

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 919**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

B29B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2012 PCT/EP2012/050939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12101078**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2012 E 12700507 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2668223**

54 Título: **Resinas y materiales compuestos termoestables epoxi-anhídridos que se pueden moldear en caliente y reciclar**

30 Prioridad:

24.01.2011 FR 1150546

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

10.10.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

**3 rue Michel-Ange
75794 Paris Cedex 16, FR y
ARKEMA FRANCE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LEIBLER, LUDWIK;
TOURNILHAC, FRANÇOIS;
MONTARNAL, DAMIEN y
CAPELOT, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 636 919 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas y materiales compuestos termoestables epoxi-anhídridos que se pueden moldear en caliente y reciclar

Campo de la invención

5 La invención tiene por objetivo resinas y materiales compuestos termoestables que las comprenden, pudiendo estos materiales moldearse en caliente. También tiene por objetivo un procedimiento de fabricación de estos materiales, un procedimiento de transformación y un procedimiento de reciclaje de estos materiales. También se refiere a nuevas formas sólidas de resinas y materiales compuestos termoendurecidos que se pueden utilizar en la implementación de estos procedimientos.

10 Por definición, una resina termoendurecible es una resina que se endurece bajo la acción de una energía, en particular bajo la acción del calor. Los termoestables, que son los materiales poliméricos fabricados a partir de resinas termoendurecibles, tienen la ventaja de presentar una resistencia mecánica, térmica y química elevada y por esta razón pueden sustituir a los metales en algunas aplicaciones. Tienen la ventaja de ser más ligeros que los metales. Se pueden utilizar también como matrices en materiales compuestos, como adhesivos y como revestimientos.

15 Entre los polímeros termoestables, se pueden citar poliésteres insaturados, fenoplastos, poliepóxidos, poliuretanos, aminoplastos.

20 Las resinas termoendurecibles se moldean y reticulan en caliente o a temperatura ambiente. La aplicación se efectúa por vía líquida a partir de los monómeros. Por tanto presentan el inconveniente de necesitar manipulaciones y dosificaciones de líquidos exactas para su aplicación. El transporte de los compuestos precursores, en forma líquida, tampoco es satisfactorio en términos de seguridad.

25 Además, las resinas termoendurecibles clásicas se deben aplicar, en particular se deben moldear para obtener de inmediato la forma adecuada para la utilización final. En efecto, ninguna transformación es posible una vez que la resina está polimerizada, excepto la mecanización que con frecuencia sigue siendo delicada. Las piezas flexibles o duras y los materiales compuestos a base de resinas termoendurecibles no son ni transformables, ni moldeables, no se pueden reciclar.

Paralelamente a las resinas termoendurecibles, se ha desarrollado una clase de materiales poliméricos, los termoplásticos. Los termoplásticos se pueden conformar a alta temperatura por moldeo o por inyección, pero tienen propiedades mecánicas y de resistencia térmica y química menos interesantes que las de los termoestables.

30 Además, la conformación de los termoplásticos se puede realizar solo en intervalos de temperatura muy estrechos. En efecto, cuando los termoplásticos se calientan se transforman en líquidos cuya fluidez varía bruscamente en la proximidad de las temperaturas de fusión y de transición vítrea, lo que no permite aplicarles una variedad de métodos de transformación que existen para el vidrio y para los metales por ejemplo.

35 Uno de los objetivos de la invención ha sido el desarrollo de resinas termoendurecibles que son procesables en caliente después del endurecimiento. En particular, los materiales de la invención tienen la propiedad de ser calentados a temperaturas tales que se convierten en moldeables sin sufrir destrucción o degradación de su estructura. La viscosidad de estos materiales varía lentamente en un amplio intervalo de temperaturas con un comportamiento que se aproxima a la ley de Arrhenius. Esta propiedad permite que sufran transformaciones a través de diferentes procesos que no son posibles para los termoplásticos. Permite en particular obtener formas de objetos que son difíciles o imposibles de obtener por moldeo o para los que la realización de un molde resulta demasiado costosa para la fabricación considerada. Además, la presencia de la transición vítrea detectable por DSC (análisis entálpico diferencial) en los materiales de la invención hace posible la captación y relajación controladas de tensiones locales. Esta situación permite considerar la concepción y fabricación de objetos de forma predefinida y cuya forma final se puede obtener por simple aplicación de calor. La invención permite desarrollar nuevas aplicaciones para las resinas termoendurecibles facilitando su conformación y reciclado. Por tanto puede abrir áreas de aplicación y modos de utilización de resinas termoendurecibles, en particular resinas epoxídicas que hasta ahora no eran viables en absoluto. Finalmente la invención permite solucionar los problemas de dosificación y manipulación de líquidos que eran inherentes al uso de termoendurecibles hasta ahora.

40

45

Estado de la técnica

50 Se sabe de la técnica anterior (Aflal et al. , *Appl. Polym. Sci.* 2009, 113, 2191) reparar un objeto a base de resina epoxídica. La solución propuesta ha consistido en no hacer reaccionar más que parcialmente los grupos funcionales epoxídicos durante la fabricación del objeto. Esto ha podido realizarse utilizando una cantidad subestequiométrica de endurecedor. Para reparar un objeto dañado se aplica entonces una temperatura elevada en la parte del objeto afectada de tal manera que las funciones epoxídicas que quedan libres reaccionan entre sí y forman enlaces covalentes.

Otro método conocido de la solicitud WO02064653 para reparar un objeto a base de polímero consiste en dispersar en el polímero microcápsulas cargadas con un agente polimerizable. El daño del objeto provoca una ruptura de las microcápsulas y la liberación del agente polimerizable en la fractura. La polimerización de este agente permite reparar la fractura.

5 Sin embargo estos métodos se limitan a la reparación de objetos y no permiten considerar el reciclaje de resinas termoendurecibles ni su transformación, una vez endurecidas, en un objeto que tiene una forma diferente. Además, estos métodos de reparación no permiten reparar el objeto más que una o dos veces como máximo. En efecto, cuando todas las funciones epoxídicas han reaccionado - o los agentes polimerizables se han polimerizado – ya no es posible reparar la pieza o el material. Finalmente, los materiales que comprenden cápsulas presentan la mayoría
10 de las veces propiedades mecánicas inferiores a las de las resinas de las que están compuestos.

Se han descrito ya sistemas poliméricos que utilizan enlaces covalentes reversibles. Así, se conoce por Lehn, J.M., *Progress Polym. Sci.*, 2005, 30, 814-831, y Skene W.G., Lehn, J.M., *P.N.A.S.* 2004, 22, 8270-8275, resinas poliméricas capaces de despolimerizarse y volver a polimerizarse bajo la acción del calor. El equipo del profesor Wudl (Chen X. et al., *Science* 2002, 295, 1698-1702) ha descrito materiales autorreparadores basados en la
15 reversibilidad de la reacción de Diels-Alder.

Sin embargo, estos trabajos no conciernen más que a la reparación y ensamble de piezas y no consideran la transformación de un objeto a base de resina termoendurecible en un objeto de forma diferente.

El documento J.O. Outwater, D.G. Gerry, *J.Adhesion*, vol. 1, 1969, 290-298 menciona la posibilidad de reparar por calentamiento una fractura en una resina epoxídica. Se enseña en este documento que la liberación de energía
20 asociada a la desaparición de las superficies de fractura es responsable de este fenómeno. Sin embargo, estas observaciones no se han renovado desde hace más de 40 años y no han conducido a desarrollo alguno. Y la composición de resina que se ha utilizado en este documento no responde a la definición de las composiciones de la invención y no permite transformar un objeto ni ser sometido a un reciclaje.

El documento US-3.624.032 describe una composición de resina epoxídica que comprende una resina epoxídica, un endurecedor de tipo anhídrido de ácido y un catalizador de tipo complejo metálico de acetilacetona. Se constata en los ejemplos que los componentes se aplican en forma sólida y las condiciones de aplicación descritas no permiten
25 disolver el catalizador en cantidad elevada en el precursor de resina termoendurecible.

El documento US-3.932.343 describe una composición de resina epoxídica adhesiva que comprende una resina epoxídica, un anhídrido de ácido y un catalizador de tipo complejo metálico de acetilacetona. Se constata que las
30 cantidades molares de catalizador son inferiores a 1,5% con respecto al número de moles de funciones epoxídicas de la resina.

Según la presente invención, las resinas termoendurecibles están dotadas de una reversibilidad química que, asociada a una tensión mecánica, se puede utilizar para dar una nueva forma a un objeto.

Además, las composiciones de resinas de la invención se distinguen también de las de la técnica anterior por el
35 hecho de que no se trata de resinas especiales, sino que están compuestas por una resina termoendurecible, en particular una resina epoxídica, ordinaria, por un endurecedor anhídrido de ácido capaz de reaccionar con las funciones epoxídicas generando funciones hidroxilo y éster, por un catalizador de esterificación clásico y por un catalizador de transesterificación idéntico o no. Se distinguen de las resinas epoxídicas clásicas por la presencia de
40 cantidades de catalizador de transesterificación superiores a las utilizadas habitualmente, no siendo la transesterificación habitualmente investigada o considerada.

Por tanto estas composiciones y los procedimientos de la invención se pueden utilizar en todas las aplicaciones habituales de las resinas termoendurecibles, en particular resinas epoxídicas, pero presentan las propiedades ventajosas que se han mencionado anteriormente y se ilustran con detalle en la descripción y los ejemplos de
realización.

45 **Compendio de la invención**

La invención tiene por objetivo una composición de resina termoendurecible, resultando esta composición de la reacción de al menos un precursor de resina termoendurecible que presenta funciones hidroxilo y/o grupos epoxídicos, con al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido, en presencia de al menos un
50 catalizador de transesterificación, seleccionándose la cantidad de anhídrido de ácido de tal manera que la resina esté en forma de una red mantenida por funciones éster y que queden funciones hidroxilo libres después de la reacción del precursor con el endurecedor.

También tiene por objetivo los materiales compuestos que comprenden tal composición de resina, un procedimiento de fabricación de un objeto o de un material a base de esta resina, un procedimiento de transformación de un objeto a base de resina, un procedimiento de fabricación de un objeto de transformación controlada, un procedimiento de
55 transformación de un objeto de transformación controlada, un procedimiento de ensamble y pegadura de materiales y materiales compuestos a base de esta resina, un procedimiento de reparación de objeto a base de esta resina, un

procedimiento de reciclado de un objeto a base de resina. También se refiere a objetos de material termoendurecible susceptibles de obtenerse por el procedimiento de la invención.

La invención se basa en las reacciones de transesterificación que pueden ocurrir cuando un polímero contiene a la vez funciones éster y funciones hidroxilo.

- 5 Para permitir estas transesterificaciones y obtener materiales con una Tg elevada y una rigidez elevada, se hacen polimerizar resinas epoxídicas utilizando como endurecedores anhídridos de ácido.

Para que la reacción de transesterificación sea explotable en un intervalo de temperaturas que no conlleve la destrucción del material y en escalas de tiempo controlables, la invención recurre a un catalizador.

- 10 En comparación con las resinas termoplásticas, que también son susceptibles de transformarse en caliente, el material según la invención se puede trabajar sin que fluya bajo su propio peso en un intervalo mucho más amplio de temperaturas, lo que permite aplicar métodos de transformación variados, en particular sin recurrir de modo imperativo a un moldeo. Estos métodos son de la misma naturaleza que los utilizados en los ámbitos de los metales y del vidrio.

- 15 Las resinas y los materiales de la invención permiten también por la aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica apropiada, moldear objetos de material termoendurecible a partir del material termoendurecido. Las resinas y los materiales de la invención permiten también por la aplicación de una temperatura suficiente y por medio de un buen contacto de las piezas, el ensamble de piezas por soldadura con el fin de formar un objeto más complejo. Las resinas y los materiales de la invención permiten también por la aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica reparar una fisura o un daño causado en una pieza constituida por el material o en un revestimiento a base del material.

Otra ventaja de estas resinas y de estos materiales es permitir el reciclaje del material después de su utilización, pudiendo las piezas renovarse en forma de unidades o piezas elementales, después nuevamente conformadas según la invención.

Descripción detallada de la invención

- 25 La invención tiene por objetivo una composición de resina termoendurecible, resultando esta composición de poner en contacto:

Al menos un precursor de resina termoendurecible, comprendiendo este precursor de resina termoendurecible funciones hidroxilo y/o grupos epoxídicos, y eventualmente funciones éster,

Con al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido,

- 30 En presencia de al menos un catalizador de transesterificación, y cuya cantidad total en moles es entre 5 y 25% de la cantidad molar total de grupos hidroxilo y epoxídicos contenidos en el precursor de resina termoendurecible,

Seleccionándose la cantidad de endurecedor de tal manera que la resina esté en forma de una red y:

N_0 indica el número de moles de funciones hidroxilo en el precursor,

N_x indica el número de moles de grupo epoxídico en el precursor,

- 35 N_A indica el número de moles de funciones anhídrido del endurecedor capaces de formar un enlace con una función hidroxilo o con un grupo epoxídico del precursor de polímero termoendurecible:

$$2N_A < N_0 + 2N_x$$

Preferiblemente, las cantidades de reactivos se seleccionan de tal manera que después de la reticulación no queden funciones epoxídicas sin reaccionar.

- 40 Eso se traduce por la relación $2N_A > N_x$

Por precursor de resina termoendurecible se entiende, en el sentido de la presente invención, un oligómero, un prepolímero, un polímero o cualquier macromolécula que, cuando se pone para reaccionar con un endurecedor, también llamado reticulante, en presencia de una fuente de energía, en particular calor, y eventualmente en presencia de una pequeña cantidad de catalizador, da una red de polímero dotado de una estructura sólida, dura a baja temperatura. Las resinas termoendurecibles conocidas de la técnica anterior no pueden, tras la reticulación, ser procesadas bajo la acción de la temperatura, siendo irreversibles las reacciones que han conducido a la formación de una red tridimensional.

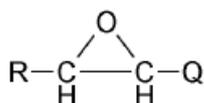
- 50 La invención se refiere más particularmente a materiales obtenidos por la reacción de precursores de resinas termoendurecibles con uno o varios endurecedores, y que comprenden a) funciones éster así como b) funciones hidroxilo.

Estos materiales comprenden funciones éster y resultan de la reacción de polimerización entre al menos un anhídrido de ácido y un precursor de resina termoendurecible que comprende al menos una función epoxídica o una función hidroxilo. Se pueden prever otros tipos de precursores y reticulantes que dan como resultado una resina dotada de funciones éster y grupos hidroxilo libres, tales como un reticulante poli(ácido carboxílico) con un precursor de resina que comprende funciones epoxídicas o un reticulante poli(ácido carboxílico) con un precursor de resina que comprende hidroxilos.

Según la invención se seleccionan precursores que comprenden grupos epoxídicos y/o funciones hidroxilo libres. Estos grupos epoxídicos y estas funciones hidroxilo libres son susceptibles de reaccionar con las funciones reactivas del endurecedor para formar una red tridimensional mantenida por funciones éster. Se puede prever que el precursor de resina termoendurecible esté por sí solo en forma de una cadena poliéter o poliéster que comprende funciones hidroxilo y grupos epoxídicos susceptibles de participar en una reacción de reticulación en presencia de un endurecedor. Se puede prever también que el precursor de resina termoendurecible esté en forma de resina acrílica o metacrílica que comprende grupos epoxídicos.

Preferiblemente, la invención se refiere a resinas termoendurecibles de tipo resina epoxídica. Por tanto, convenientemente, el precursor de resina termoendurecible es un precursor de resina epoxídica. Convenientemente, el precursor de resina epoxídica representa al menos 10% en peso del peso de composición de precursor termoendurecible, convenientemente al menos 20%, preferiblemente al menos 40% y lo más preferiblemente al menos 60%.

Un precursor de resina termoendurecible de tipo resina epoxídica se define como una molécula que contiene al menos un grupo epóxido. El grupo epóxido también llamado oxirano o etoxilina, está representado a continuación:

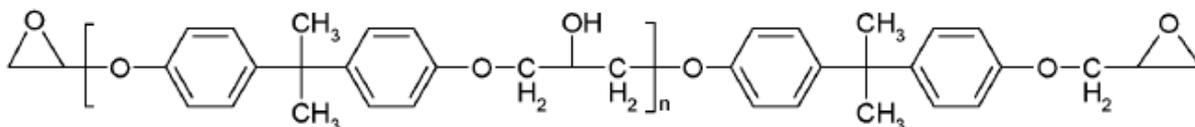


En la que Q = H o Q = R', siendo R y R' grupos hidrocarbonados.

Existen dos grandes categorías de resinas epoxídicas: las resinas epoxídicas de tipo glicidilo, y las resinas epoxídicas de tipo no glicidilo. Las resinas epoxídicas de tipo glicidilo se clasifican a su vez en éter glicidílico, éster glicidílico y glicidil-amina. Las resinas epoxídicas no glicidílicas son de tipo alifático o cicloalifático.

Las resinas epoxi-glicidilo se preparan por una reacción de condensación del compuesto dihidroxilado apropiado con un diácido o una diamina y con epíclorhidrina. Las resinas epoxídicas no glicidílicas se forman por peroxidación de los dobles enlaces olefínicos de un polímero.

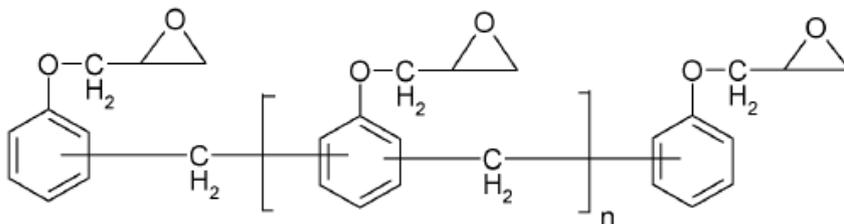
Entre los éteres epoxi-glicidílicos, el diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA) representado a continuación es el más utilizado comúnmente.



Las resinas a base de DGEBA tienen excelentes propiedades eléctricas, baja contracción, buena adherencia sobre numerosos metales y buena resistencia a la humedad, buena resistencia térmica y a los choques mecánicos.

Las propiedades de las resinas DGEBA dependen del valor de n, que es el grado de polimerización, que a su vez depende de la estequiometría de la reacción de síntesis. Por regla general, n varía de 0 a 25.

Las resinas epoxídicas Novolac (cuya fórmula se representa a continuación) son glicidil-éteres de resinas fenólicas novolacas. Se obtienen por reacción de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una resina fenólica novalaca, seguida por una reacción con epíclorhidrina en presencia de hidróxido sódico como catalizador.



5 Las resinas epoxídicas Novolac contienen generalmente varios grupos epóxido. Los múltiples grupos epóxido permiten realizar resinas de alta densidad de reticulación. Las resinas epoxídicas Novolac se utilizan ampliamente para formular compuestos moldeados para microelectrónica debido a su superior resistencia a una temperatura elevada, a su excelente capacidad de moldeo, y a sus superiores propiedades mecánicas, eléctricas, de resistencia al calor y a la humedad.

Las resinas epoxídicas a las que se aplica la invención pueden ser cualesquiera a partir del momento en que sus precursores comprenden, antes de la reacción con el anhídrido, un número medio de funciones epóxido e hidroxilo por precursor tal como:

$$2 <n_x> + <n_o>$$

10 Esta desigualdad se ha de considerar en sentido estricto.

$<n_x>$ es el promedio del número de funciones epoxídicas por precursor

$<n_o>$ es el promedio del número de funciones hidroxilo por precursor.

El promedio se define por:

$$<n> = \text{Suma}(P(i) \cdot i) / \text{Suma}(P(i)), \text{ en donde } P(i) \text{ es el número de moléculas que tienen } i \text{ funciones.}$$

15 Preferiblemente $3 \leq 2<n_x> + <n_o>$

Y aún más convenientemente $4 \leq 2<n_x> + <n_o>$

20 El precursor de resina termoendurecible utilizable en la presente invención se puede seleccionar en particular entre: las resinas epoxídicas Novolac, diglicidil-éter de bisfenol A, diglicidil-éter de bisfenol F, tetraglicidil-metilen-dianilina, tetraglicidil-éter de pentaeritritol, diglicidil-éter de tetrabromo-bisfenol A, o diglicidil-éter de hidroquinona, diglicidil-éter de etilenglicol, diglicidil-éter de propilenglicol, diglicidil-éter de butilenglicol, diglicidil-éter de neopentilglicol, diglicidil-éter de 1,4-butanodiol, diglicidil-éter de 1,6-hexanodiol, diglicidil-éter de ciclohexanodimetanol, diglicidil-éter de poli(etilenglicol), diglicidil-éter de poli(propilenglicol), diglicidil-éter de poli(tetrametilenglicol), diglicidil-éter de resorcinol, diglicidil-éter de neopentilglicol, diglicidil-éter de bisfenol A-poli(etilenglicol), diglicidil-éter de bisfenol A-poli(propilenglicol), diglicidil-éster de ácido tereftálico, poli(acrilato de glicidilo), poli(metacrilato de glicidilo), ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados, aceites de pescado epoxidados, y limoneno epoxidado; y sus mezclas.

Convenientemente, se selecciona entre: DGEBA, aceite de soja epoxidado y resinas Novolac.

Es necesario un endurecedor para formar una red tridimensional reticulada a partir de una resina epoxídica.

30 Existe una gran variedad de endurecedores para resinas epoxídicas. Los agentes frecuentemente utilizados para reticular los epóxidos son aminas, poliamidas, resinas fenólicas, anhídridos, isocianatos y polimercaptanos. La cinética de reacción y la temperatura de transición vítrea, T_g , de la resina reticulada dependen de la naturaleza del endurecedor. La selección de la resina y del endurecedor depende esencialmente de la aplicación y de las propiedades deseadas. La estequiometría del sistema epoxi-endurecedor afecta también a las propiedades del material endurecido.

35 La resina según la presente invención se fabrica con al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácidos.

Los endurecedores de la clase de los anhídridos de ácidos, con las diaminas, se utilizan normalmente para obtener materiales duros (redes reticuladas con una T_g superior a la ambiente).

40 En presencia de catalizadores ácidos o básicos, los anhídridos de ácidos reaccionan con grupos epóxido formando ésteres. Hasta ahora, los catalizadores utilizados por el experto en la técnica se han optimizado para esta reacción de esterificación y se añaden en cantidades entre 1 y 3% molares con respecto a los grupos epoxídicos. ["Epoxy Resins, Chemistry and Technology", segunda Ed. Editado por C.A. May, Marcel Dekker, New York 1988]. Cuando se

utilizan en cantidad superior, se constata generalmente que no se disuelven en el precursor de resina termoendurecible, en las condiciones de aplicación de la técnica anterior.

Preferiblemente, se pueden utilizar anhídridos cíclicos como endurecedores. Algunos anhídridos cíclicos comunes se representan en la tabla 1 a continuación.

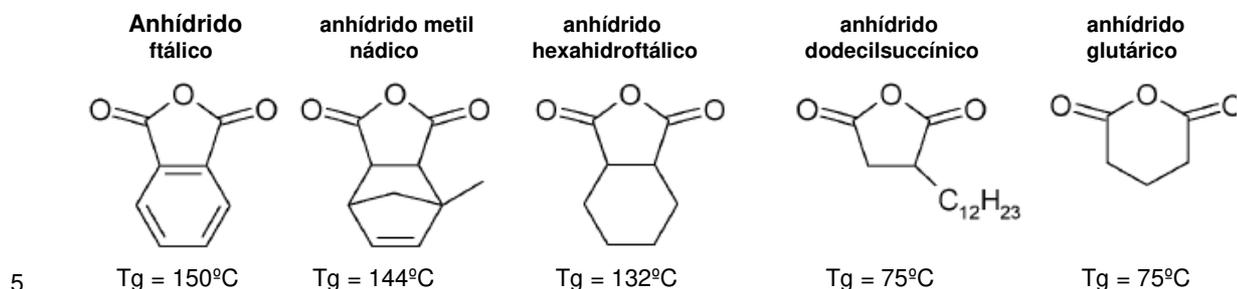


Tabla 1. Descripción de los principales anhídridos utilizados como agentes reticulantes con epóxidos. La Tg indicada corresponde a resinas reticuladas con DGEBA como precursor ["Epoxy Resins, Chemistry and Technology", segunda Ed. Editado por C.A. May, Marcel Dekker, New York 1988].

10 También se puede citar el anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido cloréndico, anhídrido nádico, anhídrido tetracloroftálico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, polianhídridos de ácidos alifáticos tales como polianhídrido poliazelaico, polianhídrido polisebácico.

Preferiblemente este endurecedor se selecciona entre: anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, y anhídrido hexahidroftálico. Y aún más preferiblemente se selecciona el anhídrido glutárico que tiene la propiedad de facilitar la disolución de los catalizadores preferiblemente utilizados.

15 El o los endurecedores de tipo anhídrido se pueden utilizar solos o en mezcla con otros tipos de endurecedores, en particular endurecedores de tipo amina o endurecedores de tipo ácido.

20 Un endurecedor de tipo amina se puede seleccionar entre las aminas primarias o secundarias que tienen al menos una función NH₂ o dos funciones NH y 2 a 40 átomos de carbono. Esta amina puede, por ejemplo, seleccionarse entre las aminas alifáticas tales como la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dihexilentriamina, cadaverina, putresceína, hexanodiamina, espermina, isofofondiamina, así como aminas aromáticas tales como fenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, metilen-bisclorodietilanilina.

25 Convenientemente, cuando un endurecedor amínico se utiliza en la mezcla, la relación amina/epóxido está limitada de manera que en ausencia de enlaces éster los enlaces amina terciaria así creados no son suficientes para pasar el punto de gel. En la práctica el experto en la técnica puede basarse en la amplia bibliografía que existe sobre los sistemas epoxi-amina para seleccionar la composición adecuada. La prueba descrita a continuación que se refiere a la formación de una red se puede utilizar para verificar la no superación del punto de gel:

30 En un material, consideramos que el punto de gel no se alcanza hasta que un taco cilíndrico hecho de ese material, con una altura inicial de aproximadamente 1 cm a temperatura ambiente y un diámetro de 1 cm, tras haberse dejado 10 h a una temperatura de 50°C por encima de la Tg (medida por DSC), después equilibrado 30 minutos a temperatura ambiente, presenta una altura final diferente en más del 20% de la altura inicial.

35 Como ácidos utilizables en la invención se pueden citar ácidos carboxílicos que comprenden 2 a 40 átomos de carbono, como los diácidos lineales (glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico y sus homólogos de masas superiores) así como sus mezclas, o derivados de ácidos grasos, trímeros (oligómeros de 3 monómeros idénticos o diferentes) y mezclas de dímeros y trímeros de ácidos grasos, en particular de origen vegetal. Estos compuestos proceden de la oligomerización de ácidos grasos insaturados tales como: ácido undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eicosenoico, docosenoico, que se encuentra habitualmente en los aceites de pino, colza, maíz, girasol, soja, semilla de uva, lino, jojoba, así como los ácidos eicosapentaenoico y docosahexaenoico que se encuentran en los aceites de pescado.

40 Como ácidos utilizables en la invención, se pueden citar también ácidos carboxílicos aromáticos que comprenden 2 a 40 átomos de carbono, como los diácidos aromáticos tales como el ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico o ácido naftalendicarboxílico.

45 Convenientemente, cuando uno o varios endurecedores distintos de los anhídridos se utilizan en mezcla con el o los endurecedores de tipo anhídrido, el anhídrido representa al menos 10%, y preferiblemente al menos 20%, convenientemente al menos 40%, aún mejor al menos 60% en moles con respecto al conjunto de los endurecedores.

Según la técnica anterior, en relaciones equimolares de grupos anhídridos y epoxídicos, se obtienen redes de poliéster altamente reticuladas, en las que los diepóxidos y los anhídridos cíclicos conducen a unidades que tienen respectivamente una funcionalidad de 4 y de 2.

5 En relaciones equimolares de grupos anhídridos y epoxídicos, estas redes no tienen los grupos hidroxilo libres necesarios para una reacción de transesterificación. Según la invención, se debe seleccionar un compromiso entre la presencia de hidroxilos libres que permiten realizar reacciones de transesterificación y una alta densidad de reticulación que da un material sólido y resistente mecánicamente.

10 En el sentido de esta invención, se forma una red a partir del momento en que existe una trayectoria continua constituida por una sucesión de monómeros unidos entre sí por puentes éster, pasando la trayectoria de principio a fin de la muestra. Estos monómeros pueden proceder de los precursores termoendurecibles y/o de los endurecedores. El experto en la técnica conoce guías teóricas y/o empíricas para determinar las composiciones que permiten obtener una red a partir de las resinas y endurecedores considerados (ver, por ejemplo, P.J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press Ithaca-NY 1953).

15 Según la invención se utiliza el endurecedor en cantidad suficiente para formar una red. En la práctica, se garantiza ello si tras la formación de los puentes éster, un taco cilíndrico hecho de este material, con una altura inicial de aproximadamente 1 cm a temperatura ambiente y un diámetro de 1 cm, después de haber sido dejado 10 h a una temperatura de 50°C por encima de la T_g (medida por DSC) y después equilibrado 30 minutos a temperatura ambiente, presenta una altura final diferente en menos del 20% de la altura inicial.

20 Cuando se utiliza un precursor que comprende al menos dos funciones epoxídicas por molécula, y un anhídrido cíclico, las condiciones ya enunciadas son suficientes para obtener una red:

$$2N_A < N_o + 2N_x$$

$$2N_A > N_x$$

25 Al menos uno de los catalizadores debe seleccionarse entre los catalizadores de transesterificación. Algunos catalizadores de transesterificación permiten catalizar la reacción de los epóxidos con el endurecedor. Pero también es posible utilizar un catalizador específico de la apertura de los epóxidos además del catalizador de transesterificación.

Los catalizadores de transesterificación se utilizan en la invención en cantidad que varía de 5 a 25% molar respecto a la cantidad molar total de hidroxilo y epóxido contenidos en el precursor de resina termoendurecible. Esta proporción de catalizador es significativamente superior a las cantidades utilizadas en la técnica anterior.

30 Según la invención, se entiende por catalizador de transesterificación un compuesto conforme a la prueba siguiente:

Prueba del catalizador:

Preparación del éster E1:

35 En un tubo de ensayo se colocan 6,1 mmoles de ácido octanoico (M_w = 144,2 g/mol, m = 0,88 g) y 0,37 mmoles (6% en moles) de catalizador C1, 2-metilimidazol (2-MI, M_w = 82,1 g/mol, m ~ 30 mg). A temperatura ambiente, el ácido octanoico está en forma líquida mientras que el 2-MI es un sólido que sedimenta en el fondo del tubo. A 120°C y bajo una ligera agitación manual, el catalizador se disuelve rápidamente. Se añaden 6,1 mmoles de bencil-glicidil-éter (M_w = 164,2 g/mol, m = 1 g) y se agita con el fin de homogeneizar la mezcla de reacción.

La mezcla se calienta bajo una corriente de nitrógeno (~ 40 mL/min) a 120°C.

40 El progreso de la reacción se mide por espectroscopía IR de acuerdo con la intensidad de las bandas ν_{C=O} del éster a 1735 cm⁻¹ y del ácido a 1705 cm⁻¹ así como δ_{C-O-C} (vibración de anillo) del epóxido a 915 cm⁻¹.

Después de una hora, se constata por este medio que la conversión no cambia más. El análisis por RMN de ¹³C (CDCl₃/TMS) confirma la desaparición de la señal [COOH] a 181 ppm y la aparición de la señal [COOR] a 174 ppm.

El producto obtenido al final de esta reacción es el éster E1, producto de la esterificación entre el ácido octanoico y bencil-glicidil-éter, lo que se confirma mediante el análisis por RMN de ¹H y ¹³C.

45 Preparación del éster E2:

50 El protocolo es idéntico al anterior. La mezcla de reacción está constituida entonces por 6,7 mmoles de fenil-glicidil-éter (M_w = 150,2 g/mol, m = 1 g), 6,7 mmoles de ácido decanoico (M_w = 172,3 g/mol, m = 1,15 g) y 0,4 mmoles de 2-MI (6% en moles, m ~ 33 mg). El ácido decanoico y el catalizador C1 están en forma sólida: por tanto la mezcla se homogeneiza con una ligera agitación a 120°C. La reacción se realiza a 120°C bajo una corriente de nitrógeno de 40 mL/min. El progreso de la reacción se sigue de la misma manera que anteriormente: la conversión es completa después de una hora. Esto se verifica por RMN de ¹³C. El producto obtenido es el éster E2.

Pruebas de transesterificación:

5 En un tubo de ensayo se colocan 0,65 mmoles de E1, 0,65 mmoles de E2 y 0,032 mmoles (5% en moles) de catalizador C2, que es el producto a probar. La mezcla se homogeneiza por calentamiento a 150°C y agitando ligeramente. La mezcla de reacción se calienta a 150°C por medio de un baño de aceite bajo una corriente de nitrógeno de 40 mL/min.

10 Se toman muestras periódicamente con el fin de seguir la cinética de transesterificación. Cada muestra se analiza por cromatografía en fase gaseosa asociada a espectrometría de masas (GCMS) usando un aparato Shimadzu GCMS-QP 2010S. El análisis cromatográfico se realiza mediante un Shimadzu GC-2010 dotado de una columna capilar Supelco (modelo 28041-U) de longitud 12 m, de diámetro interior 0,2 mm rellena de una película de 0,33 µm de fase estacionaria poli(dimetilsiloxano), no polar (fase Equity™-1). El gas portador es helio, con una presión de entrada de 34,6 kPa, un caudal total de 44,4 mL/min, un caudal en la columna de 0,68 mL/min, una velocidad lineal de 48 cm/s y un caudal de purga de 3 mL/min.

15 La inyección de 1 µL de disolución en metanol del producto a analizar a una concentración comprendida entre 1 mg/g y 5 mg/g se realiza a una temperatura de inyección de 250°C en modo de división, con una relación de división de 60%. El ciclo de temperatura de la columna después de la inyección se descompone en un plato a 80°C durante 30 s seguido de una rampa de pendiente 24°C/min hasta 280°C. Esta temperatura se mantiene después constante durante 7 min para una duración total de análisis de 16 min.

La cromatografía GC está asociada a un espectrómetro de masas por impacto electrónico (SMIE) Shimadzu a 70 eV. La temperatura de la fuente de iones así como la de la interfase son respectivamente 200 y 300°C.

20 Se mide el área de las señales presentes en el cromatograma de la figura 2 correspondientes a los monoésteres E1, E2, E3 y E4, productos de intercambio (estas áreas se denominan respectivamente A1, A2, A3 y A4). Los monoésteres se identifican gracias a la fragmentación obtenida por espectrometría de masas. Los tiempos de retención correspondientes a los monoésteres E1, E2, E3 y E4 son respectivamente 7,9, 8,4, 7,6 y 8,6 min. La cinética se obtiene trazando la relación de áreas $(A3+A4)/(A1+A2)$ en función del tiempo de muestreo y se ilustra en la figura 3.

25 Convenientemente, un producto se considera como un catalizador en el sentido de la presente invención si el tiempo para el que la relación alcanza 0,9 es inferior a 5 h.

30 Preferiblemente, el catalizador se selecciona entre las sales metálicas de zinc, de estaño, de magnesio, de cobalto, de calcio, de titanio, y de zirconio. Convenientemente, el catalizador se selecciona entre los que tienen una cinética de transesterificación comparable a la de las sales metálicas de zinc, de estaño, de magnesio, de cobalto, de calcio, de titanio, y de zirconio. El catalizador se puede seleccionar también entre los catalizadores de naturaleza orgánica como: bencildimetilamida, cloruro de benciltrimetilamonio.

Estos catalizadores están generalmente en forma sólida y en este caso convenientemente en forma de un polvo finamente dividido.

35 Se puede utilizar un catalizador heterogéneo, es decir, un catalizador que no está en la misma fase que los reactivos, pero se utiliza convenientemente un catalizador homogéneo, presente en la misma fase que los reactivos.

Como se explica más adelante en la descripción del procedimiento, el catalizador se disuelve en el precursor de resina termoendurecible o en el endurecedor.

40 El catalizador, sólido o líquido, es preferiblemente soluble en el precursor de resina termoendurecible. Convenientemente el catalizador, sólido o líquido, es soluble en el precursor de resina termoendurecible en las condiciones de aplicación del procedimiento de la invención.

Preferiblemente, el catalizador se selecciona entre: acetilacetato de zinc (Zn(Acac)), bencildimetilamida.

45 Entre los catalizadores de apertura de epóxido que se pueden utilizar además del catalizador de transesterificación, se pueden citar: tetracloruro de estaño, sales de organoboro, trialkilaminas, hexametilentetramina, sales de estaño divalentes, condensados de alinina-formaldehído, aminas terciarias, N,N-alcanolaminas, quelatos de metales que comprenden grupos epóxido, sales de amina de poliácidos, sales de uranio, boratos de trialkanolamina, fosfinas organosustituidas, fluoroboratos, sales de amonio cuaternarias, sales de monoimidazolina cuaternarias, dicianodiamidas, imidazolininas.

50 Cuando se utiliza un catalizador de apertura de epóxido, éste está presente convenientemente en cantidades que varían de 0,1% a 5% molar con respecto al número de moles de grupos epóxido.

La invención tiene también por objetivo un estuche para la preparación de una resina termoendurecible o para la preparación de un material compuesto, que comprende una resina termoendurecible tal como se ha descrito anteriormente que comprende al menos una primera composición que comprende un precursor de resina

5 termoendurecible, comprendiendo este precursor de resina termoendurecible funciones hidroxilo y/o grupos epoxídicos, y eventualmente funciones éster, al menos una segunda composición que comprende un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido y al menos un catalizador de transesterificación, estando la primera y la segunda composición en un acondicionamiento adaptado para impedir que la reacción de reticulación entre el precursor y el endurecedor se produzca sin intervención de un operador.

Un estuche de este tipo permite preparar una resina termoendurecible, mezclándose la primera y segunda composición justo antes de su uso.

10 Tal acondicionamiento puede consistir en un recipiente que comprende dos o tres compartimentos internos que permiten el almacenamiento de cada uno de los componentes, entendiéndose que el catalizador puede eventualmente ser almacenado en el mismo compartimento que el precursor o el endurecedor. Preferiblemente el catalizador se almacena en el mismo compartimento que el precursor de resina termoendurecible. Se puede proporcionar un medio que permite la puesta en contacto de los contenidos de los diferentes compartimentos con el fin de iniciar la reticulación en el recipiente. También se puede proporcionar un estuche que consiste en dos o tres
15 frascos distintos asociados en un mismo embalaje y que comprende cada uno las cantidades apropiadas de cada producto para la preparación de la resina termoendurecible, con el fin de evitar al usuario operaciones de pesada y/o de dosificación.

20 Alternativamente, el estuche para la preparación de una resina termoendurecible puede consistir en uno solo y único recipiente, que comprende la mezcla en cantidades apropiadas de los tres componentes: precursor, anhídrido y catalizador. En efecto, en ausencia de calentamiento y a diferencia de las mezclas de epoxi-amina, las mezclas precursor epóxido + anhídrido tienen una estabilidad de aproximadamente dos meses a temperatura ambiente, incluso en presencia de catalizador. La intervención del operario se limita entonces a un calentamiento.

25 La invención tiene además por objetivo composiciones de material compuesto termoendurecible que comprende al menos una resina termoendurecible cuya composición se ha descrito anteriormente. Dicho material puede comprender, además de la o las resinas termoendurecibles según la invención: uno o varios polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardadores de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales.

Entre los polímeros que se pueden utilizar en mezcla con la composición de resina termoendurecible de la invención, se pueden citar: elastómeros, termoplásticos, elastómeros termoplásticos, aditivos de impacto.

30 Por pigmentos se entienden partículas coloreadas insolubles en la resina epoxídica. Como pigmentos utilizables en la invención se pueden citar óxido de titanio, negro de carbono, nanotubos de carbono, partículas metálicas, sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o cualquier otro pigmento mineral, también se pueden citar las ftalocianinas, antraquinonas, quinacridonas, dioxazinas, pigmentos azoicos o cualquier otro pigmento orgánico, pigmentos naturales (rubia, añil, púrpura, cochinilla, etc) y mezclas de pigmentos. Los pigmentos pueden representar 0,05% a 15% del peso con respecto al peso del material.

35 Por colorantes se entienden moléculas solubles en la resina epoxídica y que tienen la capacidad de absorber una parte de la radiación visible.

Entre las cargas que se pueden utilizar en la composición de resina termoendurecible de la invención, se pueden citar: sílice, arcillas, carbonato cálcico, negro de carbono, caolín, bigotes metálicos.

40 También se puede proporcionar, en las composiciones de resina termoendurecible de la invención, la presencia de fibras tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras poliéster, fibras poliamidas, fibras de aramida, fibras celulósicas y nanocelulósicas o incluso fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú ...).

También se puede prever que las composiciones de resina termoendurecible de la invención se utilicen para fabricar materiales sándwich superponiendo alternativamente capas de resina con capas de madera, de metal, o de vidrio.

45 La presencia, en la composición de resina termoendurecible, de pigmentos, de colorantes o de fibras capaces de absorber la radiación se puede utilizar para proporcionar el calentamiento de un objeto a base de tal resina mediante una fuente de radiación tal como un láser. La presencia en la composición de resina termoendurecible de pigmentos, de fibras o de cargas conductoras de electricidad tales como negro de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, polvos metálicos o partículas magnéticas se puede utilizar para proporcionar el calentamiento de un objeto a base de tal resina por efecto Joule, por inducción o por microondas. Dicho calentamiento puede permitir la
50 aplicación de un procedimiento de fabricación, de transformación o de reciclaje de un objeto de resina termoendurecible mediante un procedimiento que se describe a continuación.

La invención tiene además por objetivo un procedimiento de fabricación de un objeto a base de una composición de resina termoendurecible tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo este procedimiento:

- a) poner en contacto una primera composición, que comprende al menos un precursor de resina termoendurecible, con una segunda composición que comprende al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación,
- b) conformar la composición resultante de la etapa a)
- 5 c) aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina
- d) enfriamiento de la resina endurecida.

La puesta en contacto de los componentes se puede hacer en un mezclador de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica. La aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina en la etapa c) del procedimiento puede consistir de manera conocida en un calentamiento a una temperatura que varía de 50 a 250°C.
 10 El enfriamiento de la resina endurecida se efectúa habitualmente dejando que el material vuelva a la temperatura ambiente, con o sin utilización de un medio de enfriamiento.

El procedimiento se aplica convenientemente para alcanzar o superar el punto de gel de la resina al final de la etapa d). En particular, el procedimiento de la invención comprende preferiblemente la aplicación de una energía suficiente en la etapa c) para que el punto de gel de la resina se alcance o se supere.

15 Por objeto se entiende, en el sentido de la presente invención, una pieza termoendurecida a base de un material que comprende una resina termoendurecible, en particular una resina epoxídica, como se describe anteriormente. También se puede tratar de un objeto de material compuesto, de un revestimiento, de un taco, de un cordón o de una película de adhesivo a base de resina termoendurecible. En particular, se puede prever introducir antes, durante
 20 o después de la etapa a) uno o varios componentes adicionales que se pueden seleccionar particularmente entre polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardadores de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales. Convenientemente, en los objetos según la invención la resina ha alcanzado o superado el punto de gel.

Los objetos según la invención pueden también consistir en revestimientos que se depositan sobre un soporte, como una capa de protección o una pintura, por ejemplo. Pueden consistir también en un material adhesivo.

25 En la práctica el catalizador se disuelve primero en la composición que comprende el precursor de resina termoendurecible o en la composición que comprende el endurecedor, después las dos composiciones se mezclan. Un objeto resultante de la conformación y del endurecimiento de la composición de resina descrita anteriormente forma parte también de la invención.

30 En particular la invención se refiere a un objeto a base de resina termoendurecible susceptible de obtenerse por el procedimiento descrito anteriormente.

En particular se refiere a un objeto, o material termoendurecido, a base de resina termoendurecible, habiendo alcanzado o superado esta resina el punto de gel.

Por aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina se entiende generalmente una elevación de temperatura.

35 Por lo general, un objeto a base de resina termoendurecible se fabrica por mezcla de los componentes: precursor, endurecedor, catalizador y aditivos, introducción en un molde y elevación de la temperatura. Los medios de fabricación de tal objeto son bien conocidos por el experto en la técnica.

40 Pero se pueden proporcionar gracias a las composiciones de resina de la invención otros modos de conformación del objeto distintos del moldeo tales como bobinado de filamentos, moldeo continuo o entre películas, infusión, pultrusión, RTM (moldeo por transferencia de resina), RIM (moldeo por inyección-reacción) u otros métodos cualesquiera conocidos por el experto en la técnica, como se describen en los libros "Epoxy Polymer", editado por J.P. Pascault y R.J.J. Williams, Wiley-VCH, Weinheim 2010 o "Chimie industrielle", por R. Perrin y J.P. Scharff, Dunod, Paris 1999.

45 Con la aplicación de un procedimiento de este tipo a las composiciones de resina termoendurecible de la técnica anterior, una vez endurecida la resina, el objeto ya no es transformable ni reparable, ni reciclable. En efecto, una vez que se alcanza o se supera el punto de gel de la resina, un objeto de resina termoendurecible de la técnica anterior ya no es ni transformable ni reparable, ni reciclable.

50 La aplicación de una temperatura moderada a un tal objeto según la técnica anterior no conduce a transformación alguna observable o medible, y la aplicación de una temperatura muy elevada conduce a la degradación de este objeto.

Por el contrario, los materiales a base de resina termoendurecible de la invención, debido a su composición particular, se pueden transformar, reparar y reciclar por una elevación de la temperatura del objeto.

Por debajo de la temperatura T_g , el polímero es vítreo y presenta el comportamiento de un cuerpo sólido rígido.

Los materiales resultantes del endurecimiento de la resina termoendurecible descrita anteriormente constituyen otro objetivo de la invención.

5 Por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , el material termoendurecido de la invención presenta un comportamiento viscoelástico en un amplio intervalo de temperatura, con un módulo de almacenamiento comprendido entre 5×10^5 y 5×10^7 Pa según la composición. Este módulo de almacenamiento se puede determinar por medio de una medida dinámica mecánica a 1 Hz conocida por el experto en la técnica. En un experimento de fluencia, se observa una deformación de naturaleza elástica en tiempos muy cortos, tras el cual, a diferencia de los materiales termoestables clásicos, se observa una deformación no recuperable que varía casi linealmente en función del tiempo. Esta evolución casi lineal permite definir una viscosidad según la relación $\sigma/\eta = d(\epsilon)/dt$, en donde σ es la tensión aplicada en Pa, ϵ la deformación en mm/mm, t el tiempo en s, y η la viscosidad en Pa.s.

Dependiendo de la composición, la viscosidad determinada utilizando una tensión de 1 MPa para la fluencia varía entre 10^5 Pa.s y 10^{10} Pa.s a una temperatura de $T_g + 150^\circ\text{C}$ para los materiales según la invención. La deformación no recuperable así medida es, por tanto, superior a 10% tras un tiempo de fluencia de 20 min.

15 Por tanto la invención concierne además a un material termoendurecido, a base de resina termoendurecible cuya viscosidad está comprendida entre 10^5 y 10^{10} Pa.s a temperaturas comprendidas entre 150°C y 300°C .

Esta variación lenta de viscosidad en un amplio intervalo de temperatura hace el comportamiento del material comparable al de los vidrios inorgánicos y permite aplicarles procedimientos de transformación suplementarios con respecto a los aplicables a los termoplásticos.

20 Para una misma composición, la viscosidad del material sigue una dependencia de tipo Arrhenius en función de la temperatura, y esto en un amplio (normalmente 100°C a 300°C) intervalo de temperaturas: $\eta = B \exp(-A/T)$, en donde A es el parámetro de activación en K^{-1} , T es la temperatura absoluta en K, y B una constante en Pa.s. El valor del parámetro de activación se encuentra normalmente entre 7000 y 12000 K^{-1} .

25 Desde el punto de vista práctico, esto implica que en un amplio intervalo de temperatura, un objeto, o material termoendurecido, se puede moldear aplicando tensiones del orden de 1 a 10 MPa sin por ello fluir bajo su propio peso.

De la misma manera, se puede deformar el objeto, o el material termoendurecido, a una temperatura superior a la temperatura T_g , y en segundo lugar eliminar las tensiones internas a una temperatura más elevada.

30 Sin por ello estar ligados a esta explicación, los inventores creen que los intercambios de transesterificación están en el origen de la fluencia y de la variación de viscosidad a altas temperaturas. En términos de aplicación, estos materiales se pueden tratar a temperaturas elevadas, donde una baja viscosidad permite la inyección o moldeo bajo prensado. Cabe señalar que, a diferencia de las reacciones de Diels-Alder, ninguna despolimerización se advierte a temperaturas elevadas y el material conserva su estructura reticulada. Esta propiedad permite la reparación de dos partes de un objeto. No es necesario molde alguno para mantener la forma de las piezas durante el proceso de reparación a temperaturas elevadas. De la misma manera, se pueden transformar piezas por aplicación de una tensión mecánica a una parte solamente de un objeto sin tener necesidad de un molde, porque el material no fluye. Sin embargo, las piezas de gran tamaño, que tienen mayor tendencia a ceder, se pueden mantener por un bastidor como en el trabajo del vidrio. La pegadura y reparación de objetos constituyen un caso particular de transformaciones de objetos según la invención.

40 Por tanto, otro objetivo de la invención es un procedimiento de transformación de al menos un objeto realizado a partir de un material como se ha descrito anteriormente, comprendiendo este procedimiento: la aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente.

45 Preferiblemente, para permitir la transformación en un tiempo compatible con una aplicación industrial del procedimiento, el procedimiento comprende la aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea T_g del material que compone el objeto.

Habitualmente un procedimiento de este tipo es seguido por una etapa de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, eventualmente con aplicación de al menos una tensión mecánica.

50 Por tensión mecánica se entiende, en el sentido de la presente invención, la aplicación de una fuerza mecánica, localmente o sobre la totalidad o parte del objeto, tendiendo esta fuerza mecánica a una conformación o una deformación del objeto.

Entre las tensiones mecánicas que se pueden utilizar, se pueden mencionar: la presión, moldeo, amasado, extrusión, soplado, inyección, estampado, torsión, flexión, tracción y cizalladura.

5 Puede ser por ejemplo una torsión aplicada a una cinta de material de la invención. Puede ser una presión aplicada por medio de una placa o de un molde sobre una o varias caras de un objeto de la invención, el estampado de un patrón en una placa o una hoja de material de la invención. También puede ser una presión ejercida paralelamente sobre dos objetos de materiales de la invención en contacto entre sí con el fin de provocar una pegadura de esos objetos. En el caso en que el objeto consiste en granulados de material de la invención, la tensión mecánica puede consistir en un amasado, por ejemplo en un mezclador o alrededor del tornillo de una extrusora. También puede consistir en una inyección o una extrusión. La tensión mecánica puede consistir también en un soplado, que se puede aplicar por ejemplo a una hoja de material de la invención. La tensión mecánica puede consistir también en una multiplicidad de tensiones distintas, de la misma naturaleza o no, aplicadas de manera simultánea o sucesiva a la totalidad o parte del objeto o de manera muy localizada.

10 Esta transformación puede incluir una mezcla o una aglomeración con uno o varios componentes adiciones seleccionados entre: uno o varios polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardadores de llama, agentes antioxidantes, lubricantes.

15 El ensamble, pegadura y reparación son casos particulares del procedimiento de transformación descrito anteriormente.

20 Esta elevación de la temperatura del objeto se puede realizar por cualquier medio conocido como calentamiento por conducción, convección, inducción, por punto, infrarroja, microonda o radiante. Los medios que permiten provocar una elevación de temperatura del objeto para la aplicación de los procedimientos de la invención comprenden: un horno, un horno de microondas, una resistencia calefactora, una llama, una reacción química exotérmica, un haz láser, una plancha, una pistola de aire caliente, un baño de ultrasonidos, un punzón calefactor...

La elevación de temperatura se puede hacer por platos y su duración se adapta al resultado esperado en función de las indicaciones que se van a dar y de los ejemplos detallados más adelante.

25 El procedimiento de la invención se basa en las reacciones de transesterificación que están favorecidas por la presencia del catalizador y por las funciones OH libres dentro de la red de polímero en los materiales de la invención según una dinámica ilustrada en la figura 1 adjunta.

30 Aunque el material no fluye durante la transformación gracias a las reacciones de transesterificación, seleccionando una temperatura, un tiempo de calentamiento y condiciones de enfriamiento apropiadas, la nueva forma puede estar libre de cualquier tensión residual. Por tanto el material no se debilita o fractura por la aplicación de la tensión mecánica. Y si la pieza se vuelve a calentar posteriormente, no volverá a su forma original. En efecto, las reacciones de transesterificación que se producen a alta temperatura favorecen una reorganización de los puntos de reticulación de la red polimérica con el fin de anular las tensiones mecánicas. Un tiempo de calentamiento suficiente permite anular completamente estas tensiones mecánicas internas en el material que han sido causadas por la aplicación de la tensión mecánica externa.

35 Por tanto este método permite obtener formas complejas estables, difíciles incluso imposibles de obtener por moldeo, a partir de formas elementales más simples. En particular, es muy difícil obtener por moldeo formas resultantes de una torsión.

40 Y de manera complementaria, la selección de condiciones de temperatura, tiempo de calentamiento bajo tensión y enfriamiento apropiados permite transformar un objeto mientras se controla la persistencia de ciertas tensiones mecánicas internas dentro del objeto, después, si la pieza se vuelve a calentar posteriormente, se puede realizar una transformación controlada de la pieza por liberación controlada de las tensiones.

45 Por tanto la invención tiene también por objetivo un procedimiento de fabricación de un objeto de transformación posterior programada, comprendiendo este procedimiento la aplicación, a un primer objeto, de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente, preferiblemente superior a la temperatura de transición vítrea T_g del material que compone el primer objeto, después su enfriamiento, la temperatura T y su tiempo de aplicación están controlados de tal manera que una tensión mecánica interna que permite la transformación ulterior se conserve en el objeto después del enfriamiento.

Convenientemente, el primer objeto al que se aplica este procedimiento es a base de una resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel.

50 Por ejemplo, se puede mencionar una placa de material de la invención que se pliega a una temperatura superior a la T_g del material del que está compuesta, después se enfría rápidamente antes de la relajación de las tensiones internas. Un calentamiento posterior de la zona de plegado sin aplicación de una tensión mecánica externa permite desplegar el objeto según un ángulo seleccionado correspondiente a la liberación de la tensión residual.

55 La invención tiene también por objetivo un procedimiento de transformación de un objeto de transformación posterior programada, comprendiendo este procedimiento la aplicación, a un objeto de transformación posterior programada tal como se describe anteriormente, de una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente, preferiblemente superior a la temperatura de transición vítrea T_g del material que compone el objeto, seleccionándose la

temperatura, su duración de aplicación y su localización con el fin de liberar la totalidad o parte de las tensiones mecánicas internas del objeto. Esta elevación de temperatura controlada está seguida por un enfriamiento.

Convenientemente, el objeto de transformación posterior programada al que se aplica este procedimiento es a base de una resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel.

5 Un objeto de material de la invención se puede reciclar también:

Ya sea por tratamiento directo del objeto: por ejemplo el objeto roto o dañado se repara por un procedimiento de transformación tal como el descrito anteriormente y puede así recuperar su función de uso anterior u otra función.

10 O bien el objeto se reduce en partículas por aplicación de una trituración mecánica, y las partículas así obtenidas se pueden aplicar después en un procedimiento de fabricación de un objeto. En particular, según este procedimiento, partículas de material de la invención se someten simultáneamente a una elevación de temperatura y a una tensión mecánica que permiten su transformación en objeto.

La tensión mecánica que permite la transformación de partículas en objeto puede por ejemplo comprender una compresión en un molde, un amasado, una extrusión.

15 Este método permite así por aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica apropiada moldear objetos a partir del material termoendurecido. En particular, permite moldear objetos a partir del material a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel.

20 Otra ventaja de la invención es permitir fabricar materiales de resinas termoendurecibles, a partir de materias primas líquidas, en forma de piezas o unidades elementales a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel: partículas, gránulos, bolas, bastoncitos, placas, hojas, películas, cintas, varillas, tubos etc... por cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. Estas piezas elementales son después transformables bajo la acción conjunta del calor y de una tensión mecánica en objetos de la forma deseada: por ejemplo, se pueden recortar por troquelado cintas en piezas de forma seleccionada, se pueden superponer y ensamblar hojas por compresión. Estas piezas elementales a base de material termoendurecible, en particular a base de resina epoxídica, son más fácilmente almacenables, transportables y manipulables que las formulaciones líquidas de las que proceden. En efecto, la etapa de transformación de las piezas según la invención se puede realizar por el usuario final sin equipo de química (sin toxicidad, ni fecha de caducidad, ni COV, sin pesada de reactivos).

30 Por tanto la invención tiene por objetivo un procedimiento de fabricación de al menos un objeto a base de resina termoendurecible, que es un caso particular del procedimiento de transformación ya descrito, comprendiendo este procedimiento:

- a) la utilización como materia prima de un material u objeto de la invención en forma de una unidad elemental o de un conjunto de unidades elementales,
- b) la aplicación simultánea de una tensión mecánica y de una elevación de temperatura para dar forma al objeto,
- 35 c) enfriamiento del objeto resultante de la etapa b)

En particular en la etapa a), el material u objeto de la invención es convenientemente a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel.

Otra ventaja de este procedimiento es permitir el reciclaje del material tras utilización, de los objetos que pueden ser reacondicionados en forma de unidades o piezas elementales y luego conformados de nuevo según la invención.

40 Por tanto la invención tiene por objetivo un procedimiento de reciclaje de un objeto de material de la invención, comprendiendo este procedimiento:

- a) la utilización del objeto como materia prima
- b) la aplicación de una tensión mecánica y eventualmente de una elevación de temperatura simultánea para transformar este objeto en un conjunto de unidades elementales,
- 45 c) enfriamiento de este conjunto de unidades elementales.

En particular en la etapa a), el material u objeto de la invención es convenientemente a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o superado el punto de gel.

50 Por unidades elementales se entienden piezas que tienen una forma y/o un aspecto estandarizado que están adaptadas a su transformación posterior en objeto, como por ejemplo: partículas, gránulos, bolas, bastoncitos, placas, hojas, películas, cintas, varillas, tubos etc... Por conjunto de unidades elementales, se entiende al menos

dos unidades elementales, mejor al menos tres, aún mejor al menos 5, preferiblemente al menos 10, aún más preferiblemente al menos 100, convenientemente al menos 10^3 , aún más convenientemente al menos 10^4 , de manera preferente al menos 10^5 .

5 Los materiales y los procedimientos de la invención permiten superar los inconvenientes de los materiales de la técnica anterior, que son la no transformabilidad y la no reciclabilidad de los objetos a base de resina epoxídica. En particular permiten transformar y reciclar tantas veces como se desee el objeto a base de resina epoxídica. El procedimiento permite también fabricar resinas epoxídicas bajo una forma sólida, fácil de almacenar, transportar y manipular, siendo estas nuevas formas de resina epoxídica, llamadas unidades elementales, utilizables directamente para la fabricación de objetos por aplicación de una etapa de transformación clásicamente utilizada para los
10 termoplásticos. Finalmente, estas resinas y estos materiales permiten nuevas aplicaciones de las resinas termoendurecibles por aplicación de métodos de transformación nuevos para estas resinas y por la posibilidad de programar transformaciones controladas de estos materiales.

15 Los campos de aplicación de estos materiales son todos los de las resinas termoendurecibles: materiales y materiales compuestos para la industria automotriz, para la construcción aeronáutica, electrónica, deportes, construcción, impresión, embalaje.

Figuras

Figura 1: representación esquemática de las reacciones de transesterificación dentro de la red de polímero

Figura 2: Cromatograma de los productos contenidos en el medio de reacción resultante de la prueba de transesterificación

20 Figura 3: Representación gráfica de la cinética de transesterificación en la prueba de transesterificación

Figura 4: Curvas de fluencias del material del ejemplo 1 realizadas a diferentes temperaturas (cuadrados: 160°C, círculos: 180°C, triángulos: 200°C, rombos: 220°C) bajo una tensión de 1 MPa.

Figura 5: Curva de viscosidad del material del ejemplo 1 en función de la temperatura.

25 Figura 6a y 6b: fotografías de una cinta de material de la invención observada con luz polarizada, a la que se aplica una tensión mecánica de tipo torsión según el ejemplo 3

Figuras 7a y 7c: representación gráfica según las fotografías de las piezas formadas en el ejemplo 4.

Figura 8: representación gráfica según las fotografías de las piezas formadas en el ejemplo 5.

30 Figura 9: Resultados de las pruebas de tracción realizadas en las muestras del ejemplo 6 (las muestras se denominan según la relación anhídrido/epóxido) después de la reparación. La fuerza máxima antes de la ruptura (en N) es representativa de la eficacia de la reparación. Se trata de una media sobre cinco medidas, la barra de error corresponde a la desviación típica de las medidas.

Parte experimental:

Ejemplo 1: síntesis y estudio de una red epoxi-anhídrido según la invención en presencia de 0,5 equivalentes molares de anhídrido con respecto a los grupos epóxido y 5% de catalizador

35 - Síntesis del material:

40 En un vaso de precipitados de teflón se añaden: 10,69 g de resina epoxídica DER 332 (DOW, masa epoxídica equivalente: 174 g/eq) y 0,81 g de acetilacetato de zinc (CAS 14024-63-6, MW = 263,6 g/mol) correspondiente a 0,05 átomos-gramo de zinc por función epoxídica. Los reactivos se mezclan mientras se calienta por medio de una pistola de aire caliente ($T \approx 180^\circ\text{C}$) hasta disolución completa. Se añaden después 3,5 g de anhídrido glutárico (CAS 108-55-4, MW=114,1) y se mezclan hasta disolución completa. La mezcla se vierte en un molde de dimensiones 100x100x1,4 mm entre dos hojas de papel de silicona antiadhesivo, después se pone a cocer bajo prensado a 140°C durante 8 h.

45 Una medida del espectro infrarrojo realizada en el material al final de la reacción muestra la desaparición completa de las señales de anhídrido (1810 cm^{-1}) y de epóxido (915 cm^{-1}). En la muestra después de la polimerización, se registra una banda característica de las funciones éster a 1735 cm^{-1} y una banda de absorción ancha ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) característica de los grupos hidroxilo.

- Propiedades del material

50 El material presenta en DSC una Tg del orden de 70°C ($\Delta C_p = 0,4\text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$), un módulo de almacenamiento de 2,4 GPa a 40°C y de 15 MPa a 100°C. Experimentos de fluencia a diferentes temperaturas como se representa en la figura 4 permiten determinar la viscosidad del material. Estas medidas de viscosidad que conducen a las curvas de

la figura 5 permiten al experto en la técnica determinar con exactitud las condiciones de aplicación del material a una temperatura dada.

Ejemplo 2: transformación del material por conformación en caliente:

- Montaje

- 5 La placa preparada en el ejemplo 1 se ablanda por calentamiento por medio de una pistola de aire caliente ($T \approx 140^\circ\text{C}$) procurando evitar sobrecalentar localmente, y después se corta en cintas por medio de un cortador. Una cinta de dimensiones 100 mm x 8 mm x 1,4 mm se sujeta en sus dos extremos por dos pinzas de teflón. El conjunto se coloca sobre un bastidor construido de tal manera que 1°) una de las pinzas está fija al bastidor, 2°) la segunda pinza frente a la primera se coloca en el extremo de un eje móvil que permite desplazarla en traslación y en rotación y 3°) el bastidor se puede colocar en un horno tubular transparente de tipo Büchi TO-50 dotado de una entrada de nitrógeno y de un termopar cromel/alumel que permite conocer la temperatura efectiva cerca de la muestra.

Con el fin de observar la birrefringencia de la muestra durante el experimento, el horno se coloca entre dos polaroides cruzados y se ilumina por detrás por medio de un negatoscopio, las imágenes se registran por medio de un aparato fotográfico numérico.

- 15 La temperatura objetivo se establece en 200°C . Durante el calentamiento, la posición de la pinza móvil se ajusta para que la cinta permanezca tensa a pesar de la dilatación. Se constata que, después del equilibrio, la temperatura dominante efectivamente cerca de la muestra está comprendida entre 160 y 180°C . La pinza se acciona entonces desde el exterior por el operador para deformar la muestra.

Resultados

- 20 Por rotación de la pinza móvil, se aplica en el intervalo de dos minutos una torsión de $3/4$ de vuelta. En esta deformación, la birrefringencia mecánica hace aparecer zonas muy coloreadas muy cerca del eje de la muestra y cerca de los bordes de la muestra y dos líneas neutras (oscuras y poco coloreadas) aproximadamente a media distancia entre el eje de la muestra y los bordes. Al cabo de 40 minutos, se constata, por comparación de las fotos, que la línea neutra se ensancha y que los colores desaparecen, dando lugar a una figura de birrefringencia en tonos de gris. Se aplica entonces por pasos mayor deformación: 1 vuelta, después 1,5 vueltas, después dos vueltas dejando reposar cada vez al menos 20 minutos. En cada nueva deformación se ven reaparecer los colores de birrefringencia. Estos colores vuelven a desaparecer después de la misma manera que anteriormente. Al cabo de 40 minutos de espera tras aplicación de la mayor deformación (2 vueltas), aunque la birrefringencia no haya desaparecido totalmente, la pinza móvil es liberada. Se observa que la muestra no vuelve a tomar su forma inicial de cinta plana, pero mantiene una deformación helicoidal con una torsión residual de alrededor de 1,5 vueltas.

Ejemplo comparativo 1 de 0,1% de catalizador:

- 35 Se prepara una muestra comparativa utilizando el mismo protocolo que en el ejemplo 1, pero utilizando un peso de catalizador menor: 0,016 g de acetilacetato de zinc, o sea 0,001 átomos-gramo de zinc por función epoxídica. Se trata de transformar esta muestra de la misma manera que en el ejemplo 2. Por tanto se comienza por aplicar una deformación de $3/4$ de vuelta. La muestra así deformada se mantiene a 160 - 180°C . Al cabo de 40 minutos se observa que la imagen de birrefringencia es siempre muy coloreada. Se trata entonces de aplicar una deformación de 1 vuelta, como en el ejemplo 1 pero la muestra se rompe inmediatamente con esta deformación.

Ejemplo 3: red epoxi-anhídrido según la invención con 10% de catalizador:

- 40 Se procede como en el ejemplo 1, pero con una cantidad doble de catalizador. Una muestra de dimensiones 100 mm x 8 mm x 1,4 mm se manipula como en el ejemplo 2. Se observa en este caso que los colores de birrefringencia inducidos por una deformación helicoidal (figura 6a) desaparecen en el intervalo de 15 minutos, dando lugar a una figura de birrefringencia en tonos de gris (Figura 6b). Procediendo por etapas y permitiendo relajarse al menos 10 minutos entre cada etapa y 40 minutos después de la etapa final se imponen sucesivamente torsiones de 1 vuelta, 1,5 vueltas, 2 vueltas, 2,25 vueltas, 2,5 vueltas, 2,75 vueltas y después 3 vueltas. Después del enfriamiento la muestra presenta una deformación de 3 vueltas. Tras inmersión en agua hirviendo durante 2 minutos la torsión permanece superior a 2,95 vueltas.

Ejemplo 4: red epoxi-anhídrido según la invención con 10% de catalizador

- Imposición de dos deformaciones sucesivas de naturaleza diferente: torsión y después flexión.

- 50 A partir del mismo material que en el ejemplo 3, se prepara una cinta de dimensiones 100 mm x 4 mm x 1,4 mm. La muestra se somete en primer lugar a una torsión de 5 vueltas de la misma manera que en el ejemplo 3. La trenza obtenida (figura 7a) se enfría hasta la temperatura ambiente y después se fija tangencialmente sobre un cilindro de teflón de 2,5 cm de diámetro. Este cilindro se coloca sobre un eje perpendicular al eje del horno descrito en el ejemplo 2. El otro extremo de la trenza se lastra por un peso de 7 gramos. El conjunto se coloca en el horno y se calienta como en el ejemplo 2. Se aplica entonces una deformación de flexión haciendo girar el cilindro sobre su eje.

Después del enfriamiento e inmersión en agua hirviendo, el objeto obtenido es un anillo abierto cuya sección es una trenza (figura 7b).

- Realización de un objeto de forma programable:

5 El objeto anterior se ablanda por medio de una pistola de aire caliente, y se deforma con el fin de formar un anillo cerrado tal como se presenta en la figura 7c y después se enfría a temperatura ambiente. El objeto obtenido, mientras se mantiene a temperatura ambiente conserva la forma de la figura 7c. Sin embargo, cuando se sumerge en agua hirviendo, recupera la forma de la figura 7b.

Este ejemplo muestra que es posible aplicar al objeto inicial (una cinta) varias deformaciones sucesivas, y después volver a dar a este objeto una forma prevista de antemano por simple elevación de la temperatura.

10 Ejemplo 5: reciclaje del material según la invención por trituración.

15 Alrededor de 3 g de material preparado según el ejemplo 3 se reducen a polvo de granulometría <0,5 mm por medio de una trituradora de marca FRITSCH, modelo PULVERISETTE 14 funcionando a una velocidad de 10000 revoluciones/s. El polvo obtenido se presiona por medio de una prensa calefactora en un molde circular de 20 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor, funcionando con una presión de 5 toneladas a una temperatura de 250°C y durante un tiempo de 30 segundos. El molde se libera de la prensa y las muestras se retiran del molde mientras están aún calientes. Las muestras así moldeadas mantienen las dimensiones del molde, son transparentes y tienen una excelente cohesión (figura 8).

Ejemplo 6: reparación de un objeto a base de resina epoxídica según la invención

20 Se realiza la síntesis de cuatro materiales según la invención siguiendo el protocolo del ejemplo 1, pero con una relación variable de las funciones anhídrido con respecto a las funciones epoxídicas como se indica en la tabla 2 siguiente:

| | DGEBA DER 332 | Anhídrido glutárico | Zn(acac) ₂ , 2H ₂ O | Relación anhídrido/epóxido |
|------------|-------------------------|-------------------------|--|-------------------------------|
| Síntesis 1 | 9,1 g (52,1 mmoles) | 5,94 g (52,1 mmoles) | 0,69 g (2,6 mmoles) | 1 |
| Síntesis 2 | 9,6 g (55,1 mmoles) | 4,71 g (41,3 mmoles) | 0,73 g (2,8 mmoles) | 0,75 |
| Síntesis 3 | 10,4 g (60,0 mmoles) | 4,56 g (40,0 mmoles) | 0,79 g (3,0 mmoles) | 0,66 |
| Síntesis 4 | 10,7 g (61,4 mmoles) | 3,51 g (30,7 mmoles) | 0,81 g (3,1 mmoles) | 0,5 |

Tabla 2

25 De cada material se recorta una cinta rectangular de dimensiones 50 mm x 5 mm x 1,4 mm. La cinta se corta en el centro y los dos fragmentos se colocan uno sobre el otro, recubriéndose sobre 15 mm de longitud y después se comprimen en una pinza de Mohr en una geometría análoga a la norma ASTM D3983. Con el fin de controlar la presión aplicada, el tornillo central de 6 mm de diámetro y 1 mm de paso se sustituye por un tornillo de cabeza hexagonal del mismo tamaño en el que se aplica un par de 70 (±10) N/cm por medio de un destornillador dinamométrico. El montaje se coloca en estufa a 150°C durante 2 horas.

30 La muestra se estira después a temperatura ambiente en una máquina de tracción INSTRON con una velocidad de 0,1 mm por minuto. Se mide la fuerza máxima soportada por el montaje, así como el alargamiento en la ruptura. Este método permite cuantificar la adherencia entre las dos muestras y evaluar la reparación del montaje. Los resultados se presentan en la figura 9. Este ejemplo demuestra la posibilidad de reparar una pieza de resina termoendurecida según la invención o de ensamblar dos piezas de material según la invención. Este ejemplo muestra también la mejora de las propiedades cuando se aumenta el número de funciones hidroxilo generadas por la reacción Epóxido + anhídrido, siendo ese número tanto más elevado cuanto más baja es la relación anhídrido/epóxido.

35

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina termoendurecible, transformable en caliente después de endurecimiento, resultando esta composición de poner en contacto:
- 5 una composición que comprende al menos un precursor de resina termoendurecible, comprendiendo este precursor de resina termoendurecible funciones hidroxilo y/o grupos epoxídicos, y eventualmente funciones éster,
- con una composición que comprende al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido,
- en presencia de al menos un catalizador de transesterificación en el sentido dado en la página 14 línea 1 a la página 15 línea 29 de la descripción, cuya cantidad total en moles es entre 5 y 25% de la cantidad molar total de grupos hidroxilo y epoxídicos contenidos en el precursor de resina termoendurecible, estando disuelto el catalizador en la
- 10 composición que comprende el precursor de resina termoendurecible o en la composición que comprende el endurecedor,
- seleccionándose la cantidad de endurecedor de tal manera que la resina está en forma de una red y:
- N_o indica el número de moles de funciones hidroxilo en el precursor,
- N_x indica el número de moles de grupos epoxídicos en el precursor,
- 15 N_A indica el número de moles de funciones anhídrido del endurecedor capaces de formar un enlace con una función hidroxilo o con un grupo epoxídico del precursor de polímero termoendurecible:
- $2N_A < N_o + 2N_x$
2. Composición según la reivindicación 1, en la que
- $2N_A > N_x$
- 20 3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la que el precursor de resina termoendurecible es un precursor de resina epoxídica.
4. Composición según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en la que el precursor de resina termoendurecible se selecciona de tal manera que:
- $\langle n_x \rangle$ es el promedio del número de funciones epoxídicas por precursor
- 25 $\langle n_o \rangle$ es el promedio del número de funciones hidroxilo por precursor
- $2 < 2\langle n_x \rangle + \langle n_o \rangle$
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el precursor de resina epoxídica es un diglicidil-éter de bisfenol A o una resina Novolac.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el endurecedor se selecciona entre:
- 30 anhídrido ftálico, anhídrido metil-nádico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido glutárico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido cloréndico, anhídrido nádico, anhídrido tetracloroftálico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, polianhídridos de ácidos alifáticos tales como polianhídrido poliazelaico, polianhídrido polisebácico, preferiblemente se selecciona entre anhídrido glutárico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico.
- 35 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el catalizador se selecciona entre sales metálicas de zinc, de estaño, de magnesio, de cobalto, de calcio, de titanio, y de zirconio, preferiblemente el catalizador es acetilacetato de zinc.
8. Material resultante del endurecimiento de la resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza por un módulo de almacenamiento comprendido entre 5×10^5 y 5×10^7 Pa por encima de la
- 40 temperatura de transición vítrea T_g de la resina.
9. Material resultante del endurecimiento de la resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta una viscosidad comprendida entre 10^5 y 10^{10} Pa.s a temperaturas comprendidas entre 150 y 300°C.
10. Composición de material termoendurecible que comprende al menos una resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un componente seleccionado entre: polímeros, pigmentos,
- 45 colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardadores de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales.

- 5 11. Estuche para la preparación de una resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de un material según la reivindicación 10, comprendiendo este estuche al menos una primera composición que comprende un precursor de resina termoendurecible, comprendiendo este precursor de resina termoendurecible funciones hidroxilo y/o grupos epoxídicos, y eventualmente funciones éster, al menos una segunda composición que
- 10 12. Procedimiento de fabricación de un objeto a base de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo este procedimiento:
- a) poner en contacto una primera composición que comprende al menos un precursor de resina termoendurecible, con una segunda composición que comprende al menos un endurecedor seleccionado entre anhídridos de ácido, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación,
 - b) conformación de la composición resultante de la etapa a)
 - 15 c) aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina
 - d) enfriamiento de la resina endurecida.
13. Objeto a base de resina termoendurecible susceptible de obtenerse por el procedimiento según la reivindicación 12.
- 20 14. Procedimiento de transformación de al menos un objeto según la reivindicación 13, comprendiendo este procedimiento: aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente, preferiblemente superior a la temperatura de transición vítrea T_g del material que compone el objeto.
- 25 15. Procedimiento de fabricación de un objeto de transformación posterior programada, comprendiendo este procedimiento la aplicación, a un primer objeto según la reivindicación 13, de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente, preferiblemente superior a la temperatura de transición vítrea T_g del material que compone el primer objeto, y después su enfriamiento, estando controladas la temperatura T y su duración de aplicación de tal manera que una tensión mecánica interna que permite la transformación posterior se conserve en el objeto después del enfriamiento.
16. Procedimiento de reciclaje de un objeto según la reivindicación 13, comprendiendo este procedimiento:
- a) una reducción del objeto en partículas por aplicación de una trituración mecánica,
 - 30 b) la utilización de las partículas de la etapa a) en un procedimiento de transformación según la reivindicación 14.
17. Procedimiento de reciclaje de un objeto según la reivindicación 13, comprendiendo este procedimiento:
- a) la utilización del objeto como materia prima,
 - b) la aplicación de una tensión mecánica y eventualmente de una elevación de temperatura simultánea para transformar este objeto en un conjunto de unidades elementales,
 - 35 c) enfriamiento del conjunto de unidades elementales.
18. Utilización de una composición o de un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de un objeto según la reivindicación 13 como materiales y materiales compuestos para la automoción, para la construcción aeronáutica, electrónica, deportes, construcción, impresión, embalaje.

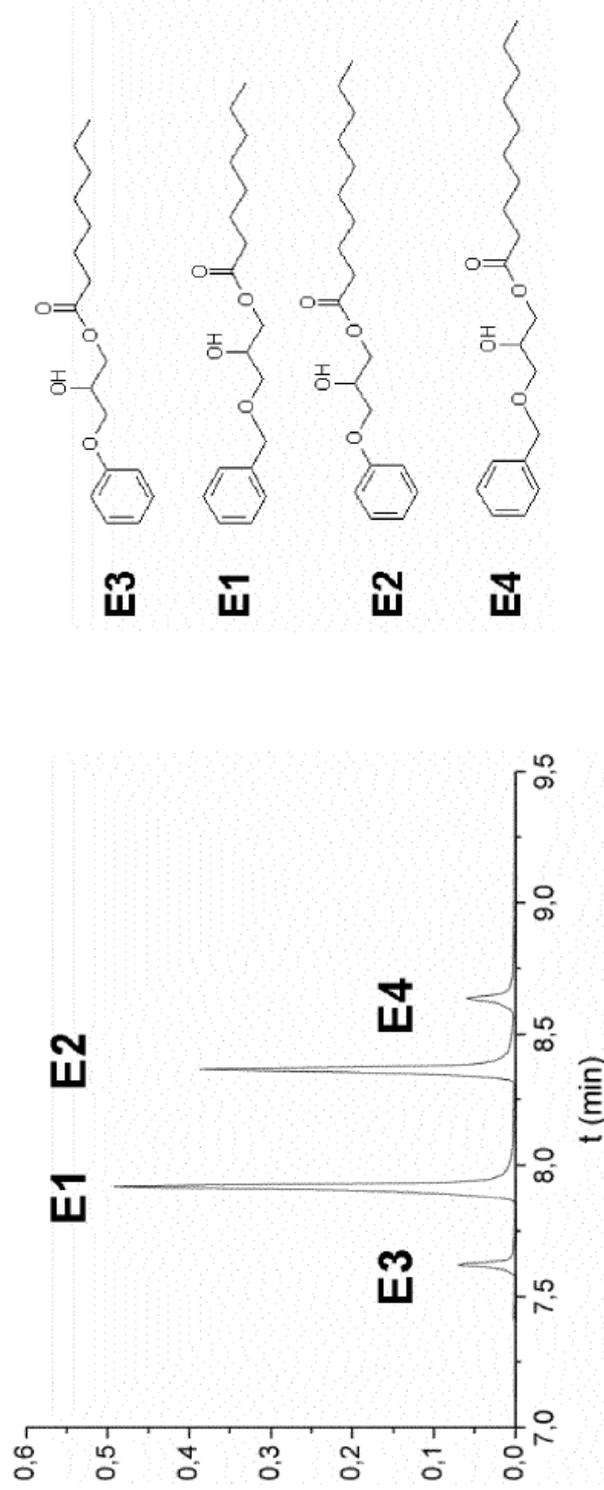


Figura 2

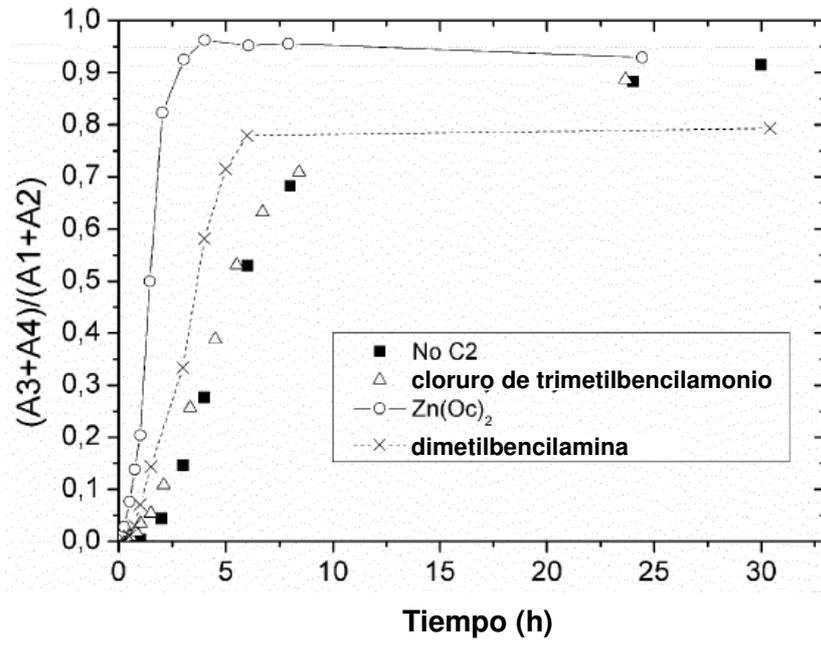


Figura 3

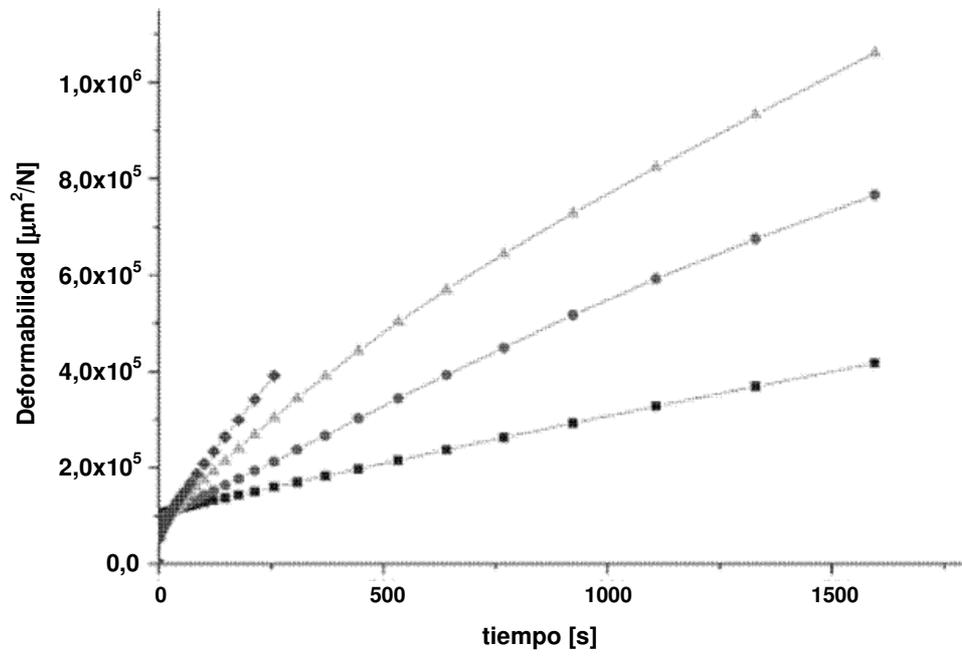


Figura 4

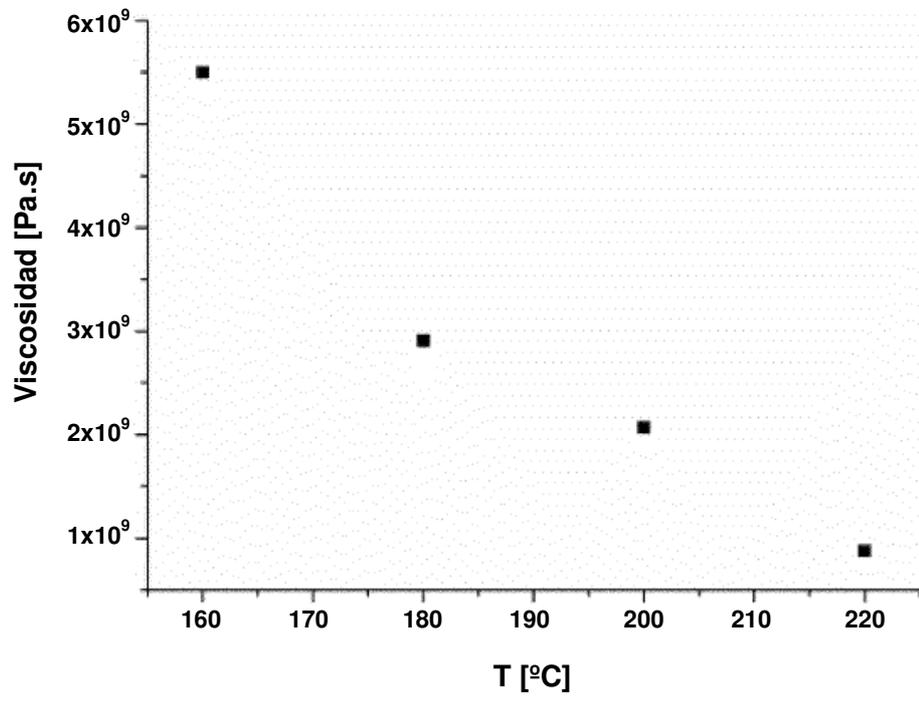
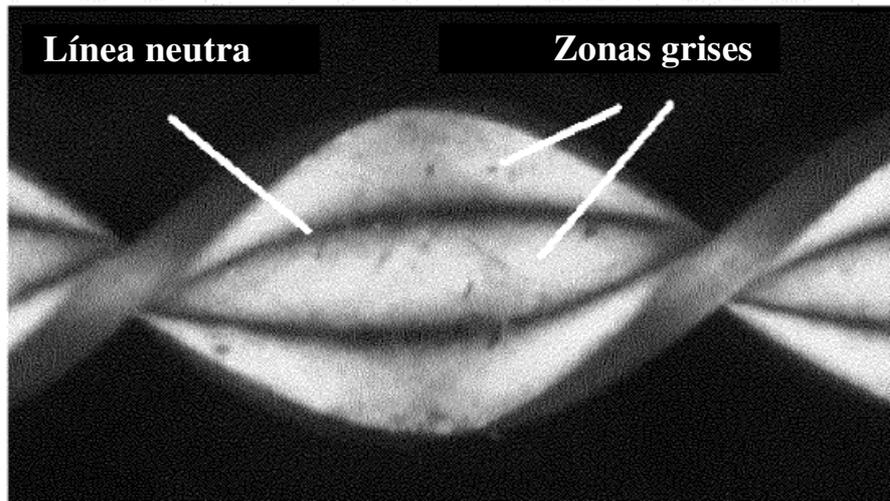
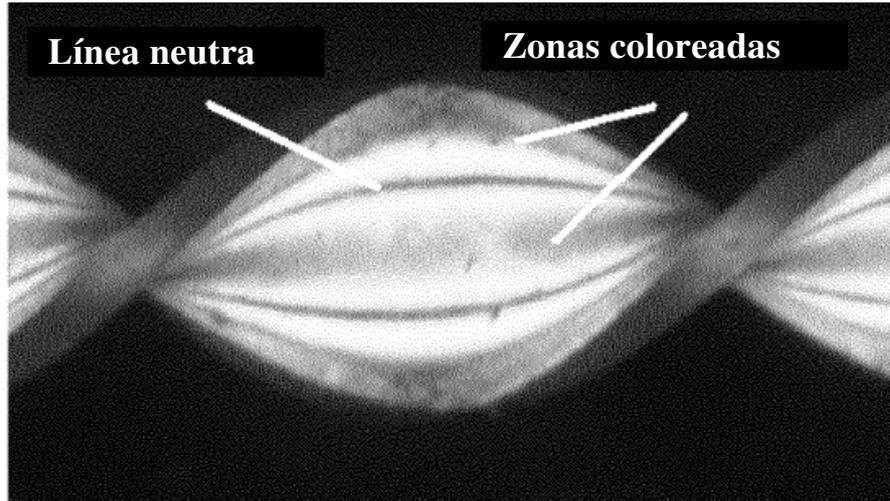


Figura 5

6a



6b

Figura 6

fig 7a



fig 7b



fig 7c



Figura 7

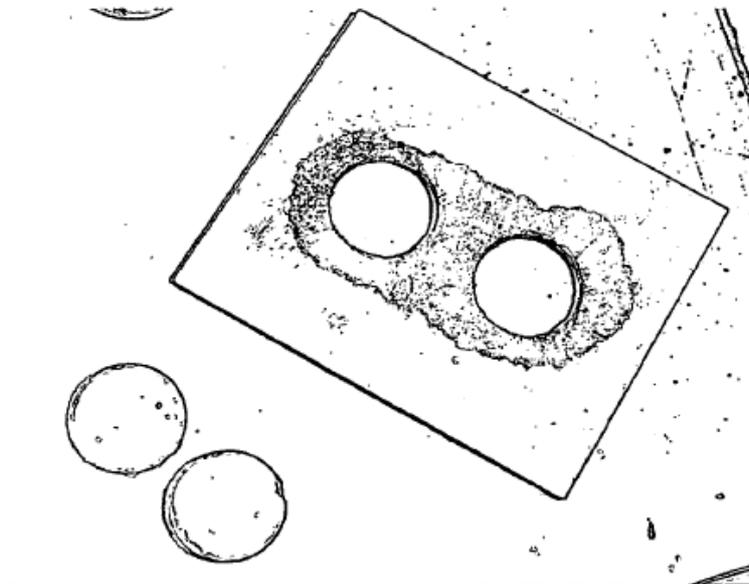


Figura 8

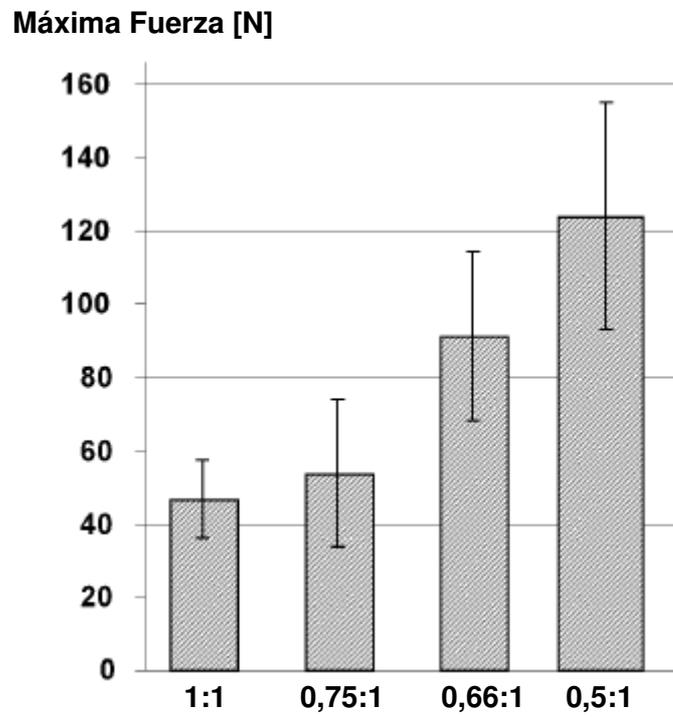


Figura 9