

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 704**

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/US2012/036418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12154517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2012 E 12781689 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2714763**

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

30 Prioridad:

12.05.2011 US 201161485187 P

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

17.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 624 704 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 TÉRMICA Y TENACIDAD**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

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.

10

Antecedentes de la invención

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.

15

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.

20

25

En muchas aplicaciones, se desea que el producto epoxídico curado presente una temperatura de transición vítrea (T_g) 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 4559395, 4645803, 4550051, 4529790, 4594291, 2947726, 2971942 y 2809942. 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 resistencia térmica, el producto curado puede presentar escasas propiedades de resistencia a la humedad.

30

35

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.

40

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.

45

Sumario de la invención

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

50

(a) una resina de poliepóxido;

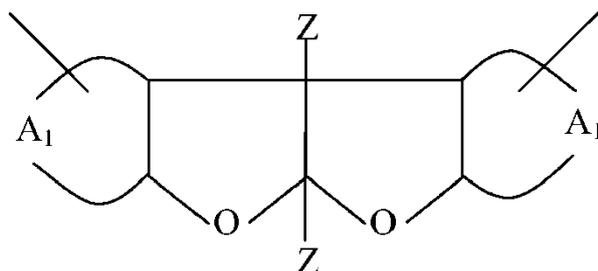
(b) un agente de extensión de cadena que comprende al menos un compuesto de fórmula general (III):

55

OH-A-OH

(III)

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

5

(c) un agente de curado.

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.

10

Descripción detallada de la invención

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.

15

20

25

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.

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.

30

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.

35

La presente divulgación se refiere en general a composiciones de resina epoxídica novedosas que incluyen unidades de benzofurano en las mismas y a artículos o sustratos recubiertos con tales composiciones. Se ha encontrado sorprendentemente que la incorporación de las unidades de benzofurano como agente de extensión de cadena 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 según la presente divulgación presentan una temperatura de transición vítrea de al menos 120°C, y una tenacidad a la rotura de al menos 100 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 unidades de benzofurano incorporadas en las mismas. Tales propiedades pueden usarse para definir generalmente una composición mejorada perceptiblemente según esta invención.

40

45

Según una realización particular, se proporciona un componente de benzofurano-diol en una composición de resina epoxídica con una resina de poliepóxido y un agente de curado para formar, tras el curado, una resina epoxídica curada que presenta una temperatura de transición vítrea y una tenacidad mejoradas. 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

50

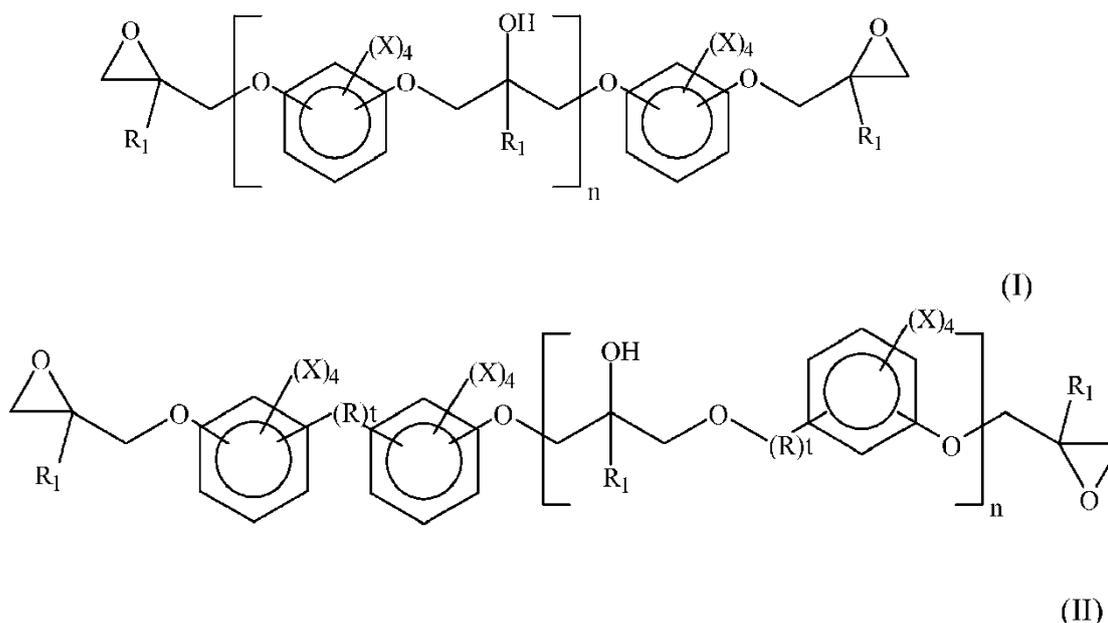
resina curada que presenta tenacidad a la rotura aumentada a través de la aplicación de la presente divulgación en comparación con resinas convencionales. Además, el término "resina de poliepóxido" se refiere a un compuesto que contiene, o contenía antes de la reacción, más de un grupo epoxi. Además, 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. 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.

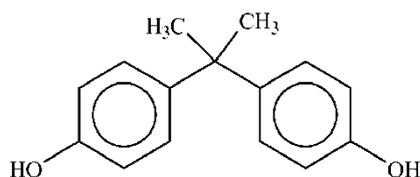
Según una realización, el compuesto epoxídico es una resina epoxídica representada por las fórmulas estructurales (I) o (II):



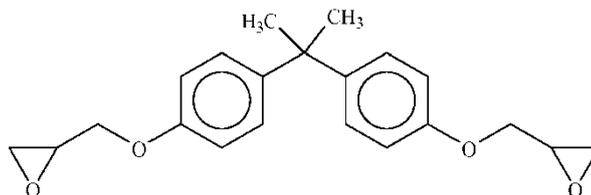
en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo divalente que tiene desde 1 hasta 12 átomos de

carbono, y preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono; 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, preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono o un halógeno; 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" 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, es decir un poliéter diepóxido preparado mediante la formación de aducto polimérico de bisfenol A:

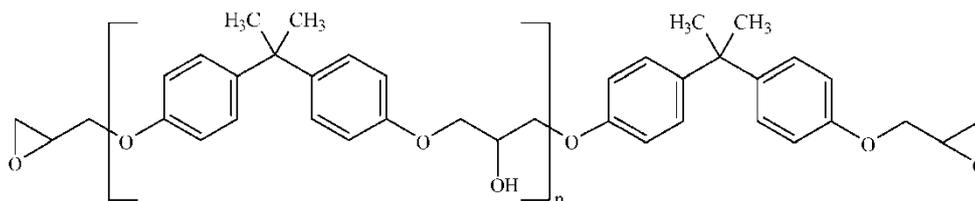


y el diglicidil éter de bisfenol A:



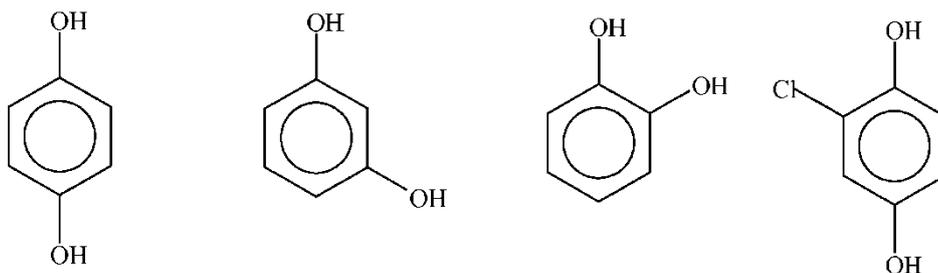
El diglicidil éter puede prepararse haciendo reaccionar dos moléculas de epoclorohidrina con una molécula de bisfenol A en presencia de una base, tal como hidróxido de sodio. En otras realizaciones, la reacción se lleva a cabo de tal manera que las moléculas de diglicidil éter resultantes reaccionan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

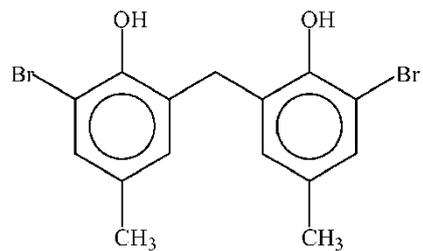
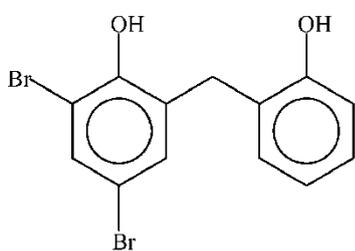
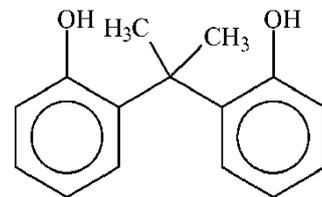
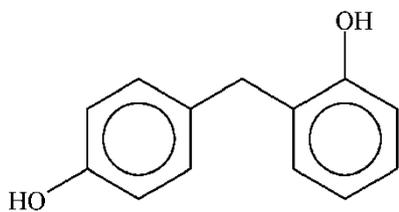
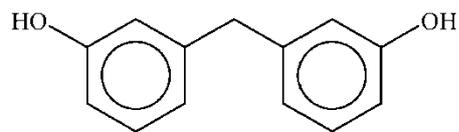
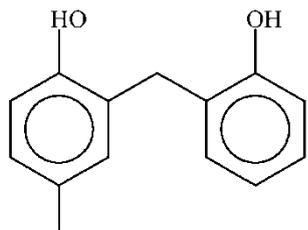
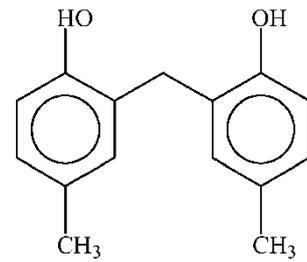
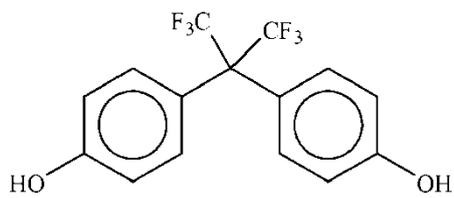
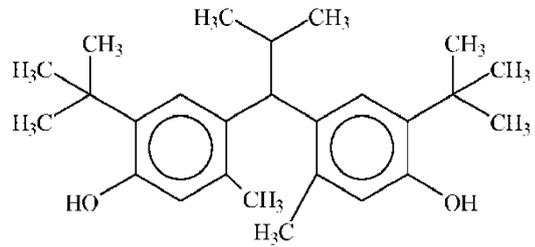
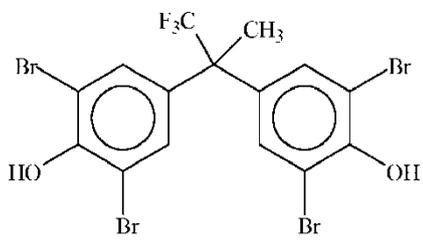
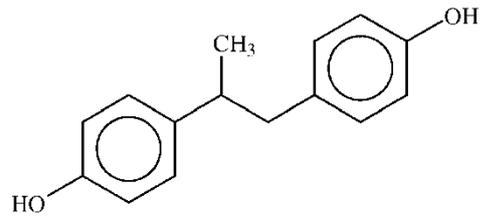
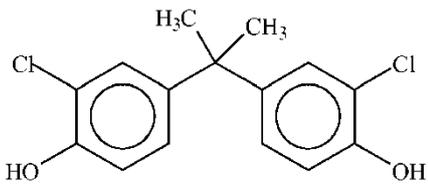
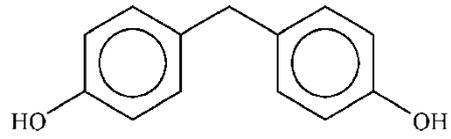
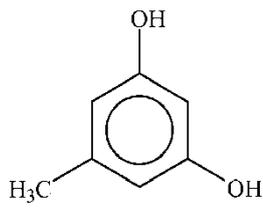
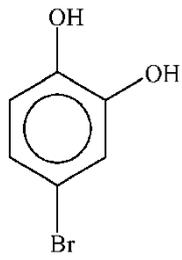
En este caso, la resina epoxídica es una mezcla que incluye especies poliméricas correspondientes a diferentes valores de n en la siguiente fórmula idealizada:

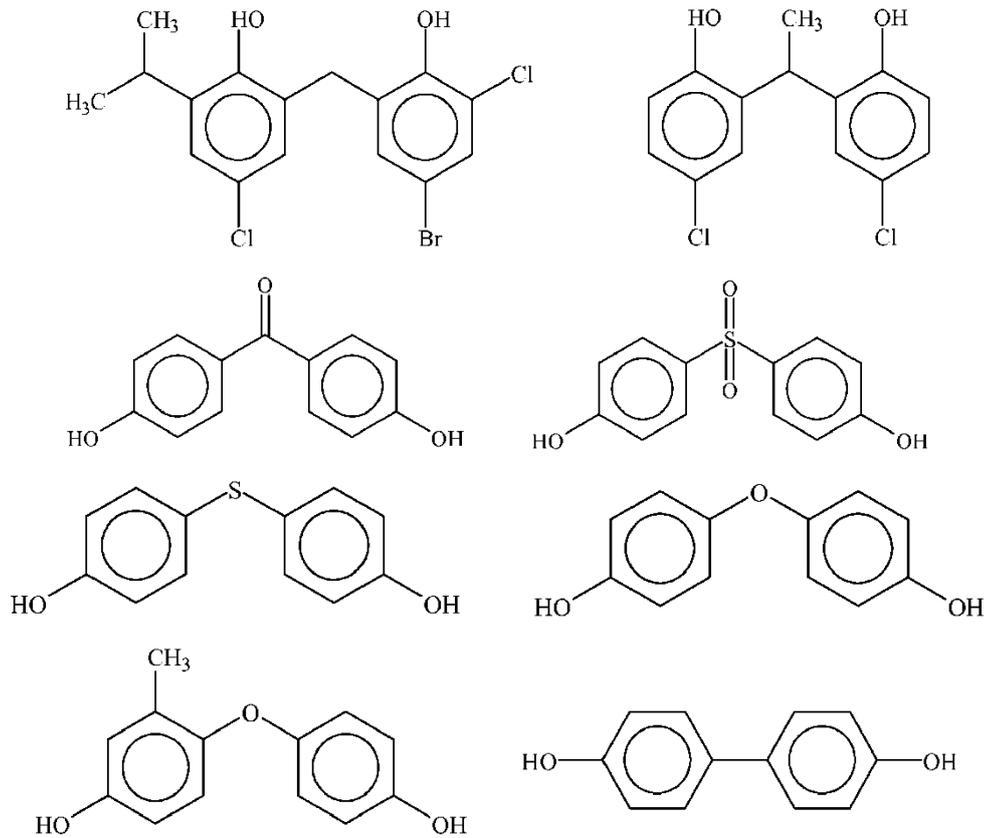


en la que n es un número entero que tiene un valor de 0 a aproximadamente 150.

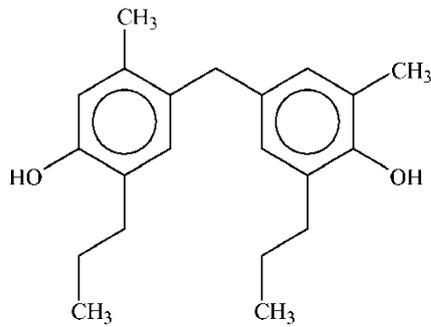
Además de bisfenol A, el compuesto epoxídico puede ser otras resinas epoxídicas preparadas haciendo evolucionar un diglicidil éter de un bisfenol enumerado a continuación con un bisfenol a modo de ejemplo, pero no limitativo, enumerado a continuación:







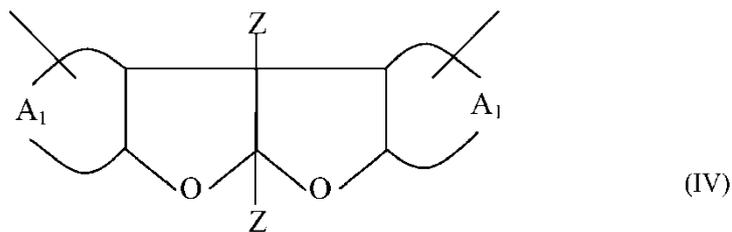
10 y



15 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):



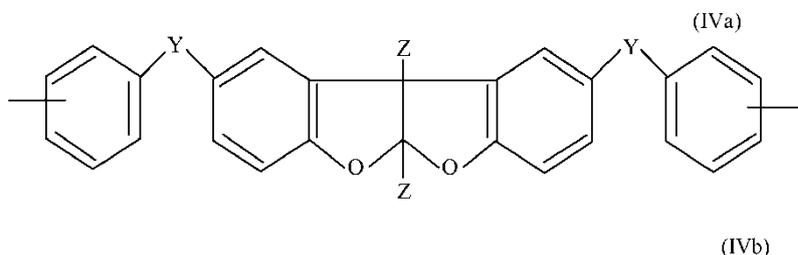
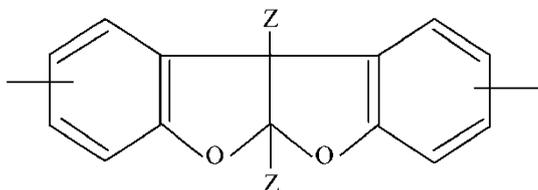
20 en la que A es un grupo que tiene la fórmula (IV)



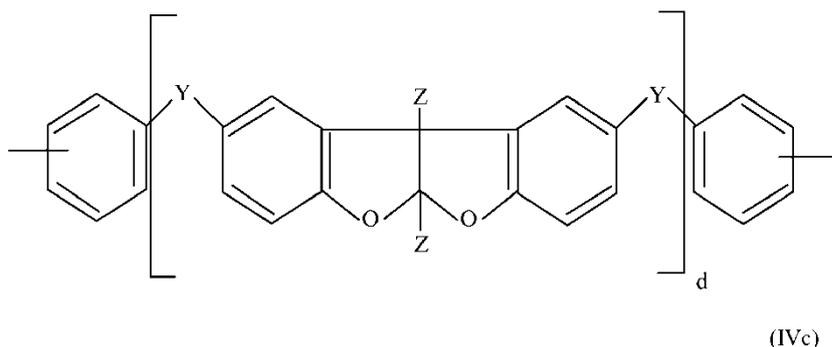
25 en la que Z es hidrógeno, metilo o fenilo; y A₁ representa un grupo orgánico requerido para completar un residuo aromático.

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(alquilo C₁ - C₄)metilfenilo), difenilcetona (es decir, benzoilfenilo) o difenilsulfona (es decir, fenilsulfonilfenilo). En algunas realizaciones, A es un grupo que tiene la fórmula:



10 o



15 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 que tiene un valor de 0 a 3.

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.

20 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-hidroxi-etil)-, N-(2-hidroxi-propil)- y N-(2-cianoetil)-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 tetrahidrofáltico, anhídrido metilendometilentetrahidrofáltico, anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidrofáltico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidrofáltico y anhídrido endometilentetrahidrofáltico 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

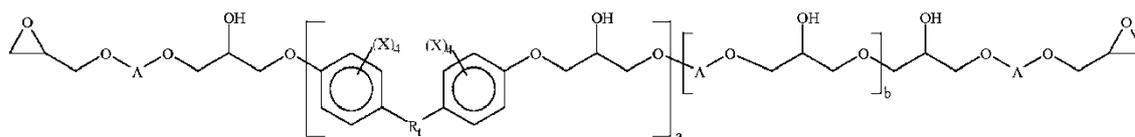
cítrico y ácido melítico. Otros agentes de curado incluyen alcóxidos de metal alcalino de alcoholes, por ejemplo, el alcoholato de sodio de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, sales estannosas de ácidos alcanóicos, por ejemplo, octanoato estannoso, catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo, trifluoruro 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.

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.

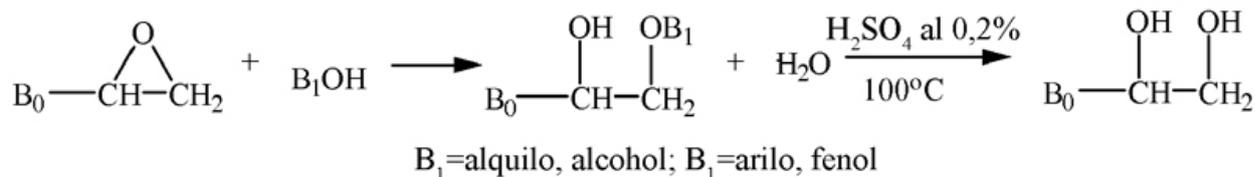
En una realización preferida, la composición de resina epoxídica incluye una resina de poliepóxido, que en presencia del benzofurano-diol está representada por el compuesto de fórmula (VI) en la que X, R, A y t se definen como anteriormente, a es un número entero que tiene un valor de 1-100, preferiblemente de 1-30 y b es un número entero que tiene un valor de 0-100, preferiblemente de 0-30.



(VI)

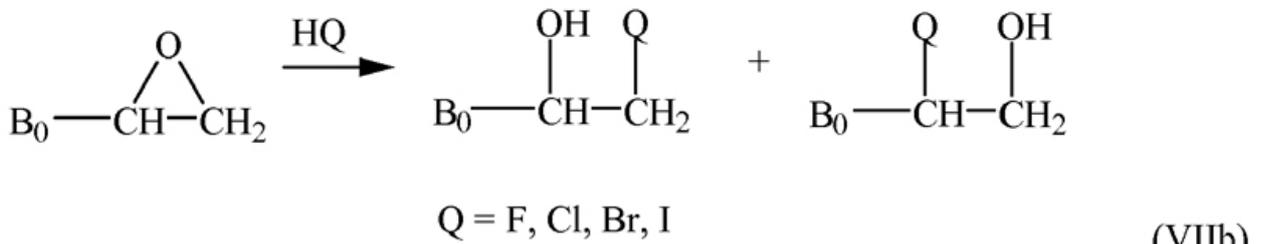
Tras el curado con un agente de curado adecuado, el epoxi se somete a una reacción de apertura del anillo que puede contener, pero sin limitarse a, los siguientes mecanismos de reacción representados por las fórmulas (VIIa) a (VIIf):

Nucleófilos hidroxílicos

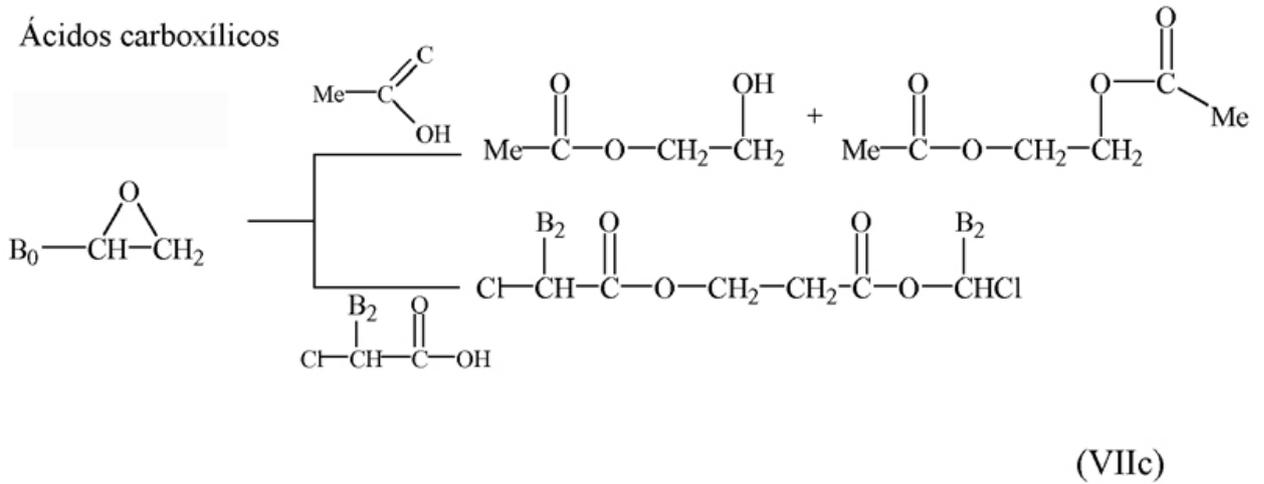


(VIIa)

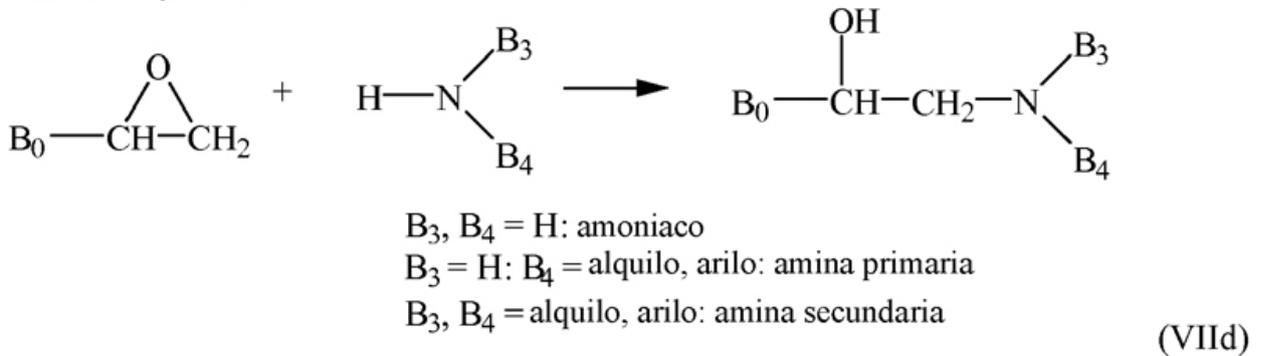
Ácidos minerales



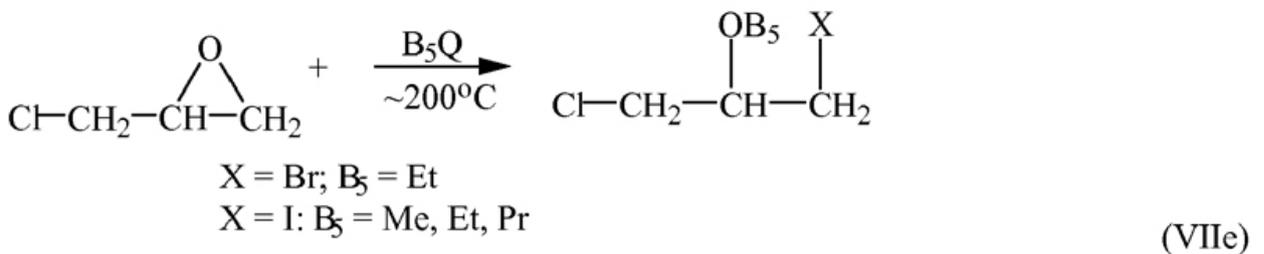
Ácidos carboxílicos



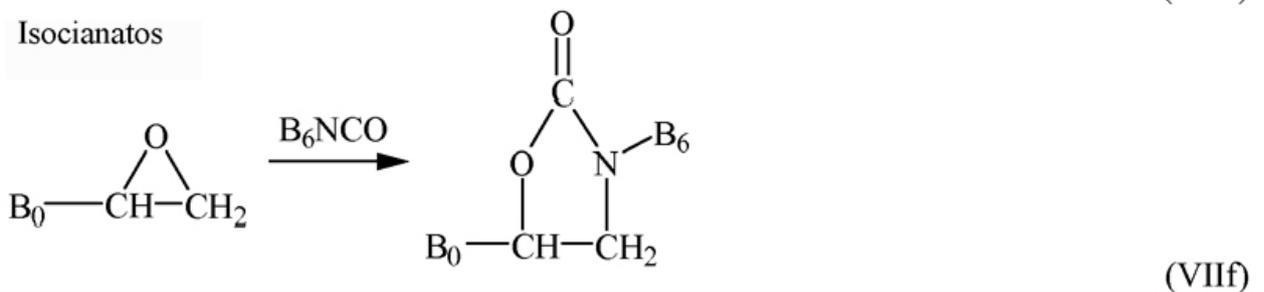
Amoníaco y aminas



Haluros de alquilo



Isocianatos



En una realización, la resina de poliepóxido, el componente de benzofurano-diol puede combinarse con un agente de curado adecuado y es útil como resina 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 de matriz de material compuesto (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 pueden 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 puede cortarse 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 de matriz de material compuesto. 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 el uso de las composiciones de resina epoxídica de la presente divulgación 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 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, las composiciones de resina epoxídica de la presente divulgación pueden usarse 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 tales como recubrimientos para una tubería y recipientes.

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; y (iii) 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 se cure para formar 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 curable 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

Ejemplos 1-4. Se prepararon cuatro composiciones de resina epoxídica según las siguientes formulaciones:

	Peso/epóxido	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
DGEBF ¹	166	38 g	40 g	40 g	38,5 g
DGEBA ²	500		60 g		
DGEBPA evolucionado con benzofurano	500			60 g	
DGEBPA evolucionado modificado con EPN ³	525				61,5 g
Epoxi basada en benzofurano-fenol	416	62 g			
Viscosidad de combinación de resina a 90°C		3450 cps	731 cps	4153 cps	8681 cps
¹ Diglicidil éter de bisfenol F ² Diglicidil éter de bisfenol A ³ Epoxi-novolaca-cresol					

10

Entonces se curaron las cuatro 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	Ej. 3	Ej. 4
Tg, módulo de almacenamiento de DMA	200°C	127°C	165°C	134°C
K _{1c} , MPa√m	0,46	0,60	0,57	0,69
G _{1c} , J/m ²	84	141	132	134

15 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.

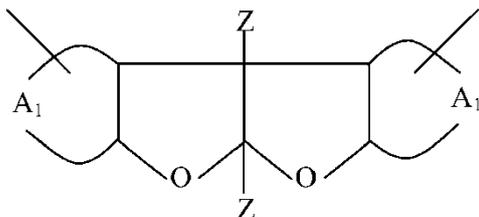
REIVINDICACIONES

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):



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



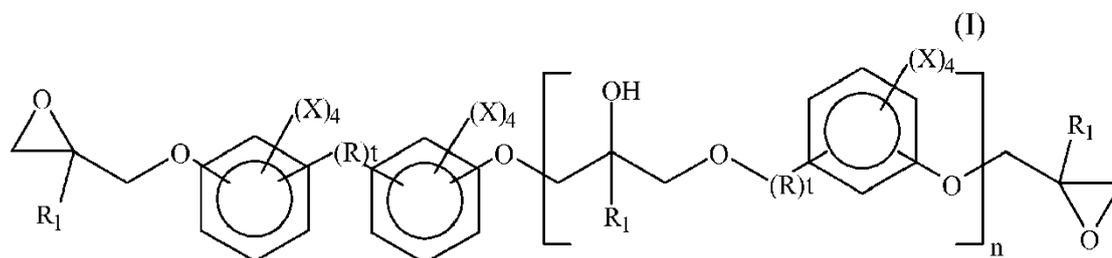
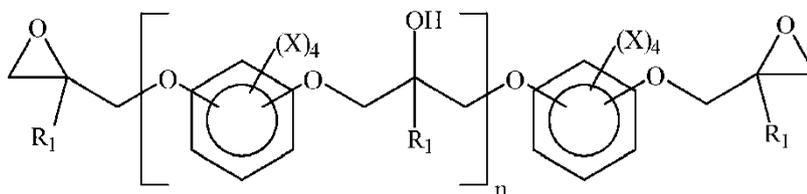
(IV)

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

(c) un agente de curado.

20 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.

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



(II)

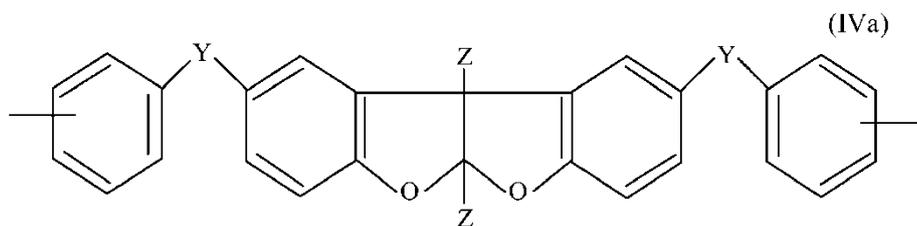
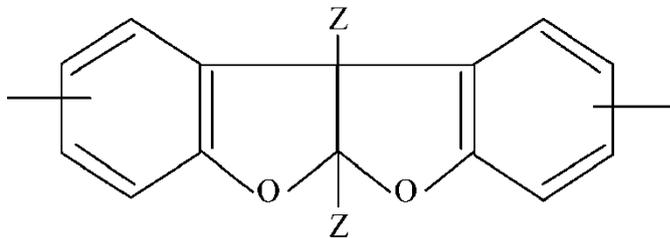
30 en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo divalente que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono; cada R¹ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono; cada X es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, o un halógeno; cada t es independientemente 0 ó 1; y n es un número entero que tiene un valor de 0 a 150.

35 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:

5

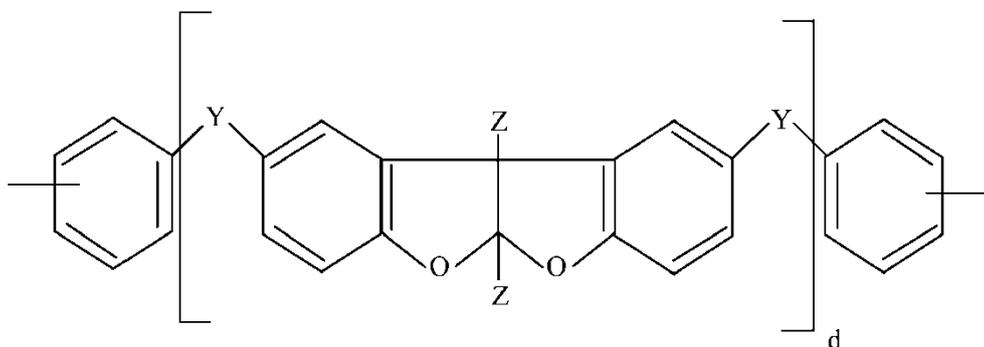


(IVa)

(IVb)

o

10



(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.

15

6. Composición de resina epoxídica según la reivindicación 1 que comprende además un agente de aumento de la tenacidad.

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

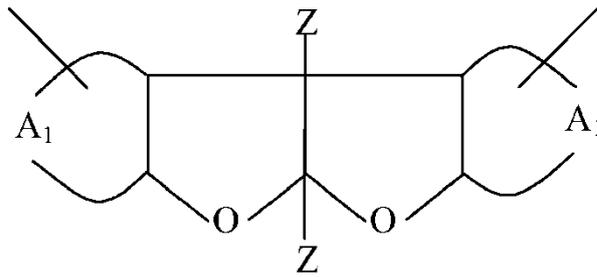
20

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):



25

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 (iii) un agente de curado;

5

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 se cure para formar un enlace entre las mismas.