

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 236**

51 Int. Cl.:

C08G 59/06 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2012 PCT/US2012/036421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12158363**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2012 E 12785700 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2751160**

54 Título: **Resinas epoxídicas con alta estabilidad y tenacidad**

30 Prioridad:

13.05.2011 US 201161485902 P

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

12.05.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**KINCAID, DEREK SCOTT;
LE, DONG y
JOHNSON, DAVID LANHAM**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 612 236 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).

RESINAS EPOXÍDICAS CON ALTA ESTABILIDAD Y TENACIDAD**DESCRIPCIÓN****5 Referencia cruzada a solicitud relacionada**

No aplicable.

DECLARACIÓN REFERENTE A INVESTIGACIÓN O DESARROLLO CON SUBVENCIÓN FEDERAL

10

No aplicable.

Campo de la invención

15 La presente invención se refiere a composiciones de resina epoxídica que, cuando se curan, presentan características físicas y químicas preferidas. En particular, las composiciones de resina epoxídica curadas de la presente invención demuestran alta temperatura de transición vítrea y alta tenacidad a la rotura.

Antecedentes de la invención

20

Se conoce bien que pueden usarse resinas epoxídicas para tratar superficies (por ejemplo, hormigón, metal, componentes eléctricos y paneles de yeso) para proteger frente a la corrosión y otras formas de desgaste natural provocado por el uso diario y el entorno. Las resinas epoxídicas contienen generalmente una pluralidad de grupos epoxi u oxirano que reaccionan con un agente de curado para formar una red o sistema significativamente reticulado.

25

Los agentes de curado deben distinguirse de los compuestos denominados en el presente documento agentes de extensión de cadena. Tal como se usa en el presente documento, un "agente de extensión de cadena" se pretende que se refiera a un compuesto que tiene dos (2) sitios que pueden reaccionar con grupos epoxi. Durante la polimerización, un agente de extensión de cadena se alojará generalmente entre cadenas de resina epoxídica, extendiendo las mismas produciéndose escasa reticulación. En comparación, un "agente de curado" se refiere a un compuesto que puede catalizar la polimerización de una resina epoxídica con una formación de red o reticulación sustancial.

30

35 En muchas aplicaciones, se desea que el producto epoxídico curado presente una temperatura de transición vítrea (Tg) relativamente alta. Un método usado frecuentemente para obtener una mayor temperatura de transición vítrea es a través del uso de resinas epoxídicas multifuncionales tales como las descritas en las patentes estadounidenses n.ºs 4.559.395, 4.645.803, 4.550.051, 4.529.790, 4.594.291, 2.947.726, 2.971.942 y 2.809.942. Sin embargo, las resinas epoxídicas multifuncionales no son normalmente muy tenaces o dúctiles y, por tanto, no son deseables en algunas aplicaciones. Además, si se incorporan grandes concentraciones de grupos polares en la resina con el fin de lograr una alta tenacidad, el producto curado puede presentar escasas propiedades de resistencia a la humedad.

40

Un método para mejorar la tenacidad y flexibilidad es a través del uso de agentes de extensión de cadena, tales como bisfenol A, que pueden incorporarse en la resina epoxídica antes del curado. Mientras que el producto curado resultante presenta generalmente un grado de curado relativamente alto y tenacidad o ductilidad, el producto curado también tenderá a presentar una temperatura de transición vítrea relativamente baja debido a la baja densidad de reticulaciones. Se enseña que la resina epoxídica descrita en la patente estadounidense n.º4.980.234 que se basa en el diglicidil éter de 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, proporciona un material que tiene una alta temperatura de transición vítrea y un alto módulo de flexión combinados con una baja resistencia a la humedad cuando se cura.

50

Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevas composiciones de resina epoxídica a partir de las que pueden obtenerse productos epoxídicos curados que tienen temperaturas de transición vítrea incluso mayores combinadas con excelentes propiedades mecánicas y baja absorción de humedad.

55 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica que comprende:

60

(a) una resina de poliepóxido;

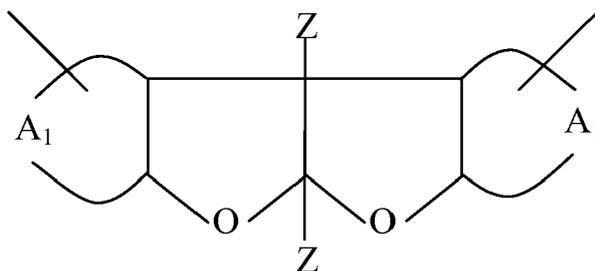
(b) un agente de extensión de cadena que comprende al menos un compuesto de fórmula general (III) o (V):



65



en las que A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



(IV)

5 en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo; y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático y R² es un grupo alquilo funcionalizado con epoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

(c) un agente de aumento de la tenacidad;

10 (d) un agente de curado; y opcionalmente

(e) un compuesto de bisfenol.

15 Los componentes anteriores, cuando se proporcionan en una composición, producen inesperadamente tras su curado una resina epoxídica curada que presenta tanto una alta temperatura de transición vítrea como tenacidad a la rotura mejorada.

Descripción detallada de la invención

20 Si aparece en el presente documento, el término “que comprende” y derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se dé a conocer o no el mismo en el presente documento. Con el fin de evitar que haya dudas, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento a través del uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a menos que se establezca lo contrario. En cambio, el término, “que consiste esencialmente en” si aparece en el presente documento, excluye del alcance de cualquier cita sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la operatividad y el término “que consiste en”, si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término “o”, a menos que se establezca de otro modo, se refiere a los elementos enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

30 Los artículos “un/o” y “una” se usan en el presente documento para referirse a uno o a más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, “un epoxi” significa un epoxi o más de un epoxi.

35 Las expresiones “en una realización,” “según una realización,” y similares significan generalmente que el rasgo, estructura o característica particular que sigue a la expresión está incluido en al menos una realización de la presente invención, y puede estar incluido en más de una realización de la presente invención. De manera importante, tales expresiones no se refieren necesariamente a la misma realización.

40 Si la memoria descriptiva establece que un componente o rasgo “puede” o “podría” estar incluido o tener una característica, no se requiere que ese componente o rasgo particular esté incluido o tenga la característica.

45 La presente divulgación se refiere en general a composiciones de resina epoxídica novedosas que incluyen resinas de poliepóxido, agentes de aumento de la tenacidad, unidades de benzofurano, agentes de curado y opcionalmente compuestos de bisfenol en las mismas y a artículos o sustratos recubiertos con tales composiciones. Se ha encontrado sorprendentemente que la incorporación de los agentes de aumento de la tenacidad y las unidades de benzofurano produce una resina epoxídica difuncional que presenta temperaturas de transición vítrea mejoradas, por ejemplo, una temperatura de transición vítrea de al menos aproximadamente 120°C, y preferiblemente mayor de aproximadamente 150°C, sin una pérdida sustancial de tenacidad tal como se mide mediante la tenacidad a la rotura (es decir, K_{1c}/G_{1c}). En algunas realizaciones, las composiciones de la presente divulgación presentan una temperatura de transición vítrea de al menos 120°C, y la tenacidad a la rotura es de al menos 200 julios/m², mientras que en otras realizaciones presentan una mejora de la temperatura de transición vítrea de al menos 25°C sin ninguna pérdida sustancial de tenacidad a la rotura en comparación con composiciones convencionales sin agentes de aumento de la tenacidad ni unidades de benzofurano incorporados en las mismas. Tales propiedades pueden usarse para definir generalmente una composición mejorada perceptiblemente según la presente divulgación.

Según una realización, las unidades de benzofurano se proporcionan mediante un componente de benzofurano-diol, un componente de diepóxido de benzofurano o una mezcla de los mismos. También se proporciona un agente de aumento de la tenacidad para mejorar adicionalmente las características mecánicas del material curado resultante. Tal como se usa en el presente documento, el término “temperatura de transición vítrea mejorada” pretende referirse a una resina epoxídica curada cuya temperatura de transición vítrea se ha aumentado a través de la aplicación de la presente divulgación en comparación con resinas convencionales. El término “tenacidad mejorada” pretende referirse a una resina curada que presenta tenacidad a la rotura aumentada a través de la aplicación de la presente divulgación en comparación con resinas convencionales.

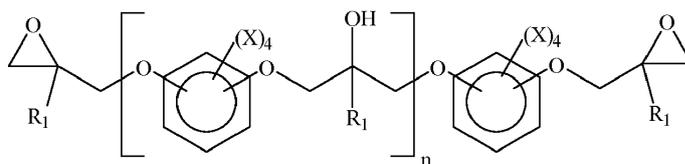
Según una realización particular, se proporcionan una resina de poliepóxido, un componente de benzofurano-diol, un componente de diepóxido de benzofurano, o mezcla de los mismos, un agente de aumento de la tenacidad y opcionalmente un compuesto de bisfenol en una composición de resina epoxídica con un agente de curado para formar, tras su curado, una resina epoxídica curada que presenta una temperatura de transición vítrea y tenacidad mejoradas. Tal como se usa en el presente documento, el término “resina de poliepóxido” se refiere a un compuesto que contiene, o contenía antes de la reacción, más de un grupo epoxi. Además, el término “composición de resina epoxídica” pretende referirse a una composición no curada, que tras su curado, se cura para dar una “resina epoxídica curada” o un “producto curado.” En la presente divulgación, el componente de benzofurano-diol y/o el componente de diepóxido de benzofurano se usan para aumentar la longitud de cadena de la resina epoxídica sin una introducción de un aumento de la reticulación mientras que el agente de aumento de la tenacidad se usa para aumentar la tenacidad. El agente de curado, por otro lado, se usa para introducir suficiente reticulación. En algunas realizaciones, la cantidad del componente de benzofurano-diol utilizada es tal que aproximadamente el 5%-90%, preferiblemente de manera aproximada el 9%-70%, de los grupos epoxi reactivos proporcionados por la resina de poliepóxido reaccionará con los grupos hidroxilo activos proporcionados por el componente de benzofurano-diol, mientras que en otras realizaciones, la cantidad del componente de diepóxido de benzofurano utilizada es tal que aproximadamente el 2%-78% en peso, preferiblemente de manera aproximada el 4%-60% en peso de la resina resultante contiene unidades de benzofurano. La cantidad de agente de curado utilizada depende de su concentración de grupos funcionales y su peso molecular. En algunas realizaciones, el agente de curado se usa en una cantidad suficiente para la reacción con una cantidad sustancial de grupos epoxi reactivos restantes en la composición de resina epoxídica. El término “cantidad sustancial” se usa en el presente documento para referirse a una cantidad suficiente para generar suficiente reticulación como para dar como resultado una resina epoxídica curada que tiene la temperatura de transición vítrea y tenacidad deseadas.

En una realización, la composición de resina epoxídica contiene desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 95% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 90% en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente el 15% en peso hasta aproximadamente el 85% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina epoxídica, de una resina de poliepóxido.

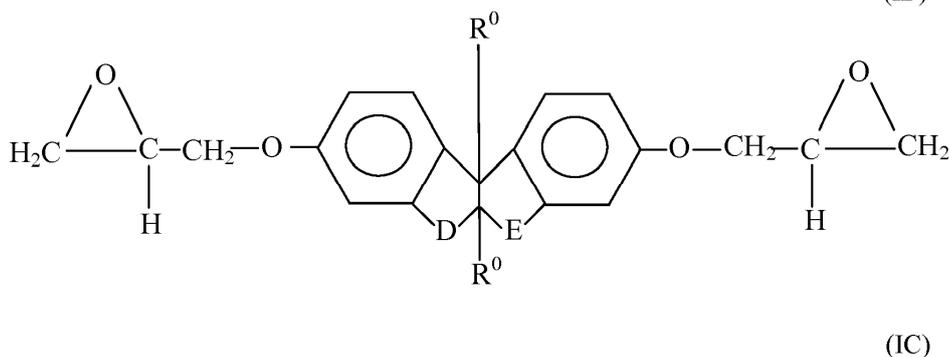
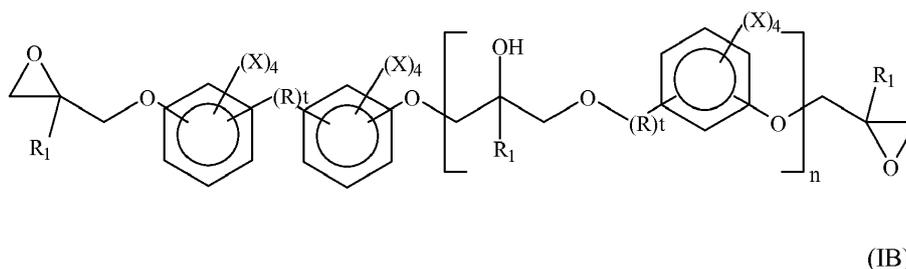
La resina de poliepóxido puede incluir uno o una mezcla de compuestos epoxídicos de base alifática, cicloalifática o aromática que tienen de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 grupos epoxi, y preferiblemente que tienen aproximadamente dos grupos epoxi. En algunas realizaciones, el compuesto epoxídico tiene un PEE (peso equivalente de epoxi) de aproximadamente 180 a aproximadamente 20.000. En todavía otras realizaciones, el compuesto epoxídico tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 400 a aproximadamente 50.000.

Aunque puede usarse el compuesto epoxídico en su forma disponible comercialmente, también puede evolucionarse a un compuesto epoxídico de bajo peso molecular usando métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, evolucionando a un compuesto epoxídico que tiene un PEE de aproximadamente 180 a aproximadamente 500 con bisfenol A para producir un compuesto epoxídico que tiene un PEE de aproximadamente 500 a aproximadamente 12.000.

Según una realización, el compuesto epoxídico es una resina epoxídica representada por las fórmulas estructurales (IA), (IB) o (IC):



(IA)

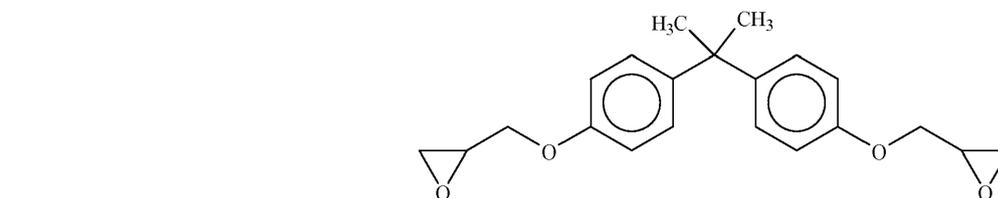


5 en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo divalente que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 6; cada R⁰ es independientemente hidrógeno, metilo o fenilo; cada R¹ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono; cada X es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo xilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 6 o un halógeno; D y E son cada independientemente -(CH₂)_i- o -(CH₂)_i-R⁵ en los que i es un número entero de 0 a 5 y R⁵ se selecciona del grupo de O, N, S, S-S, Si(R)₂ y P(R)₂ en los que R se define como anteriormente; cada t es independientemente 0 ó 1; y n es un número entero que tiene un valor de 0 a aproximadamente 150. Tal como se usa en el presente documento, "hidrocarbilo" se refiere a un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos de los mismos. De manera similar, el término "hidrocarbilo xilo" se refiere a un grupo hidrocarbilo que tiene una unión de oxígeno entre el mismo y el objeto al que se une.

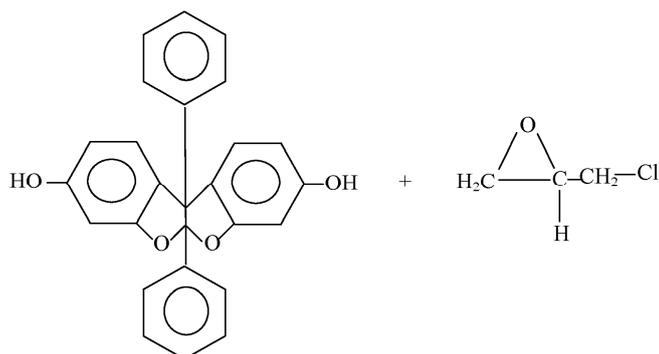
En una realización preferida, el compuesto epoxídico es un diglicidil éter de bisfenol A o resina epoxídica de bisfenol A, es decir un poliéter diepóxido preparado mediante la formación de aducto polimérico de bisfenol A:



y el diglicidil éter de bisfenol A:

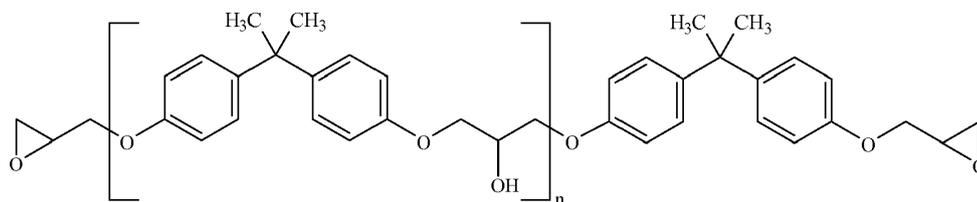


o mediante la reacción de difenil-cumarano-2',3',2,3-cumarano y epiclorohidrina:

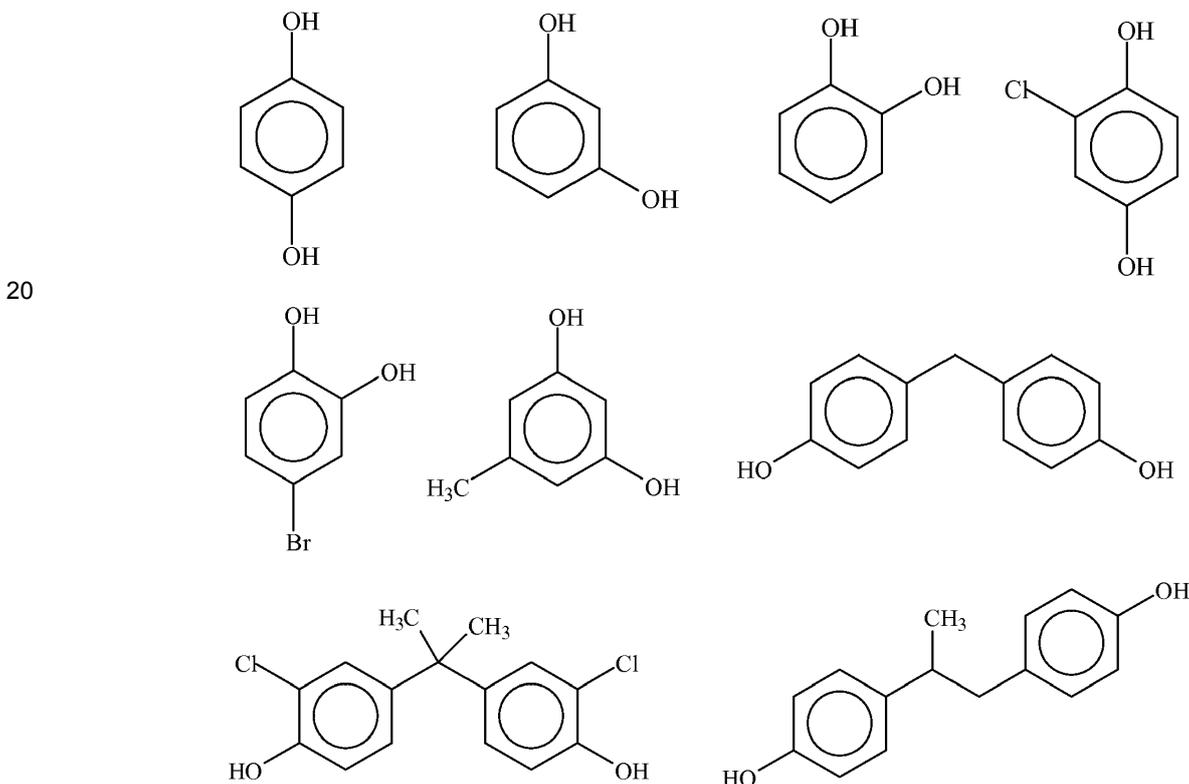


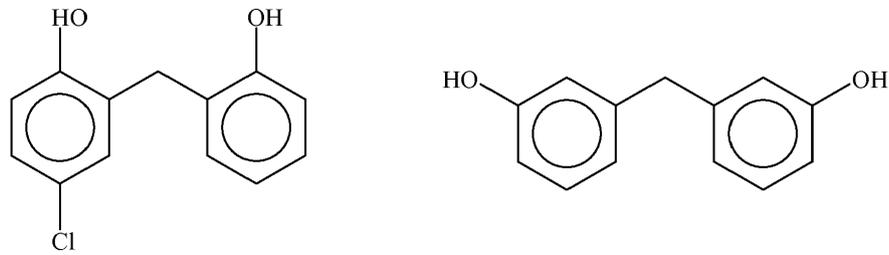
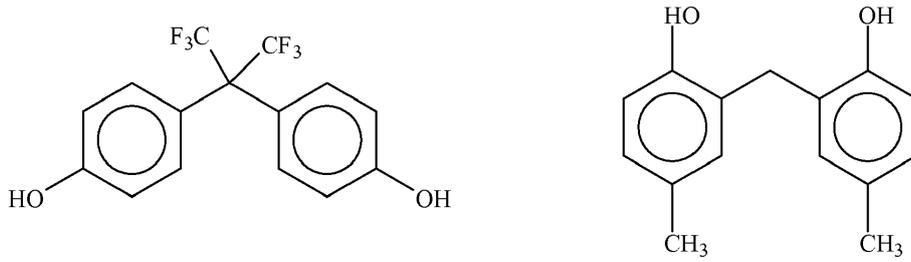
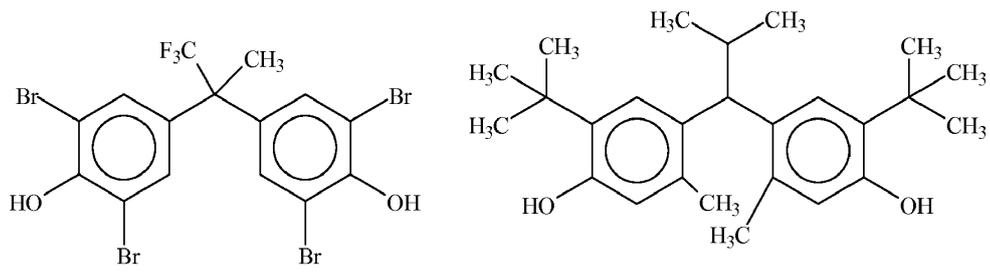
5 El diglicidil éter de bisfenol A puede prepararse haciendo reaccionar dos moléculas de epíclorohidrina con una molécula de bisfenol A en presencia de una base, tal como hidróxido de sodio. En otras realizaciones, la reacción se lleva a cabo de tal manera que las moléculas de diglicidil éter resultantes reaccionan *in situ* con moléculas de bisfenol para producir la resina epoxídica.

10 En este caso, la resina epoxídica es una mezcla que incluye especies poliméricas correspondientes a diferentes valores de n en la siguiente fórmula idealizada:

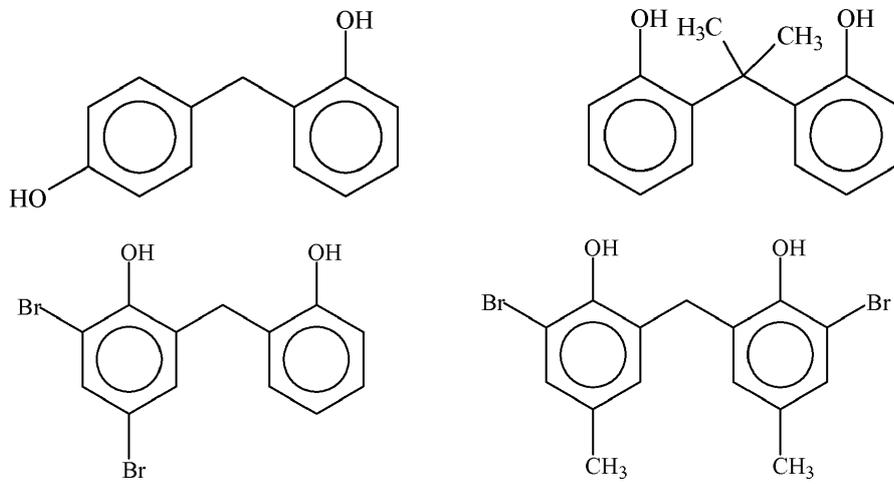


15 en la que n es un número desde 0 hasta aproximadamente 150. El diglicidil éter de bisfenol R puede prepararse haciendo reaccionar epíclorohidrina con bisfenol R en presencia de una base, tal como hidróxido de sodio. Además de compuestos epoxídicos derivados de bisfenol A y bisfenol R, el compuesto epoxídico puede ser otras resinas epoxídicas preparadas haciendo evolucionar un diglicidil éter de un bisfenol enumerado a continuación con un bisfenol a modo de ejemplo, pero no limitativo, enumerado a continuación:

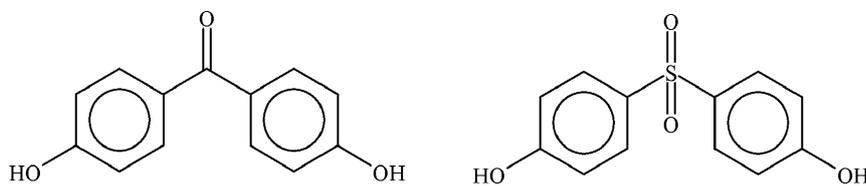
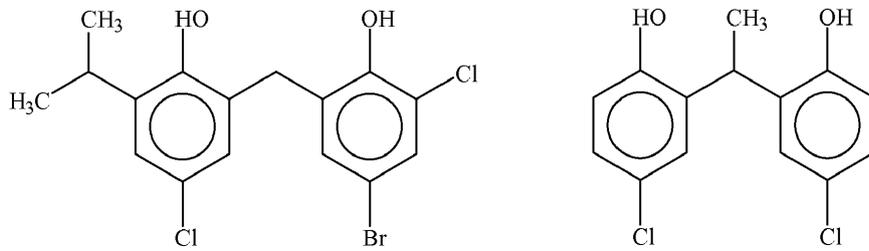


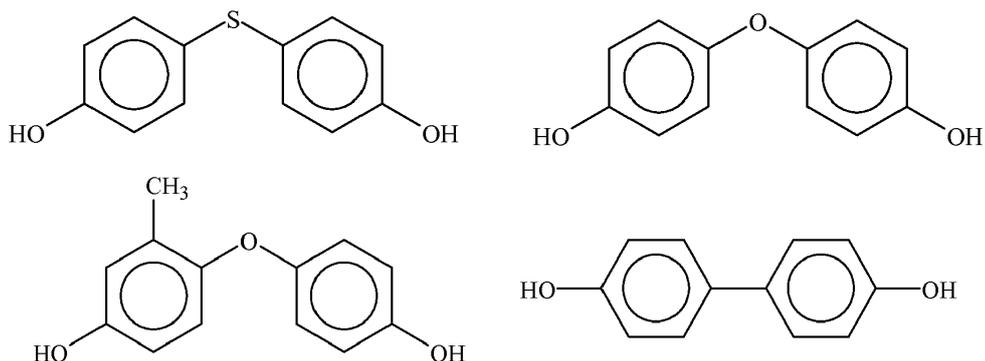


5

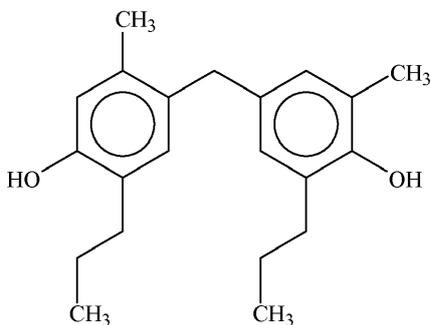


10





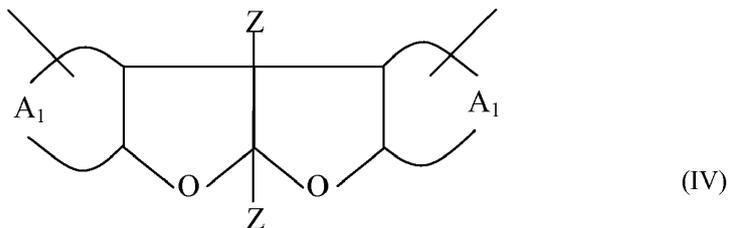
5 y



10 La composición de resina epoxídica también contiene un agente de extensión de cadena. El agente de extensión de cadena de la presente divulgación incluye un compuesto de fórmula general (III):

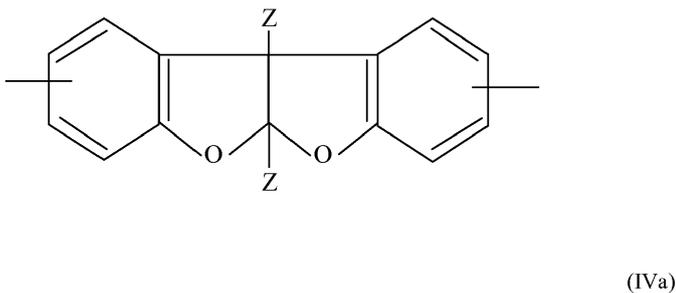


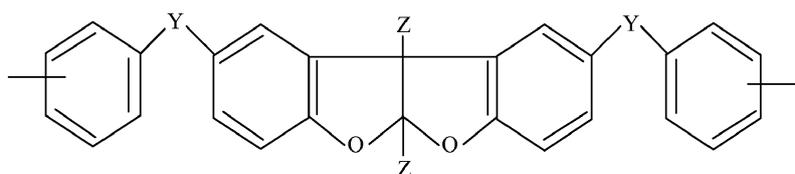
15 en la que A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



20 en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo; y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático.

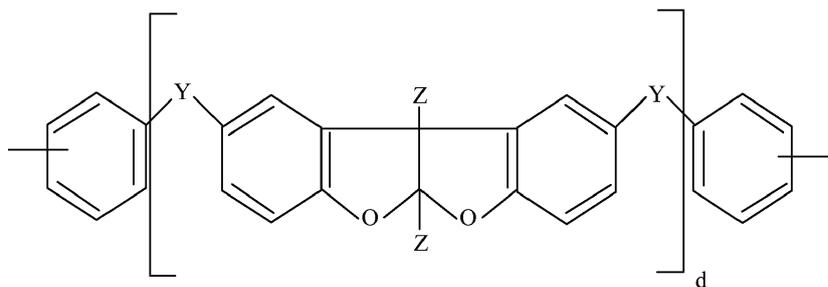
25 Los residuos aromáticos completados por A₁; es decir residuos aromáticos formados por A₁ junto con los átomos de carbono unidos indicados en la fórmula (IV), incluyen fenilo, difenilmetano (es decir, fenilmetilfenilo), bifenilo (es decir, bifenililo), difenilmetano sustituido en el grupo metano (es decir, en el átomo de carbono del metano) con uno o dos grupos alquilo C₁ - C₄ (es decir, fenildi(alquil C₁ - C₄)metilfenilo), difenilcetona (es decir, benzoilfenilo) o difenilsulfona (es decir, fenilsulfonilfenilo). En algunas realizaciones, A es un grupo que tiene la fórmula:





(IVb)

o



(IVc)

5

en las que Z se define como anteriormente; Y es un enlace directo, CH₂, C(alquilo C₁-C₄)₂, -C=O o -S(=O)₂; y d es un número entero desde 0 hasta 3.

10 Los compuestos de fórmula (III) pueden producirse haciendo reaccionar un diol y una dicetona apropiados en presencia de un ácido fuerte. Los compuestos de fórmula (III) se describen adicionalmente en el documento EP0595530A1 en la página 4, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia.

15 En todavía otra realización, el agente de extensión de cadena de la presente divulgación es un compuesto de fórmula (V):



20 en la que A se define como anteriormente y R² es un grupo alquilo funcionalizado con epoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización preferida, cada R² es un grupo 2,3-epoxipropilo. En esta realización, las unidades de benzofurano se incorporan en la resina de poliepóxido a través de la reacción de un compuesto de diepóxido más que a través de un compuesto de dihidroxilo.

25 En realizaciones en las que se incorporan unidades de benzofurano en la resina de poliepóxido mediante el uso del compuesto de diepóxido de fórmula (V), puede incluirse un agente de extensión de cadena que no contiene benzofurano para proporcionar determinadas características preferidas en la resina curada resultante. Una variedad de materiales pueden usarse como el agente de extensión de cadena que no contiene benzofurano, incluyendo los bisfenoles mencionados anteriormente. En otras realizaciones, el agente de extensión de cadena que no contiene benzofurano puede ser otro compuesto de hidrógeno activo difuncional tal como una resina epoxídica de diglicidil éter, un dimercaptano, un ácido dicarboxílico o una diamina.

35 La composición de resina epoxídica también contiene un agente de aumento de la tenacidad. Los agentes de aumento de la tenacidad se conocen bien y se incorporan en la composición de resina epoxídica pero no están necesariamente implicados químicamente en el proceso de curado. En algunas realizaciones, el agente de aumento de la tenacidad puede incorporarse químicamente en la propia resina de poliepóxido.

40 Los agentes de aumento de la tenacidad para su uso en composiciones preferidas de la presente divulgación comprenden generalmente: compuestos poliméricos que tienen tanto una fase de caucho como una fase termoplástica tal como copolímeros de injerto que tienen un núcleo de caucho de dieno polimerizado y una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato; copolímeros de injerto que tienen un núcleo de caucho con una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato; y partículas elastoméricas polimerizadas *in situ* en el epóxido a partir de monómeros polimerizables mediante radicales libres y un estabilizador copolimérico; moléculas de elastómero, moléculas de precursor de elastómero independientes; moléculas de combinación que incluyen segmentos de resina epoxídica y segmentos elastoméricos; y, mezclas de tales moléculas independientes y de combinación. Las moléculas de combinación pueden prepararse haciendo reaccionar materiales epoxídicos con segmentos elastoméricos; dejando la reacción grupos funcionales reactivos, tales como grupos epoxi sin reaccionar, en el producto de reacción.

Los ejemplos específicos de agentes de aumento de la tenacidad incluyen copolímeros de injerto que tienen un núcleo o una estructura principal de caucho de dieno polimerizado en el que se injerta una cubierta de un éster del ácido acrílico o éster del ácido metacrílico, monovinil-hidrocarburo aromático, o una mezcla de los mismos, tal como da a conocer en la patente estadounidense n.º 3.496.250, incorporada al presente documento como referencia. Las estructuras principales de caucho preferibles pueden comprender butadieno polimerizado o una mezcla polimerizada de butadieno y estireno. Las cubiertas preferibles que comprenden ésteres del ácido metacrílico polimerizados pueden ser metacrilatos sustituidos con alquilo inferior (C₁₋₄). Los monovinil-hidrocarburos aromáticos preferibles pueden ser estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, vinilxileno, etilvinilbenceno, isopropilestireno, cloroestireno, dicloroestireno y etilcloroestireno.

Otros ejemplos de agentes de aumento de la tenacidad útiles son copolímeros de injerto de núcleo-cubierta de acrilato en los que el núcleo o la estructura principal es un polímero de poli(acrilato) que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 0°C, tal como poli(acrilato de butilo) o poli(acrilato de isooctilo) al que se injerta un polímero de polimetacrilato (cubierta) que tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 25°C tal como poli(metacrilato de metilo).

Todavía otros ejemplos de agentes de aumento de la tenacidad útiles en la invención son partículas elastoméricas que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 25°C y que se han polimerizado *in situ* en el epóxido antes de mezclarse con los demás componentes de la composición. Estas partículas elastoméricas se polimerizan a partir de monómeros polimerizables mediante radicales libres y un estabilizador polimérico copolimerizable que es soluble en el epóxido. Los monómeros polimerizables mediante radicales libres son monómeros etilénicamente insaturados o diisocianatos combinados con compuestos de hidrógeno difuncionales correactivos tales como dioles, diaminas y alcanolaminas. Se dan a conocer ejemplos de estas partículas elastoméricas en la patente estadounidense n.º 4.525.181, que se incorpora al presente documento como referencia. Estas partículas se denominan frecuentemente "organosoles".

Todavía otros agentes de aumento de la tenacidad son resinas epoxídicas líquidas modificadas con caucho. Un ejemplo de una resina de este tipo es el caucho Kraton® RP6565. La resina epoxídica modificada se produce a partir del 85% en peso de resina epoxídica Epon®828 y el 15% en peso de un caucho Kraton®. Los cauchos Kraton® se conocen en la industria como copolímeros de bloque elastoméricos.

La cantidad de agente de aumento de la tenacidad que ha de usarse depende en parte de las características físicas finales de la resina curada deseada, y se determina generalmente de manera empírica. En una realización, el agente de aumento de la tenacidad se usa preferiblemente en una cantidad de hasta aproximadamente 35 partes en peso por 100 partes de resina epoxídica. Por encima de 35 partes de agente de aumento de la tenacidad, la composición puede volverse muy viscosa y puede requerir un precalentamiento o calentamiento previo para facilitar su dispensación. Los agentes de aumento de la tenacidad de la presente divulgación añaden tenacidad a la composición después del curado. Algunos agentes de aumento de la tenacidad pueden reaccionar y otros no reaccionarán con la resina de poliepóxido.

Otros agentes de aumento de la tenacidad útiles incluyen: precursores de elastómeros vulcanizables de acrilonitrilo/butadieno carboxilados y terminados en amina tales como Hycar® CTBN 1300X8 y ATBN 1300X16 e Hycar® 1072; polímero de butadieno tal como Hycar® CTB; poliéteres aminofuncionales tales como HC1101 (es decir, poli(óxido de tetrametileno-diamina)) un compuesto terminado en amina primaria de PM 10.000 MW; y Jeffamine® de Huntsman Corporation; cauchos acrílicos funcionales incluyendo material de cubierta/núcleo acrílico, tal como Acryloid® KM330 y 334; y polímeros de núcleo/cubierta, tales como copolímero de metacrilato-butadieno-estireno (MBS) en el que el núcleo es caucho de estireno/butadieno reticulado y la cubierta es poli(acrilato de metilo) (por ejemplo, Acryloid® KM653 y KM680). Tal como se usó anteriormente, para materiales de núcleo/cubierta acrílicos, se entenderá que el "núcleo" es un polímero acrílico que tiene una Tg < 0°C y se entenderá que la "cubierta" es un polímero acrílico que tiene una Tg > 25°C. Una lista típica y preferida de agentes de aumento de la tenacidad incluye: polímeros de núcleo/cubierta acrílicos; polímeros de núcleo/cubierta de estireno-butadieno/metacrilato; polímeros de poliéter; acrilonitrilo/butadienos carboxilados; y butadienos carboxilados. Se logra una ventaja particular a partir de la presencia del agente de aumento de la tenacidad o combinaciones de diferentes agentes de aumento de la tenacidad, tal como se sugirió anteriormente. Es un rasgo de la presente divulgación se hace generalmente que resinas mejoradas como las dadas a conocer en el presente documento sean particularmente susceptibles a, o estén potenciadas con respecto a, los efectos beneficiosos de los agentes de aumento de la tenacidad.

La composición de resina epoxídica también contiene un agente de curado para curar la composición de resina epoxídica y formar una red polimérica reticulada. Según una realización, el agente de curado es un amina alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, incluyendo pero sin limitarse a, m-y p-fenilendiamina, bis(4-aminofenil)metano, resina de anilina-formaldehído, bis(4-aminofenil)sulfona, etilendiamina, propano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina, N,N-dietilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, N-(2-hidroxiethyl)-N-(2-hidroxiipropil)- y N-(2-cianoethyl)-dietilentriamina, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diamina, 2,3,3-trimetilhexano-1,6-diamina, m-xilendiamina, N,N-dimetil- y N,N-dietilpropano-1,3-diamina, etanolamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 2,2-bis(4-amino-3-

metilciclohexil)propano, 3-aminoetil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina) y N-(2-aminoetil)piperizina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y otras bases de Mannich, N-bencildimetilamina, trietanolamina, una dicianidamida, una hidrazida de ácido carboxílico, un imidazol, un aminoplástico, una poliaminoamida (por ejemplo, las preparadas a partir de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados dimerizados o trimerizados), un isocianato, un isotiocianato; ácido fosfórico; un politol; o un ácido policarboxílico y su anhídrido, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico y anhídrido endometilentetrahidroftálico y sus mezclas, anhídrido maleico, anhídrido succínico, dianhídrido del ácido piromelítico, anhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, poli(anhídrido sebácico), poli(anhídrido azelaico), los ácidos correspondientes a los anhídridos mencionados anteriormente y también ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico y ácido melítico. Otros agentes de curado incluyen alcóxidos de metal alcalino de alcoholes, por ejemplo, el alcoholato de sodio de 2,4-dihidroxi-3-hidroxiacetilpentano, sales estannosas de ácidos alcanicos, por ejemplo, octanoato estannoso, catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo, trifluoruro de boro y sus complejos y quelatos formados mediante la reacción de trifluoruro de boro con 1,3-dicetonas.

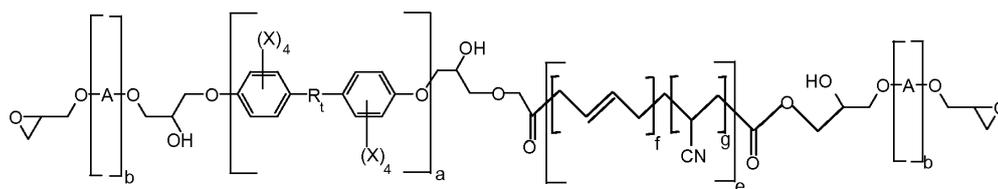
La cantidad de agente de curado que puede utilizarse variará de una composición de resina a otra y se proporcionará generalmente en tal cantidad como para ser eficaz en provocar un curado sustancial dentro de un intervalo de tiempo deseado. En una realización, la cantidad de agente de curado usada puede oscilar entre aproximadamente el 1-40% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina epoxídica. En otras realizaciones, cuando el agente de curado es una amina, la cantidad de agente de curado usada puede oscilar entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,25 equivalentes de hidrógeno de amino de la amina por equivalente de 1,2-epoxi que queda en la composición de resina epoxídica. Cuando se usan ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, habitualmente se proporcionan desde aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,1 equivalentes de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico por equivalente de 1,2-epoxi que queda en la composición de resina epoxídica.

La resina epoxídica también puede contener, si se desea, un compuesto de bisfenol adicional. Ejemplos de compuestos de bisfenol que pueden incluirse además son los bisfenoles enumerados anteriormente, el bisfenol A especialmente.

Si se desea, la composición de resina epoxídica puede mezclarse opcionalmente antes de curarse con uno o más aditivos habituales, tales como, estabilizadores, extendedores, cargas, agentes de refuerzo, pigmentos, materias colorantes, plastificantes, agentes de adhesividad, acelerantes, diluyentes no reactivos o cualquier mezcla de los mismos.

Los estabilizadores que pueden emplearse incluyen: la propia fenotiazina o fenotiazinas C-sustituidas que tienen de 1 a 3 sustituyentes o fenotiazinas N-sustituidas que tienen un sustituyente por ejemplo, 3-metil-fenotiazina, 3-etil-fenotiazina, 10-metil-fenotiazina; 3-fenil-fenotiazina, 3,7-difenil-fenotiazina; 3-clorofenotiazina, 2-clorofenotiazina, 3-bromofenotiazina; 3-nitrofenotiazina, 3-aminofenotiazina, 3,7-diaminofenotiazina; 3-sulfonil-fenotiazina, 3,7-disulfonil-fenotiazina, 3,7-ditiocianatofenotiazina; quininas y catecoles sustituidos, nafenato de cobre, dimetilditiocarbonato de zinc y ácido fosfotúngstico hidratado. Los extendedores, agentes de refuerzo, cargas, acelerantes y pigmentos que pueden emplearse incluyen, por ejemplo: alquitrán de hulla, betún, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de carbono, celulosa, polvo de polietileno, polvo de polipropileno, mica, amianto, polvo de cuarzo, yeso, trióxido de antimonio, Bentone, aerogel de sílice ("Aerosil"), litopón, barita, dióxido de titanio, eugenol, peróxido de dicumilo, isoeugenol, negro de carbono, grafito y polvo de hierro. También es posible añadir otros aditivos, por ejemplo, agentes ignífugantes, agentes de control de flujo tales como siliconas, acetato-butirato de celulosa, poli(butirato de vinilo), ceras, estearatos y similares.

En una realización preferida, la composición de resina epoxídica incluye una resina de poliepóxido, que en presencia del componente de benzofurano-diol y/o de diepóxido de benzofurano y el agente de aumento de la tenacidad está representada por la fórmula (VI)



(VI)

en la que X, R, A y t se definen como anteriormente, a es un número entero desde 1-100, preferiblemente desde 1-30, b es un número entero desde 1-100, preferiblemente desde 1-30, e es un número entero desde 1-100, preferiblemente desde 1-30, y f y g son independientemente un número entero desde 1 hasta 1000.

En una realización, la resina de poliepóxido, el componente de benzofurano-diol y/o el componente de diepóxido de benzofurano y el agente de aumento de la tenacidad se combinan con un agente de curado adecuado y son útiles como resinas de matriz de material compuesto. Pueden prepararse productos preimpregnados (*prepregs*) mediante la inmersión de una cinta de fibras de refuerzo continuas en una disolución de la resina (en forma monomérica o polimérica) y luego el devanado de esto sobre un tambor para formar una lámina de preimpregnación unidireccional de longitud igual a la circunferencia del tambor. También podrían usarse otros métodos de preimpregnación bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como métodos de fusión en caliente. Entonces se evapora el disolvente del producto preimpregnado sobre el tambor o en un horno. La lámina de preimpregnación parcial o completamente secada se corta entonces en trozos más pequeños que se apilan en la configuración deseada y luego se consolidan para dar un material laminado mediante la aplicación de calor y presión. El procedimiento de laminación también sirve para curar la resina. Normalmente, el material laminado se consolida (se funde y se hace que esté libre de huecos) a una temperatura por debajo de la cual el curado es rápido. Una vez consolidado, se eleva la temperatura para realizar el curado. Después de la laminación, la pieza a menudo se cura posteriormente de manera independiente a una temperatura todavía mayor en un horno.

Las composiciones de resina epoxídica novedosas de la presente divulgación también son útiles como adhesivos de alta temperatura. Normalmente, la composición de resina puede aplicarse a cualquiera o a ambas superficies adheridas como un producto preimpregnado de tejido de vidrio, una disolución de resina (en forma monomérica o polimérica) o una película de resina. Entonces se consolida el conjunto y se cura con calor y presión de manera similar a la usada para formar los materiales compuestos descritos anteriormente.

Además, existen numerosos usos para las composiciones de resina epoxídica de la presente divulgación, tales como en aplicaciones de electrónica. Por ejemplo, pueden aplicarse desde disoluciones para formar capa(s) de planarización o dieléctrica(s) sobre obleas de silicio, o pueden usarse para encapsular dispositivos electrónicos. La(s) capa(s) o encapsulantes aplicados pueden secarse y curarse entonces para formar una película termoestable, estable de manera termooxidativa.

En otra realización, con el fin de lograr un curado más rápido y/o más completo, la mezcla combinada que puede obtenerse a partir de la resina de poliepóxido, el componente de benzofurano-diol y/o el componente de diepóxido de benzofurano y el agente de aumento de la tenacidad según la presente divulgación en combinación con los agentes de curado mencionados, también puede calentarse a de 50°C a 300°C durante un periodo de tiempo de una duración apropiada. Pueden usarse ciclos de calentamiento, tales como, 50°C durante aproximadamente 0,25-1 hora, de 150°C a 200°C durante aproximadamente 0,5-2 horas, y de 175°C a 250°C durante aproximadamente 1-5 horas.

En algunas realizaciones, puede preferirse hacer reaccionar la totalidad del agente de extensión de cadena con la resina de poliepóxido antes de iniciarse el curado. Esto dependerá, en parte, del porcentaje de agente de extensión de cadena que vaya a incorporarse.

Por tanto, tal como se indicó anteriormente, las composiciones de resina epoxídica de la presente divulgación son adecuadas para su uso en una variedad de aplicaciones, por ejemplo, en el campo de los materiales compuestos tales como en la fabricación de piezas coladas o de productos preimpregnados, en el campo de la electrónica tales como composiciones de encapsulado y moldeo, en procedimientos de laminación, como adhesivos y en protección de superficies tal como un recubrimiento para una tubería o un recipiente.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un método de unión de al menos dos sustratos entre sí, que incluye:

- a) proporcionar una composición de resina epoxídica que comprende: (i) una resina de poliepóxido; (ii) un componente de benzofurano-diol; un componente de diepóxido de benzofurano o una mezcla de los mismos tal como se describió anteriormente; (iii) un agente de aumento de la tenacidad; y (iv) un agente de curado;
- b) aplicar la composición de resina epoxídica a al menos una superficie de uno o más de los sustratos; y
- c) acoplar de manera coincidente las superficies de los sustratos que van a unirse entre sí permitiendo que la composición que ha de curarse forme un enlace entre las mismas.

Los sustratos que han de adherirse pueden sujetarse para mayor firmeza durante el curado en aquellas instalaciones en las que podría esperarse el movimiento relativo de los sustratos. Por ejemplo, para adherir dos superficies de sustrato, se aplica una cantidad adherente de la composición de resina epoxídica a al menos una superficie, preferiblemente a ambas superficies, y las superficies se ponen en contacto con la composición entre las mismas. La lisura de las superficies y su holgura determinarán el grosor de película requerido para una unión óptima. La composición de resina epoxídica puede aplicarse a una o más superficies de los sustratos, antes de, de manera posterior a, o simultáneamente con el agente de curado, a un grosor deseado mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como, pulverización, inmersión, cepillado, pintado, recubrimiento con

rodillos, etc. Después de la aplicación, se cura la composición en condiciones ambientales y/o mediante la aplicación de calor. Las superficies y la composición de resina epoxídica interpuesta se mantienen en acoplamiento hasta que la composición se haya curado suficientemente para unir las superficies. Los ejemplos de sustratos a los que puede aplicarse la composición incluyen, pero no se limitan a, acero, acero galvanizado, aluminio, cobre, latón, madera, vidrio, papel, materiales compuestos, cerámicas, plásticos y materiales poliméricos tales como poliéster, poliamida, poliuretano, poli(cloruro de vinilo), policarbonatos, plásticos ABS y plexiglás.

5

Ejemplos

10 Ejemplos 1-2. Se prepararon dos composiciones de resina epoxídica según las siguientes formulaciones y se curaron con dietilentoluenodiamina (DETDA):

| | Peso/epóxido | Ej. 1 | Ej. 2 |
|---|--------------|---------|----------|
| DGEBF ¹ | 166 | 72 g | 37 g |
| DGEBPA/CTBN X8/BPA evolucionado con benzofurano ² | 500 | 28 g | 63 g |
| Razón de equivalentes | | 0,13 | 0,7 |
| % de CTBN | | 10,06 | 10,08 |
| Bisfenol basado en benzofurano, % | | 17,4 | 49,8 |
| Viscosidad de combinación de resina a 90°C | | 188 cps | 1416 cps |
| Equiv. de BPA/CTBN | | 1:1 | 5:1 |
| ¹ Diglicidil éter de bisfenol F | | | |
| ² Diglicidil éter de bisfenol A/ agente de aumento de la tenacidad basado en butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo/bisfenol A evolucionado con benzofurano. | | | |

15 Entonces se curaron las dos composiciones a 150°C durante dos horas, luego a 180°C durante dos horas y el producto curado presentó las siguientes propiedades:

| | Ej. 1 | Ej. 2 |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Tg, módulo de almacenamiento de DMA | 161°C | 183°C |
| K _{1c} , MPa√m | 0,90 | 0,77 |
| G _{1c} , J/m ² | 355 | 264 |

20 El contenido dado a conocer anteriormente ha de considerarse ilustrativo, y no restrictivo, y las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas de tales modificaciones, mejoras y otras realizaciones, que se encuentran dentro del verdadero alcance de la presente invención. Por tanto, en toda la extensión que permita la ley, el alcance de la presente invención ha de determinarse mediante la interpretación admisible más amplia de las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes, y no estará restringido o limitado por la anterior descripción detallada.

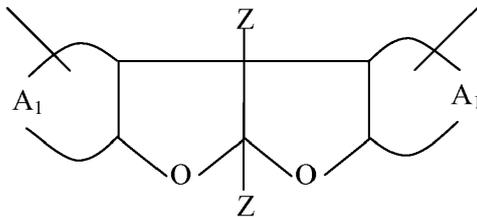
REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica que comprende:

- 5 (a) una resina de poliepóxido;
 (b) un agente de extensión de cadena que comprende al menos un compuesto de fórmula general (III) o (V):



15 en las que A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



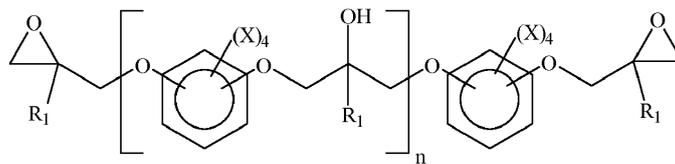
(IV)

20 en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo; y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático y R² es un grupo alquilo funcionalizado con epoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

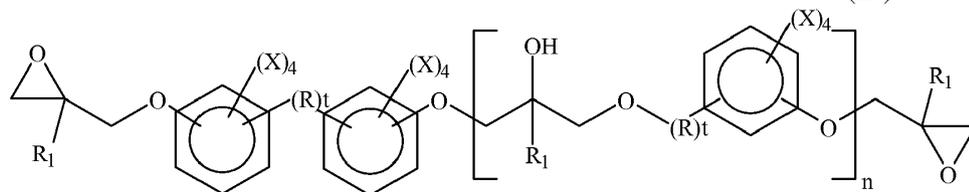
- (c) un agente de aumento de la tenacidad;
 (d) un agente de curado; y opcionalmente
 25 (e) un compuesto de bisfenol.

2. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que la resina de poliepóxido comprende uno o más compuestos epoxídicos de base alifática, cicloalifática o aromática que tienen aproximadamente dos grupos epoxi.

3. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 2, en la que el compuesto epoxídico es una resina epoxídica representada por las fórmulas estructurales (IA) o (IB) o (IC):

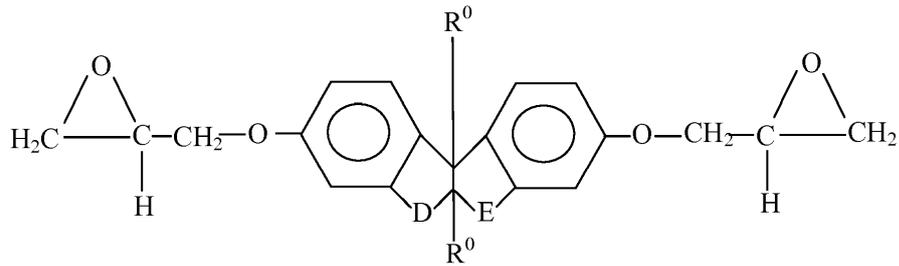


(IA)



(IB)

35

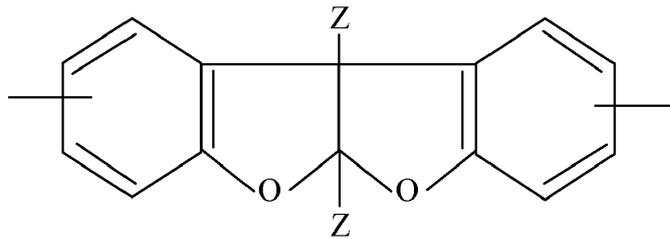


(IC)

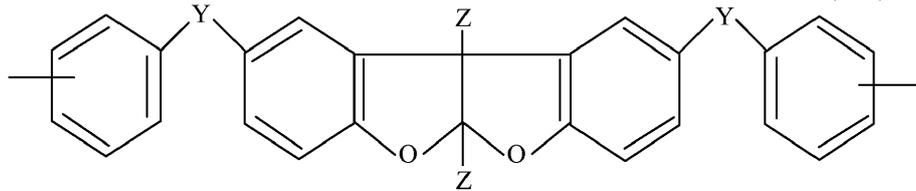
en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo divalente que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 6; cada R⁰ es independientemente hidrógeno, metilo o fenilo; cada R¹ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono; cada X es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 6 o un halógeno; D y E son cada independientemente -(CH₂)_i- o -(CH₁)_i-R⁵ - en los que i es un número entero de 0 a 5 y R⁵ se selecciona del grupo de O, N, S, S-S, Si(R)₂ y P(R)₂ en los que R se define como anteriormente; cada t es independientemente 0 ó 1; y n es un número entero que tiene un valor de 0 a aproximadamente 150.

4. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que A¹ es fenilo, difenilmetano, bifenilo, difenilmetano sustituido en el grupo metano con uno o dos grupos alquilo C₁ - C₄, difenilcetona o difenilsulfona.

5. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que A es un grupo que tiene la fórmula:

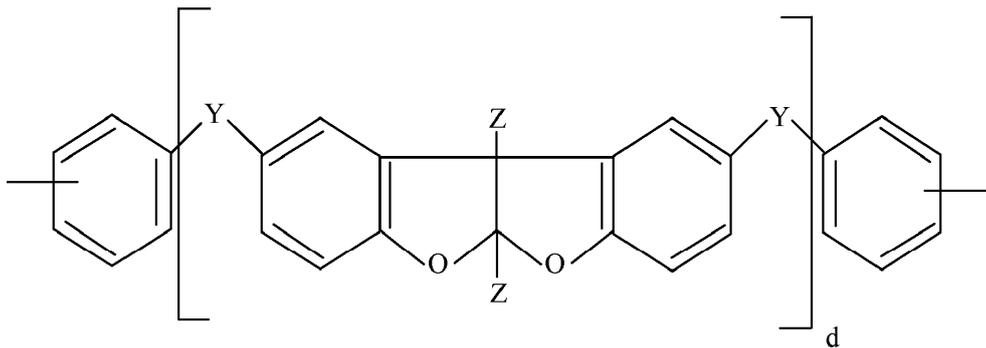


(IVa)



(IVb)

o



(IVc)

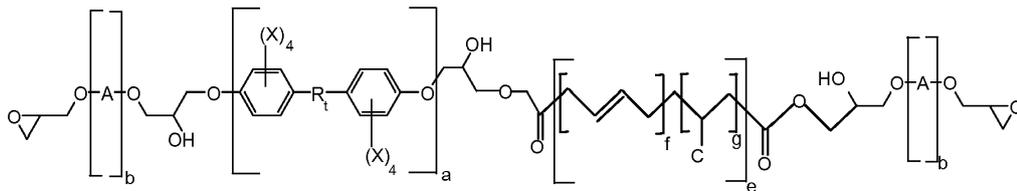
en las que Z se define como en la reivindicación 1 e Y es un enlace directo, CH₂, C(alquilo C₁-C₄)₂, -C=O o -S(=O)₂; y d es un número entero desde 0 hasta 3

- 5 6. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que el agente de aumento de la tenacidad es un elastómero de acrilonitrilo/butadieno carboxilado o terminado en amina.
7. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1, en la que el agente de extensión de cadena es un compuesto de fórmula general (V):



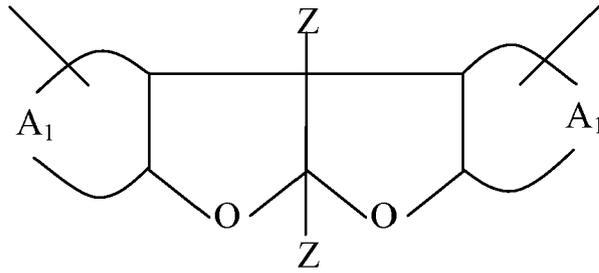
en la que A y R² se definen como en la reivindicación 1.

8. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 7, que comprende además un compuesto de bisfenol seleccionado de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol R, bisfenol S y una mezcla de los mismos.
9. Composición de resina epoxídica que comprende una resina de poliepóxido que en presencia de un componente de benzofurano-diol y/o diepóxido de benzofurano y un agente de aumento de la tenacidad está representada por la fórmula (VI)



(VI)

- 25 en la que R es un grupo hidrocarbilo divalente que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono; X es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono o un halógeno; t es 0 ó 1; A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



(IV)

en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático; a es un número entero desde 1-100; y, b es un número entero desde 1-100; e es un número entero desde 1-100; y f y g son números enteros desde 1-1000.

5

10. Método de unión de al menos dos sustratos entre sí, que comprende:

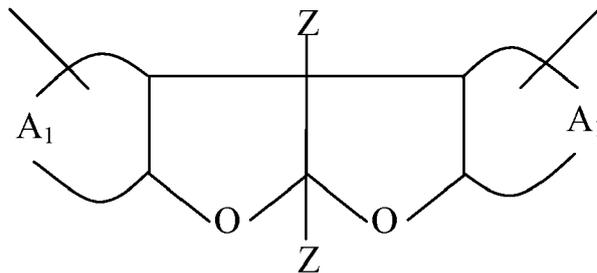
a) proporcionar una composición de resina epoxídica que comprende: (i) una resina de poliepóxido; (ii) un agente de extensión de cadena que comprende al menos un compuesto de fórmula general (III) o (V):

10



15

en la que A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



(IV)

en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo; y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático y R² es un grupo alquilo funcionalizado con epoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; (iii) un agente de aumento de la tenacidad; y (iv) un agente de curado;

20

b) aplicar la composición de resina epoxídica a al menos una superficie de uno o más de los sustratos; y

25

c) acoplar de manera coincidente las superficies de los sustratos que van a unirse entre sí permitiendo que la composición que ha de curarse forme un enlace entre las mismas.