno), y la epiclorhidrina sin reaccionar, reveló la presencia de un 6,73 % de área de componentes ligeros, un 0,29 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 12,95 % de área de monoglicidil éteres, un 0,29 % de área de un par de componentes asociados con los picos de
- 65 diglicidil éter, un 77,55 % de área de diglicidil éteres, y un 2,19 % de área de oligómeros que eran volátiles en las

condiciones del análisis GC.

B. Aislamiento del producto de resina epoxi

5 **[0138]** La capa acuosa de la reacción se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. La evaporación rotatoria del filtrado usando una temperatura máxima del baño de aceite de 100 °C hasta un vacío final de 2,7 mm de Hg retiró la mayor parte de los volátiles. Se recuperó un total de 964,46 g de líquido transparente de color amarillo claro tras completarse la evaporación rotatoria. El análisis GC tras la normalización para retirar el disolvente (acetonitrilo) reveló la presencia de un 12,58 % de área de monoglicidil éteres, un 0,24 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 83,12 % de área de diglicidil éteres, y un 4,06 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC. De esta manera, el análisis GC reveló que esencialmente todos los componentes de bajo punto de ebullición, incluyendo la epíclorhidrina residual, se habían retirado.

15 C. Destilación al vacío fraccionada

[0139] Una porción (964,27 g) del producto de la evaporación rotatoria se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. Los cortes de destilación final buscaban la retirada selectiva del diglicidil éter, dejando el producto oligomérico (283,86 g) en el recipiente de destilación. El análisis GC usando un patrón interno de ciclohexanona reveló que los oligómeros contenían un 7,67 % en peso de diglicidil éter residual, siendo el resto los oligómeros. Después de la normalización para retirar los picos asociados con el disolvente acetonitrilo y el diglicidil éter, el análisis GC demostró que los siguientes componentes oligoméricos contenían múltiples isómeros:

25 2,97 % de área 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]- y oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-

18,91 % de área oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-

30 2,31 % de área ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-

27,24 % de área 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-

35 48,57 % de área oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-

La valoración demostró un EEW de 198,1. La viscosidad en cono I.C.I. y placa era de 3316 cp.

Ejemplo de referencia 3 - síntesis en tres etapas de resina epoxi de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol

40 **[0140]** La epoxidación de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol (diol UNOXOL™) se realizó usando tres etapas de hidróxido sódico acuoso seguido de destilación al vacío fraccionada para separar los constituyentes de la resina epoxi:

A. Reacción de epoxidación

45 **[0141]** Un reactor de fondo redondo de vidrio de 4 bocas de 5 l se cargó con un diol UNOXOL™ (432,63 g, 3,0 moles, 6,0 eq de hidroxilo), epíclorhidrina (1110,24 g, 12,0 moles, relación eq hidroxilo de epíclorhidrina:diol UNOXOL™ 2:1), tolueno (2,5 l), y cloruro de benciltriethylamonio (43,62 g, 0,1915 moles) en el orden indicado. El reactor se equipó adicionalmente como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. Se añadió hidróxido sódico (360,0 g, 9,0 moles) disuelto en agua DI (360 g) para la adición inicial a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 21 °C seguido del comienzo de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó auto-calentar a 40 °C durante el tiempo de adición de hidróxido sódico acuoso y después se mantuvo a esa temperatura por enfriamiento desde los ventiladores, según fue necesario. De esta manera, después de 55 min, se añadió un 25 % del hidróxido sódico acuoso provocando que la temperatura de reacción alcanzara en primer lugar 39-40 °C y después permaneciera en ese intervalo de temperatura durante el resto de la adición de hidróxido sódico acuoso. La adición del hidróxido sódico acuoso requirió un total de 280 min. Después de 14,3 h de post-reacción la temperatura había caído a 30 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor y se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno) y la epíclorhidrina no reaccionada reveló la presencia de un 2,44 % de área de componentes ligeros, un 2,79 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 39,77 % de área de monoglicidil éteres, un 0,12 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 50,91 % de área de diglicidil éteres, y un 3,73 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.

65

[0142] La capa orgánica se volvió a cargar en el reactor junto con cloruro de benciltrietilamonio reciente (21,81 g, 0,1915 moles). Se añadió hidróxido sódico (180 g, 4,5 moles) disuelto en agua DI (180 g) a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 23,5 °C seguido del comienzo de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó autocalentar durante el tiempo de adición del hidróxido sódico acuoso. De esta manera, después de 105 min, se añadió un 91,7 % del hidróxido sódico acuoso provocando que la temperatura de reacción alcanzara un máximo de 39 °C y después permaneciera en ese intervalo de temperatura durante el resto de la adición del hidróxido sódico acuoso. Después de 16,2 h de post-reacción, la temperatura había caído a 24 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor y se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno) y epiclorhidrina no reaccionada reveló la presencia de un 3,02 % de área de componentes ligeros, un 0,22 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 10,83 % de área de monoglicidil éteres, un 0,26 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 79,56 % de área de diglicidil éteres, y un 5,96 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.

[0143] La capa orgánica se volvió a cargar en el reactor junto con cloruro de benciltrietilamonio reciente (10,91 g, 0,0958 mol). Se añadió hidróxido sódico (90 g, 2,25 moles) disuelto en agua DI (90 g) a un embudo de adición purgado en un brazo lateral, sellado con un tapón de vidrio molido, después se fijó al reactor. La agitación comenzó para dar una mezcla a 24 °C seguido del comienzo de la adición gota a gota de la solución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se dejó autocalentar durante el tiempo de adición del hidróxido sódico acuoso. De esta manera, después de 25 min, se añadió un 37,5 % del hidróxido sódico acuoso provocando que la temperatura de reacción alcanzara un máximo de 25 °C y después permaneció en ese intervalo de temperatura durante el resto de la adición del hidróxido sódico acuoso. Después de 17,0 h de post-reacción, la temperatura había caído a 23 °C, la agitación cesó y los contenidos del reactor se dejaron sedimentar. La capa orgánica se decantó del reactor y se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El análisis GC después de la normalización para retirar los disolventes (acetonitrilo y tolueno) y la epiclorhidrina no reaccionada reveló la presencia de un 4,28 % de área de componentes ligeros, un 0,03 % de área de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol no reaccionado; un 4,93 % de área de monoglicidil éteres, un 0,28 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 81,47 % de área de diglicidil éteres y un 8,85 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC.

B. Aislamiento del producto de resina epoxi

[0144] La capa acuosa de la reacción se procesó como se ha especificado en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. La evaporación rotatoria del filtrado usando una temperatura máxima del baño de aceite de 100 °C a un vacío final de 4,1 mm de Hg retiró la mayor parte de los volátiles. Se recuperó un total de 742,92 g de líquido transparente de color amarillo claro tras completarse la evaporación rotatoria. El análisis GC después de la normalización para retirar el disolvente (acetonitrilo) reveló la presencia de un 4,84 % de área de monoglicidil éteres, un 0,51 % de área de un par de componentes asociados con los picos de diglicidil éter, un 88,00 % de área de diglicidil éteres, y un 6,61 % de área de oligómeros que eran volátiles en las condiciones del análisis GC. De esta manera, el análisis GC reveló que esencialmente todos los componentes de bajo punto de ebullición, incluyendo la epiclorhidrina residual, se habían retirado.

C. Destilación al vacío fraccionada/lavado con agua

[0145] Una porción (741,62 g) del producto de la evaporación rotatoria se procesó como se especifica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. Los cortes de destilación finales buscaban la retirada selectiva del diglicidil éter, dejando el producto oligomérico (238,98 g) en el recipiente de destilación. El producto oligomérico se disolvió en diclorometano (250 ml) y después se añadió a un embudo de separación y se lavó con agua DI (100 ml). La solución orgánica recuperada del embudo de separación se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró a través de un embudo con un medio de frita de vidrio. La evaporación rotatoria del filtrado usando una temperatura máxima del baño de aceite de 100 °C a un vacío final de 5,7 mm de Hg retiró el diclorometano. Después del enfriamiento a 25 °C, el producto oligomérico se filtró sobre un lecho de tierras diatomeas cargado en un embudo con un medio de frita de vidrio para proporcionar un líquido amarillo transparente. El análisis GC usando un patrón interno de ciclohexanona reveló que los oligómeros contenían un 6,60 % en peso de diglicidil éter residual, siendo el resto los oligómeros. Después de la normalización para retirar los picos asociados con el disolvente de acetonitrilo y el diglicidil éter, el análisis GC demostró que los siguientes componentes oligoméricos contenían múltiples isómeros:

3,16 % de área 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]- y oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-

23,47 % de área oxirano, 2-[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-

0,27 % de área ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-

12,56 % de área 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-

5 60,54 % de área oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-

La valoración demostró un EEW de 191,8.

10 Ejemplo 1 - Preparación y curado de combinaciones termoestables de las resinas epoxi cicloalifáticas polifuncionales y dietilentriamina

[0146] Parte A. Una porción (10,56 g, 0,0536 eq de epóxido) de la resina PACE del Ejemplo de Referencia 1 y DETA (1,11 g, 0,05379 eq de N-H) se añadieron a un frasco de vidrio y se agitaron juntos vigorosamente. Una porción (10,3 mg) de la solución homogénea se retiró para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 45,6 °C, 113,6 °C de máximo y un punto final de 201,4 °C acompañada de una entalpía de 474,7 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

20 **[0147] Parte B.** Una porción (9,67 g, 0,04895 eq de epóxido) de la resina PACE del Ejemplo de Referencia 2 y DETA (1,01 g, 0,0488 eq de N-H) se añadieron a un frasco de vidrio y se agitaron vigorosamente juntos. Una porción (10,3 mg) de la solución homogénea se retiró para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 45,6 °C, 113,6 °C de máximo y un punto final de 199,6 °C acompañada de una entalpía de 466,9 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

25 Ejemplo 2 - Preparación de una pieza moldeada no cargada clara, de combinaciones termoestables de las resinas epoxi cicloalifáticas polifuncionales y dietilentriamina y análisis de la temperatura de transición vítrea

30 **[0148] Parte A.** La porción restante de la resina PACE y la combinación DETA del Ejemplo 1 A se añadió a un plato de aluminio y se curó en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. Se retiró una porción (36,6 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se observó una Tg de 54 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta los 250 °C, que es la temperatura del análisis DSC. Una segunda exploración usando las condiciones mencionadas anteriormente reveló de nuevo una Tg de 54 °C.

35 **[0149] Parte B.** La porción restante de la resina PACE y la combinación DETA del Ejemplo 1, Parte B se añadió a un plato de aluminio y se curó en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. Se retiró una porción (36,6 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se observó una Tg de 55 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta la temperatura de análisis DSC de 250 °C.

40 Ejemplo 3 - Preparación y curado de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional y trietilentetramina

45 **[0150]** Una porción (11,74 g, 0,05926 eq de epóxido) de la resina PACE del Ejemplo de Referencia 2 y TETA (1,45 g, 0,05943 eq de N-H) se añadieron a un frasco de vidrio y se agitaron juntas vigorosamente. Se retiró una porción (13,80 mg) de la solución homogénea para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 43,8 °C, un máximo de 115,6 °C y un punto final de 200,0 °C acompañada de una entalpía de 415,2 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

50 Ejemplo 4 - Preparación de una pieza moldeada no cargada clara, de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional y trietilentetramina y análisis de la temperatura de transición vítrea

55 **[0151]** La porción restante de la resina PACE y la combinación de TETA del Ejemplo 3 se añadieron a un plato de aluminio y se curaron en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. Se retiró una porción (33,5 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se observó una Tg de 42 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta la temperatura de análisis DSC de 250 °C. La pieza moldeada no cargada clara se cortó por la mitad y después una mitad se curó adicionalmente a 200 °C durante 1 h. Se retiró una porción (36,2 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se observó una Tg de 45 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta la temperatura de análisis DSC de 250 °C.

60 Ejemplo 5 - Preparación y curado de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional y etilendiamina

65 **[0152]** Se añadió una porción (12,67 g, 0,06395 eq de epóxido) de una resina PACE del Ejemplo de Referencia 2 y EDA (0,96 g, 0,06392 eq de N-H) a un frasco de vidrio y se agitaron juntos vigorosamente. Se retiró una porción

(9,50 mg) de la solución homogénea para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 49,8 °C, un máximo a 114,2 °C y un punto final a 191,3 °C, acompañada de una entalpía de 355,0 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

5 Ejemplo 6 - Preparación de una pieza moldeada no cargada clara, de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional y etilendiamina y análisis de la temperatura de transición vítrea

[0153] La porción restante de la resina PACE y la combinación EDA del Ejemplo 5 se añadió a un plato de aluminio y se curó en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. Se retiró una porción (35,9 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se observó una Tg de 52 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta la temperatura de análisis DSC de 250 °C. Una segunda exploración usando las condiciones mencionadas anteriormente de nuevo reveló una Tg de 52 °C. Una tercera exploración usando las condiciones mencionadas anteriormente pero con un aumento a 300 °C en la temperatura final de nuevo reveló una Tg de 52 °C. Una cuarta exploración usando las condiciones especificadas para la tercera exploración reveló una Tg de 51 °C. No se observó ninguna indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta las temperaturas de análisis DSC de 250 °C (segunda exploración) o 300 °C (tercera y cuarta exploraciones).

20 Ejemplo 7 - Preparación de una pieza moldeada no cargada clara, de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional y 4,4'-diaminodifenilmetano y análisis de la temperatura de transición vítrea

[0154] Se añadió una porción (12,17 g, 0,0614 eq de epóxido) de la resina PACE del Ejemplo de Referencia 2 y 4,4'-diaminodifenilmetano (3,05 g, 0,0614 eq de N-H) a un plato de aluminio y se curaron en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C, 1 h a 150 °C y 1 h a 200 °C. Se retiró una porción (33,6 mg) de la pieza moldeada de color ámbar transparente para DSC. Se observó una Tg de 101 °C, sin que se observara una indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta la temperatura de análisis DSC de 250 °C. Una segunda exploración usando las condiciones mencionadas anteriormente reveló una Tg de 100 °C. Una tercera exploración usando las condiciones mencionadas anteriormente pero con un aumento hasta una temperatura final de 300 °C reveló de nuevo una Tg de 100 °C. Una cuarta exploración usando las condiciones especificadas para la tercera exploración de nuevo reveló una Tg de 100 °C. No se observó una indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta las temperaturas de análisis DSC de 250 °C (segunda exploración) o 300 °C (tercera y cuarta exploraciones).

35 Ejemplo comparativo A - Preparación y curado de una combinación termoestable de un diglicidil éter de alta pureza de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilentriamina

[0155] Una porción (5,0226 g, 0,03900 eq de epóxido) de diglicidil éter del diol UNOXOL™ (cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol) obtenido de la destilación al vacío fraccionada de la resina epoxi del diol UNOXOL™ a partir de una síntesis en tres etapas se añadió a un vial de vidrio. El análisis GC del diglicidil éter demostró un 99,49 % en peso de diglicidil éteres, un 0,16 % en peso de monoglicidil éteres, un 0,35 % en peso de un par de picos minoritarios asociados con el pico de diglicidil éter y ningún oligómero cicloalifático polifuncional detectable. Se añadió DETA (0,81 g, 0,03926 eq de N-H) al vial de vidrio y después los contenidos se agitaron vigorosamente entre sí. Una porción (11,4 mg) de la solución homogénea se retiró para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 44,9 °C, un máximo a 116,8 °C y un punto final a 203,8 °C, acompañada de una entalpía de 719,7 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

50 Ejemplo comparativo B - Preparación de una pieza moldeada no cargada clara de combinaciones termoestables de diglicidil éter de alta pureza de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilentriamina y análisis de la temperatura de transición vítrea

[0156] La porción restante del diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol y la combinación de DETA del Ejemplo Comparativo A se añadió a un plato de aluminio y se curó en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. La pieza moldeada presentó regiones que mostraban canales o grietas profundas que se observaron por primera vez durante el curado inicial a 70 °C. Es posible que la entalpía muy alta durante el curado (Ejemplo Comparativo A) sea responsable de los canales propagados a través de la pieza moldeada. Se tomaron aleatoriamente dos muestras separadas de la pieza moldeada y se analizaron por DSC (28,5 mg para la Muestra 1 y 32,4 mg para la Muestra 2). Los análisis DSC de ambas Muestras 1 y 2, está presente exotermia residual en la primera exploración, indicando un curado incompleto (Tablas IV y V, respectivamente). Tras la segunda exploración no se detectó más la exotermia residual en la Muestra 2, pero aún estaba presente en la Muestra 1, pero en una cantidad ligeramente reducida. La gran entalpía asociada con esta mezcla curable (Ejemplo Comparativo A) puede ser responsable del curado incompleto, ocurriendo el curado de una forma tan energética que la movilidad de los grupos amina y los grupos epóxido en la matriz termoestable se vea restringida.

Tabla IV

Temperatura de transición vítrea para diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol curado con DETA: Muestra 1				
Tg (°C)	Comienzo de la Exotermia Residual (°C)	Exotermia de Pico (°C)	Final de la Exotermia Residual (°C)	Entalpía (J/g)
64,9	151,9	175,9	239,0	5,6
65,5 (segunda exploración)	157,0	179,3	224,8	4,7

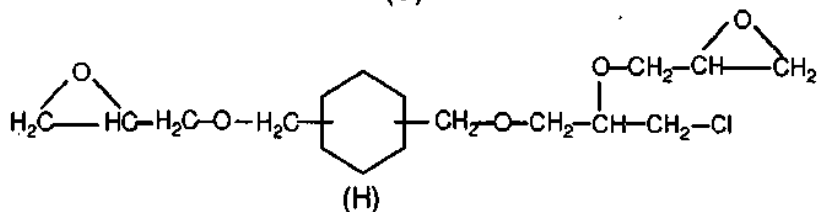
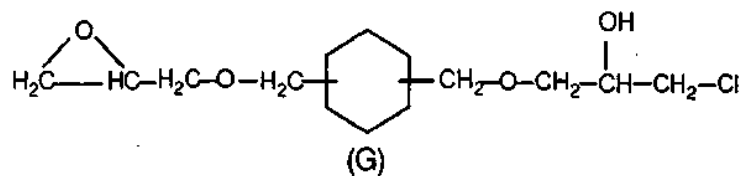
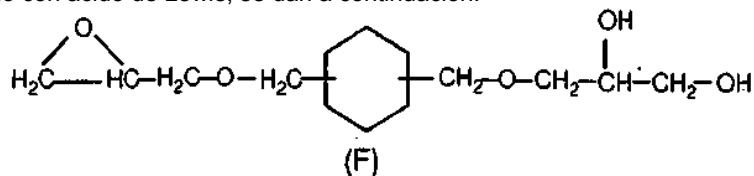
Tabla V

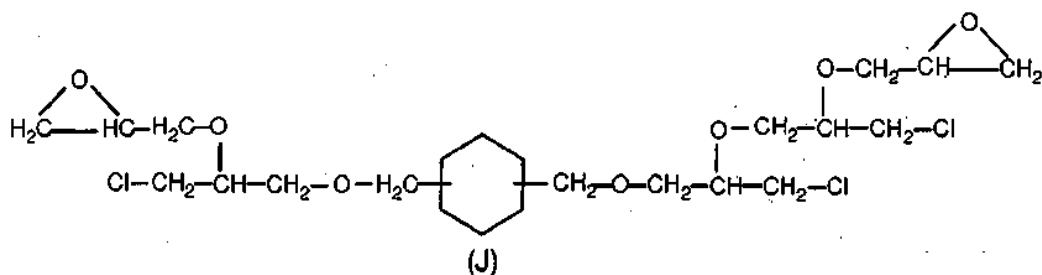
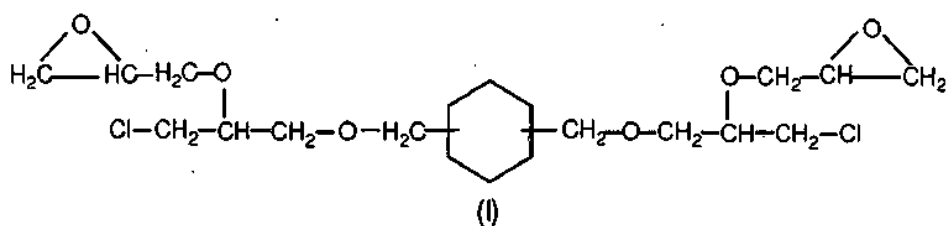
5

Temperatura de transición vítrea para diglicidil éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol curado con DETA: Muestra 2				
Tg (°C)	Comienzo de la Exotermia Residual (°C)	Exotermia de Pico (°C)	Final de la Exotermia Residual (°C)	Entalpía (J/g)
62,9	155,8	180,6	241,4	3,6
62,4 (segunda exploración)	no detectado			

Ejemplo comparativo C - Análisis de la estructura del oligómero producido a partir de la epoxidación de cis-, trans-1,4-ciclohexanodimetanol usando acoplamiento catalizado por ácido de Lewis

- 10 **[0157]** Las estructuras propuestas a partir del análisis GC - MS de una muestra de una calidad comercial de una resina epoxi de cis-, trans-1,4-ciclohexanodimetanol (Erisys™ GE-22S) producida por epoxidación, que empleaba acoplamiento catalizado con ácido de Lewis, se dan a continuación:





- [0158]** El diglicidil éter designado como H es el producto principal, que comprende <80 % de área del producto oligomérico combinado, F - J. No hay componentes oligoméricos en común con los de la resina PACE de la ruta catalizada por haluro de amonio cuaternario, por ejemplo como se muestra en los Ejemplos de Referencia 1C - 3C. A diferencia del producto producido a partir de la ruta catalizada por haluro de amonio cuaternario, el producto de la ruta catalizada por ácido de Lewis no puede designarse como "polifuncional" puesto que los componentes de mayor funcionalidad son solo diglicidil éteres. El Componente G, una monoclorohidrina de monoglicidil éter, indica que el tratamiento adicional con hidróxido sódico acuoso es necesario para completar la etapa de deshidrocloración en la epoxidación. En concreto, los componentes H - J poseen todos cloro unido en forma de grupos clorometilo. La presencia de este cloro unido, lo más probablemente, impediría el uso de este producto oligomérico para muchas aplicaciones, incluyendo electrónica y recubrimientos usados en contacto con alimentos.

Tabla VI

15

Perfil de Curado para Resina PACE curada con Alquilenaminas					
Referencia	Agente de Curado	Comienzo del Curado (°C)	Pico de la Exotermia (°C)	Final del Curado (°C)	Entalpía (J/g)
Ejemplo 5	EDA	49,8	114,2	191,3	355,0
Ejemplo 1 A.	DETA	45,6	113,6	201,4	474,7
Ejemplo 1 B.	DETA	45,6	113,6	199,6	466,9
Ejemplo 3	TETA	43,8	115,6	200,2	415,2

Tabla VII

Temperatura de Transición Vítrea para Resina PACE Curada con Alquilenaminas			
Referencia	Agente de Curado	Tg (°C)	Observaciones
Ejemplo 6	EDA	51,5	1
Ejemplo 6	EDA	52,0 (segunda exploración)	
Ejemplo 6	EDA	52,0 (tercera exploración)	
Ejemplo 6	EDA	51,0 (cuarta exploración)	

Ejemplo 2 A.	DETA	54,1	1
Ejemplo 2 A.	DETA	53,8 (segunda exploración)	
Ejemplo 2 B.	DETA	54,9	1
Ejemplo 4	TETA	41,7 (curado a 150 °C)	1
Ejemplo 4	TETA	45,1 (curado a 200 °C)	1
¹ El producto del curado era una pieza moldeada, de color amarillo claro, transparente, sin defectos visuales observables.			

Tabla VIII

Perfil de Curado para Diglicidil Éter de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol Curado con DETA					
Referencia	Agente de Curado	Comienzo del Curado (°C)	Pico de la Exotermia (°C)	Final del Curado (°C)	Entalpía (J/g)
Ejemplo Comparativo A	DETA	44,9	116,8	203,8	719,7

5 Ejemplo 8 - Preparación y curado de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional lavada y dietilentriamina

[0159] Se añadió una porción (5,045 g, 0,0263 eq de epóxido) de la resina PACE lavada del Ejemplo de Referencia 3 y DETA (0,543 g, 0,0263 eq de N-H) a un frasco de vidrio y se agitaron juntos vigorosamente. Se retiró una porción
10 (17,7 mg) de la solución homogénea para análisis DSC. Se observó una exotermia atribuida al curado, con un comienzo a 33,7 °C, un máximo a 113,5 °C y un punto final a 206,7 °C acompañado de una entalpía de 487,0 J/g. El producto curado recuperado del análisis DSC era un sólido rígido, de color amarillo claro, transparente.

15 Ejemplo 9 - Preparación de una pieza moldeada cargada clara, de una combinación termoestable de una resina epoxi cicloalifática polifuncional lavada y dietilentriamina y análisis de la temperatura de transición vítrea

[0160] Se añadió la porción restante de la resina PACE y la combinación de DETA del Ejemplo 8 a un plato de aluminio y se curó en un horno usando el siguiente programa: 1 h a 70 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C y 1 h a 150 °C. Se retiró una porción (29,6 mg) de la pieza moldeada de color amarillo claro transparente para análisis DSC. Se
20 observó una Tg de 55,3 °C, sin que se observara indicación de curado adicional o descomposición exotérmica hasta una temperatura de análisis DSC de 250 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi termoestable que comprende

- 5 (A) un producto oligomérico residual; donde el producto oligomérico residual comprende una resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional que se ha aislado de un producto de resina epoxi formado como resultado de un procedimiento de epoxidación que comprende la reacción de

- 10 (i) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo;
 (ii) una epihalohidrina;
 (iii) una sustancia con actividad básica;
 (iv) un catalizador que no es un ácido de Lewis; y
 (v) opcionalmente, uno o más disolventes;

- 15 donde la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional comprende múltiples isómeros geométricos de:

- 20 2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-; ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-; 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; y
 menos del 20 % en peso de diglicidil éteres de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles;

- 25 (B) un material de curado epoxi que comprende

- (i) un agente de curado de resina epoxi;
 (ii) un catalizador de curado de resina epoxi; o
 (iii) tanto (i) como (ii); y

- 30 (C) opcionalmente, un compuesto de resina epoxi distinto de la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional (A).

2. La composición de la reivindicación 1, donde el material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo comprende
 35 uno o más de ciclohexanodialcanos; ciclohexenodialcanos; ciclohexanolmonoalcanos; ciclohexenolmonoalcanos; decahidronaftalenodialcanos; octahidronaftalenodialcanos; 1,2,3,4-tetrahidronaftalenodialcanos; o ciclohexanos unidos por puente.

3. La composición de la reivindicación 2, donde el material cicloalifático que contiene hidroxilo comprende un
 40 material seleccionado del grupo que consiste en dioles cicloalifáticos o policicloalifáticos, monol monoalcanos o dialcanos incluyendo los dicitropentadienodimetanoles; los norbornenodimetanoles; los norbornanodimetanoles; los ciclooctanodimetanoles; los ciclooctenodimetanoles; los ciclooctadienodimetanoles; los pentaciclodecanodimetanoles; los biciclooctanodimetanoles; los triciclodecanodimetanoles; los bicicloheptenodimetanoles; los dicitropentadienodiolos; los norbornenodiolos; los norbornanodiolos; los
 45 ciclooctanodiolos; los ciclooctenodiolos; los ciclooctadienodiolos; los ciclohexanodiolos; los ciclohexenodiolos; ciclopentano-1,3-diol; biciclopentano-1,1'-diol; decahidronaftaleno-1,5-diol; trans,trans-2,6-dimetil-2,6-octadieno-1,8-diol; 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-hidroxi)etil-1,3-dioxano; 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxi)etil-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano; 3-metil-2,2-norbornanodimetanol; 5-norborneno-2,3-dimetanol; norbornano-2,3-trans-dimetanol; perhidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno-2,3-transdimetanol; perhidro-1,4:5,8:9,10-trimetanoantraceno-2,3-
 50 transdimetanol; y 5-norborneno-2,3-dimetanol; norbornanolmonometanoles; norbornenoles; y mezclas de los mismos.

4. La composición de la reivindicación 2, donde el material alifático que contiene hidroxilo comprende un material
 55 seleccionado del grupo que consiste en reactivos fenólicos alcoxilados incluyendo catecol etoxilado; resorcinol etoxilado, hidroquinona etoxilada y bisfenol A etoxilado; productos de alcoxilación de los reactivos fenólicos aromáticos hidrogenados incluyendo bisfenol A hidrogenado etoxilado; neopentilglicol, trimetilolpropano; etilenglicol; propilenglicol; trietilenglicol; etilenglicoles alcoxilados superiores; pentaeritritol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; y 1,12-dodecanodiol; y mezclas de los mismos.

- 60 5. La composición de la reivindicación 2, donde el material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo comprende uno o más de ciclohexanodialcanos o ciclohexenodialcanos.

6. La composición de la reivindicación 2, en la que el material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo
 65 comprende cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol; cis-, trans-1,2-ciclohexanodimetanol; cis-, trans-1,3-ciclohexanodimetanol; cis-, trans-1,4-ciclohexanodimetanol; un ciclohexanodimetanol sustituido con metilo,

incluyendo 4-metil-1,2-ciclohexanodimetanol o 4-metil-1,1-ciclohexanodimetanol; 1,1-ciclohexanodimetanol; un ciclohexanodimetanol incluyendo 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol, 6-metil-; 4,6-dimetil-3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; ciclohex-2-eno-1,1-dimetanol; 1,1-ciclohexanodietanol; 1,4-bis(2-hidroxietoxi)ciclohexano; 1,4-ciclohexanodietanol; 1,4-(2-hidroxietiloxi)ciclohexano; y 1,4-(2-hidroxietiloxi)ciclohex-2-eno.

5

7. La composición de la reivindicación 1, donde el material de curado (B) comprende uno o más agentes de curado de alquilenamina o polialquilenpoliamina.

8. La composición de la reivindicación 1, que incluye (C) una o más resinas epoxi distintas de la resina epoxi del componente (A).

9. La composición de la reivindicación 8, donde la una o más resinas epoxi, el componente (C) comprende una o más de las resinas epoxi alifáticas y/o cicloalifáticas.

10. Un producto parcialmente curado (etapa B) que comprende la composición de resina epoxi termoestable parcialmente curada de la reivindicación 1.

11. Un producto termoestable totalmente curado que comprende la composición de resina epoxi termoestable totalmente curada de la reivindicación 1.

20

12. Un procedimiento para preparar una composición termoestable que comprende mezclar:

(A) un producto oligomérico residual; en el que el producto oligomérico residual comprende una resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional que se ha aislado de un producto de resina epoxi formado como resultado de un procedimiento de epoxidación que comprende la reacción de

25

(i) un material alifático o cicloalifático que contiene hidroxilo;

(ii) una epihalohidrina;

(iii) una sustancia con actividad básica;

30

(iv) un catalizador que no es un ácido de Lewis; y

(v) opcionalmente, uno o más disolventes;

donde la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional comprende múltiples isómeros geométricos de:

35

2-propanol, 1-(oxiranilmetoxi)-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-cloro-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; oxirano, 2-[[[3(ó 4)-[[2,3-bis(oxiranilmetoxi)propoxi]metil]ciclohexil]metoxi]metilo]-; ciclohexanometanol, 3(ó 4)-[[2-hidroxi-3-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]propoxi]metilo]-; 2-propanol, 1,3-bis[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-; oxirano, 2-[[2-[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]-1-[[[3(ó 4)-[(oxiranilmetoxi)metil]ciclohexil]metoxi]metil]etoxi]metilo]-; y menos del 20 % en peso de diglicidil éteres de cis-, trans-1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoles;

40

(B) un material de curado de epoxi que comprende

45

(i) un agente de curado de resina epoxi;

(ii) un catalizador de curado de resina epoxi; o

(iii) tanto (i) como (ii); y

(C) opcionalmente, un compuesto de resina epoxi distinto de la resina epoxi alifática o cicloalifática polifuncional (A).

50

13. El procedimiento de curado de la composición mezclada de la reivindicación 12, a una temperatura de 0 °C a 300 °C.

14. Un artículo preparado a partir de la composición de la reivindicación 1.

55

15. El artículo de la reivindicación 14, en el que el artículo comprende un recubrimiento, un laminado, una encapsulación, una pieza moldeada, un bobinado de filamento, un artículo de moldeo, un hormigón polimérico y un enlace adhesivo, una pintura, una laca, un barniz o un material compuesto (*composite*).

60

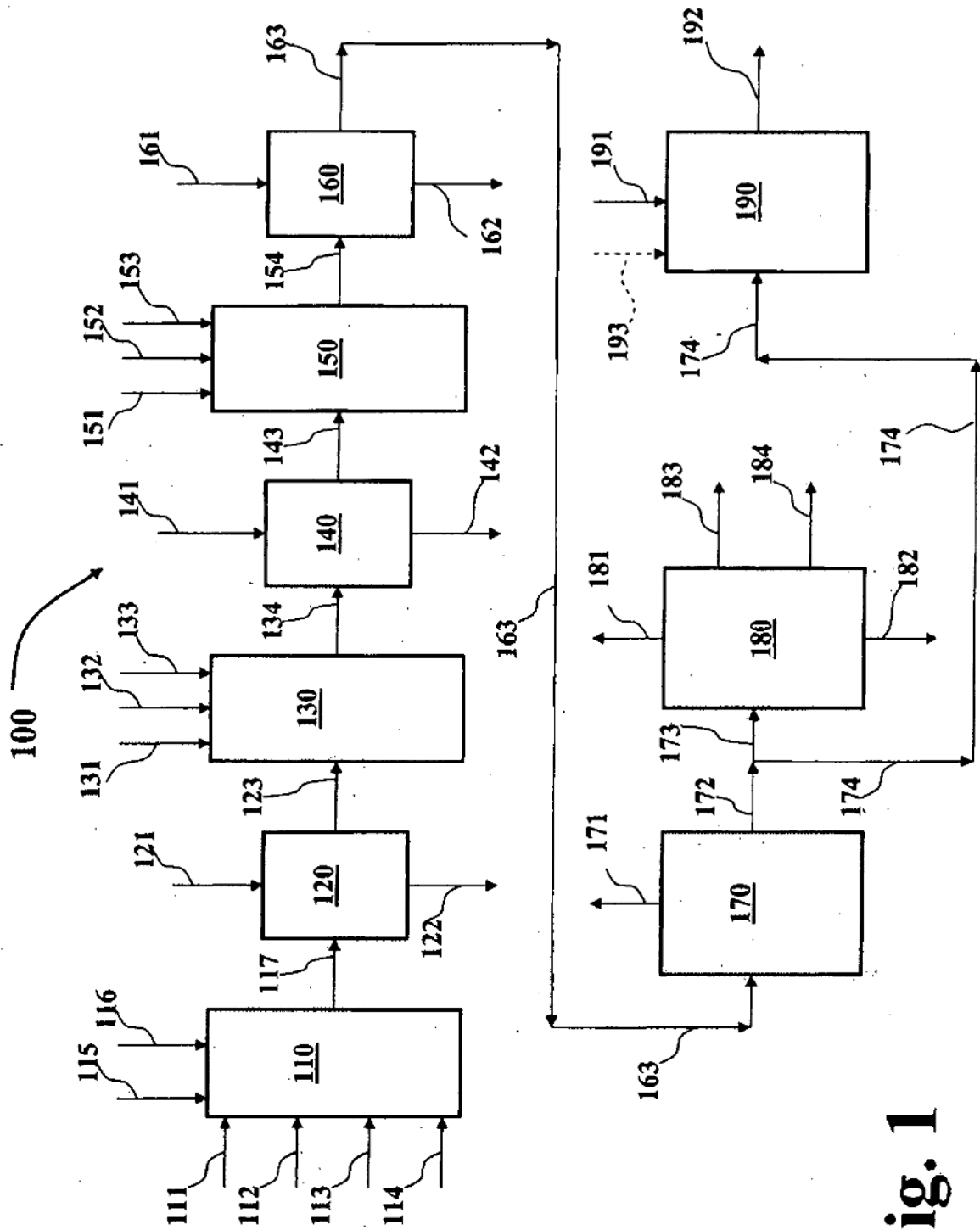


Fig. 1

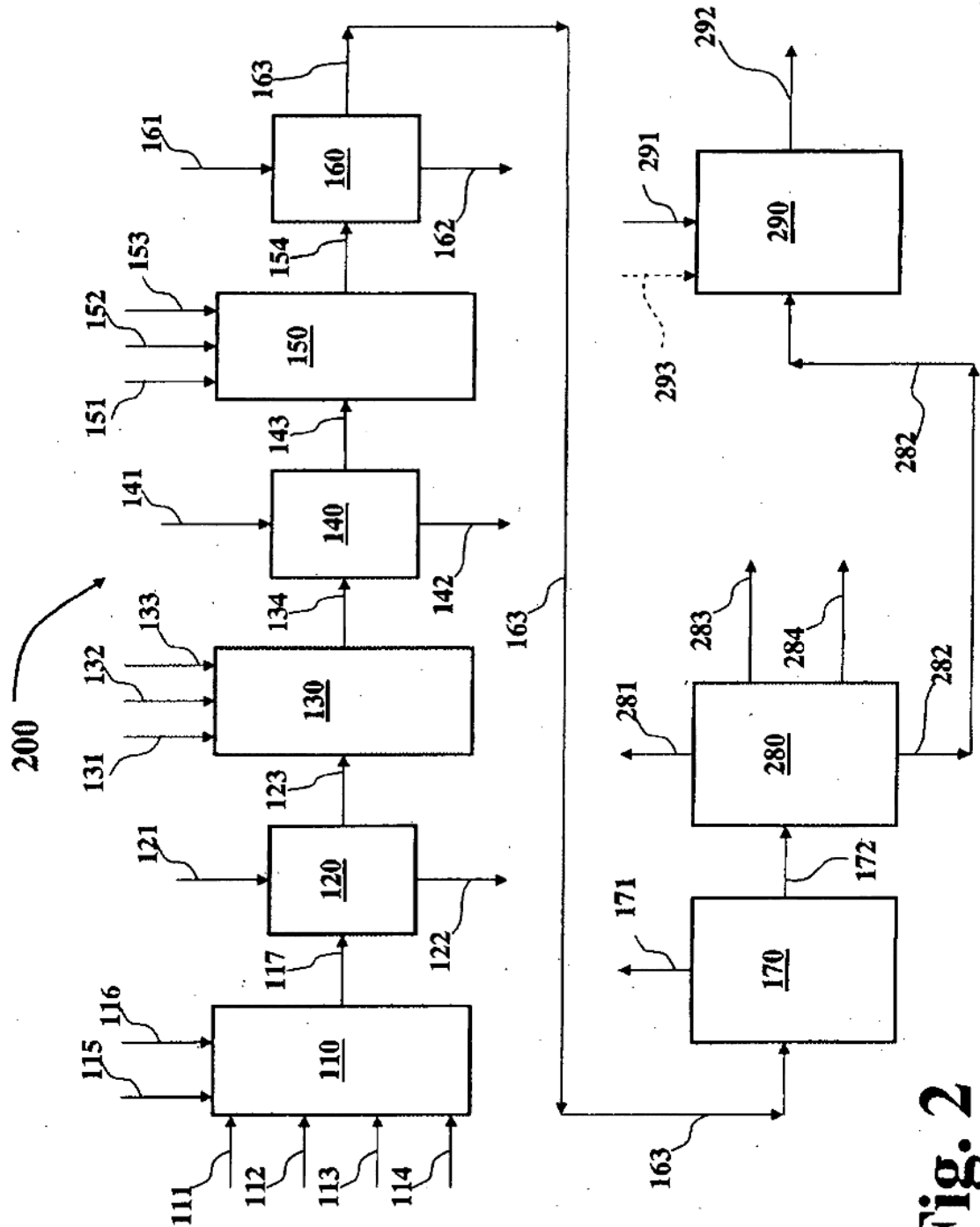


Fig. 2