

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 928**

51 Int. Cl.:

B29C 73/16 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

B29C 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2011 PCT/FR2011/051231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2011 WO11151584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2011 E 11728325 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2576193**

54 Título: **Resinas y materiales compuestos termoendurecidos epoxi ácidos que pueden conformarse en caliente y reciclarse**

30 Prioridad:

03.02.2011 FR 1150888

31.05.2010 FR 1054213

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

10.10.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 636 928 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 termoendurecidos epoxi ácidos que pueden conformarse en caliente y reciclarse

Campo de la invención

5 La invención se refiere a nuevos sistemas reticulables, a base de resina epoxi, que tienen propiedades de elastómeros termoplásticos, siendo estos sistemas a base de resina epoxi. Más particularmente, se refiere a resinas y materiales compuestos termoendurecidos que las comprenden, pudiendo conformarse estos materiales en caliente. Asimismo tiene por objeto 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 de materiales compuestos termoendurecidos que se pueden utilizar en la puesta en práctica de estos procedimientos. Los campos de aplicación son los de los materiales y materiales compuestos flexibles, elastómeros, revestimientos, adhesivos y colas. Específicamente, la presente aplicación tiene por objeto un procedimiento de ensamblaje o de reparación de objetos a base de resina epoxi así como una composición a base de resina epoxi reparable, que permite la aplicación del procedimiento.

15 En el campo de los materiales compuestos flexibles, se pueden distinguir, de manera esquemática, tres clases de materiales, en función del tipo de resina que se utiliza como matriz: los materiales compuestos de matriz termoplástica flexible, los materiales compuestos de matriz termoendurecible flexible y, por último, los materiales compuestos de matriz elastomérica termoplástica.

20 Las resinas termoplásticas flexibles son polímeros no reticulados tales como el polietileno o el PVC y cuya flexibilidad se obtiene mediante la adición de plastificantes. Estas resinas se pueden utilizar y eventualmente reutilizar a altas temperaturas. Sin embargo, presentan el inconveniente de una viscosidad elevada en estado fundido que hace difícil la impregnación de las fibras o las cargas de refuerzo; por otro lado, debido a la presencia de plastificantes, la inocuidad y la estabilidad a largo plazo de estos materiales ya no resultan satisfactorias.

25 Las resinas termoendurecibles flexibles son polímeros reticulados. Son, por ejemplo, formulaciones de resinas epoxi en las cuales el precursor epoxi y/o el endurecedor se escogen de forma que se obtengan materiales blandos. Estas resinas se utilizan antes de la reticulación a partir de precursores que son líquidos de viscosidad baja.

Estas composiciones tienen la ventaja de presentar una fluidez elevada antes de la reticulación lo que facilita la impregnación de las cargas o las fibras para la fabricación de materiales compuestos. Además tienen unas resistencias térmica y mecánica muy buenas, así como una buena resistencia a los disolventes.

30 Por el contrario, presentan el inconveniente de no permitir la conformación de nuevo del material compuesto obtenido o el reciclaje de la resina después de la reacción.

35 Los elastómeros termoplásticos, como por ejemplo los copolímeros de bloques que se basan en la separación de microfases (del tipo SBS/SEBS/SIS, poliuretanos/PEBA, ionómeros, elastómeros supramoleculares) presentan la ventaja de permitir la conformación de nuevo tras obtener el material compuesto. Pero su baja fluidez constituye un serio inconveniente para su aplicación, en especial cuando es necesario impregnar un soporte de estas composiciones, en particular un soporte del tipo de fibras o cargas.

Además, los elastómeros termoplásticos tienen el inconveniente de presentar una mala resistencia a las altas temperaturas y a los disolventes, en particular a los aceites. No permiten al usuario hacer una formulación extemporánea en función de las necesidades tan fácilmente como las resinas epoxi (elección de la mezcla resina / endurecedor, luego cocción).

40 Para subsanar estos inconvenientes, los inventores han puesto a punto nuevos sistemas, a base de resina epoxi, por lo tanto sistemas termoendurecibles, que presentan un comportamiento de tipo elastómero termoplástico. Por definición, un polímero termoendurecible es un polímero que se endurece mediante la acción de una energía, en particular mediante la acción del calor. Los materiales fabricados a partir de los polímeros termoendurecibles tienen la ventaja de poder endurecerse de tal forma que tienen una resistencia mecánica, térmica y química elevadas y por esta razón pueden reemplazar a los metales en ciertas aplicaciones. Tienen la ventaja de ser más ligeros que los metales. Asimismo, se pueden emplear como matrices en materiales compuestos. Entre los polímeros termoendurecibles se pueden citar los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los poliepoóxidos, los poliuretanos y los aminoplastos.

50 Según la invención, se entiende por resina epoxi cualquier sustancia monómera, oligómera o mezcla de oligómeros que comprende grupos funcionales oxirano (también denominados funciones epoxi) y por polímero epoxi cualquier producto de la reacción de una resina epoxi con uno o varios endurecedores que lo más habitual es que sean aminas, ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos. Los polímeros epoxi sirven ellos mismos para formular los materiales epoxi que pueden presentarse en forma de materiales compuestos, espumas, adhesivos, pinturas y otros revestimientos y que encuentran aplicaciones en campos muy diversos (construcción, automóvil, náutica, aeronáutica, electrónica, vestidos, equipos deportivos, etc.).

55

Los materiales termoendurecibles, en particular los epoxis, se moldean y se reticulan en caliente o a temperatura ambiente. La aplicación se efectúa por vía líquida a partir de los monómeros. En consecuencia, presentan el inconveniente de necesitar manipulaciones y dosificaciones de los líquidos precisas para su aplicación. El transporte de los compuestos precursores, en forma líquida, tampoco es satisfactorio en términos de seguridad.

5 Además, los materiales termoendurecibles clásicos se deben fabricar, en particular se deben moldear de entrada con la forma adecuada para la utilización final. En efecto, una vez que se polimerizan, ya no es posible ninguna transformación, aparte del mecanizado que es delicado debido a su fragilidad. Las piezas flexibles o duras y los materiales compuestos a base de resinas termoendurecibles no son ni transformables, ni moldeables y no se pueden reciclar. Entre los problemas que se encuentran con los materiales a base de resina termoendurecible, en particular a base de resina epoxi, se pueden mencionar los siguientes: las pinturas murales o de carrocerías de automóviles tienen tendencia a rayarse; las piezas mecánicas tienen tendencia a fisurarse, a dañarse y deteriorarse a fuerza de ser utilizadas, lo que hace necesario sustituirlas. En el contexto actual de protección del medio ambiente, de reducción de residuos y de reducción del consumo de energía, se busca cada vez más prolongar la vida útil de las piezas y materiales a base de resina termoendurecible, en particular de resina epoxi. Uno de los medios para prolongar la vida útil de las piezas y de los materiales a base de resina epoxi es poder repararlos. Por otra parte, para la aplicación de piezas de gran tamaño o de piezas complejas, es interesante poder preparar de forma separada varios elementos y montarlos luego para formar un único objeto, de la misma forma que se unen los fragmentos de un objeto roto.

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

25 Además, la conformación de los termoplásticos no se puede realizar más que en gamas muy estrechas de temperatura. En efecto, cuando se calientan los termoplásticos se transforman en líquidos cuya fluidez varía de manera abrupta en la cercanía de las temperaturas de fusión y de transición vítrea, lo cual no permite aplicarles toda una variedad de métodos de transformación que existen para el vidrio o para los metales por ejemplo.

30 Uno de los objetivos de la invención ha sido la puesta a punto de resinas termoendurecibles que sean transformables en caliente después del endurecimiento. En particular, los materiales de la invención tienen la propiedad de poder ser calentados a temperaturas tales que se hacen líquidos sin experimentar destrucción o degradación de su estructura. La viscosidad de estos materiales varía lentamente en un amplio intervalo de temperatura, con un comportamiento que se aproxima al descrito por la ley de Arrhenius. Esta propiedad permite hacerles sufrir transformaciones mediante procedimientos muy variados que no son factibles para los termoplásticos. En especial permite obtener formas de objetos que son difíciles o imposibles de obtener por moldeo o formas para las cuales la realización de un molde resulta demasiado costosa para la fabricación prevista. Además, la invención hace posible el descubrimiento y la relajación controlados de las tensiones locales.

35 La presencia de las funciones hidroxilo favorece la adhesión de las composiciones de la invención sobre materiales como madera, vidrio, metales y, en consecuencia, permite la fabricación de materiales compuestos muy resistentes y su utilización como colas y revestimientos. La invención permite desarrollar nuevas aplicaciones para los materiales termoendurecibles facilitando su conformación y su reciclado. De este modo, puede abrir campos de aplicación y modos de puesta en práctica para las resinas termoendurecibles, en especial las resinas epoxi, que no eran viables en absoluto hasta el presente. Por último, la invención permite subsanar los problemas de dosificación y de manipulación de líquidos que eran hasta el presente inherentes al empleo de materiales termoendurecibles.

40 A elección, los materiales de la invención se pueden conformar como las resinas termoendurecibles clásicas, utilizando, de manera ventajosa, su fluidez antes de la reticulación o bien como los termoplásticos después de las reacciones de reticulación o incluso mediante moldeo en caliente con métodos específicos.

Estado de la técnica

Se sabe, a partir de la técnica anterior, reparar un objeto a base de resina epoxi (Aflal *et al.*, *Appl. Polym. Sci.* 2009, 113, 2191). la solución propuesta ha consistido en no hacer reaccionar más que parcialmente los grupos funcionales epoxi cuando se fabrica el objeto. Esto se ha podido realizar utilizando una cantidad sub-estequiométrica de endurecedor. Para reparar un objeto dañado se aplica entonces una temperatura elevada a la parte del objeto afectada de tal forma que las funciones epoxi que habían quedado libres reaccionen entre ellas y formen enlaces covalentes.

55 Otro método conocido a partir de la solicitud de patente WO02064653 para reparar un objeto a base de polímero consiste en dispersar en el polímero microcápsulas llenas de un agente polimerizable. El daño o deterioro 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.

El documento de la patente GB1326773 describe una composición de resina epoxi endurecida por un ácido carboxílico.

5 El documento de la patente US-5.470.609 describe un procedimiento de reparación de defectos de superficie de artículos de material plástico. Tales artículos se han reticulado en caliente y se reparan con ayuda de una composición de revestimiento que comprende los constituyentes de una resina que no han reaccionado entre ellos. Su reacción se desencadena después de ponerlos en contacto con la superficie a reparar.

10 Sin embargo, todos estos métodos se limitan a la reparación de objetos y no permiten considerar el reciclado de las resinas termoendurecibles ni su transformación, una vez endurecidas en un objeto que tenga otra forma. Además, estos métodos de reparación no permiten reparar el objeto más que una o dos veces como máximo. En efecto, cuando todas las funciones epoxi ya han reaccionado –o bien cuando todos los agentes polimerizables se han polimerizado-, ya no es posible reparar la pieza o el material. Por último, los materiales que tienen cápsulas presentan, la mayoría de las veces, propiedades mecánicas inferiores a las de las resinas que los componen.

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

Sin embargo, estos trabajos no se refieren más que a la reparación y el montaje de piezas y no prevén la transformación de un objeto a base de resina termoendurecible en un objeto de forma diferente.

20 El documento J.O. Outwater, D.G. Gerry, *J. Adhesion*, vol. 1, 1969, 290-298 menciona la posibilidad de reparar mediante calentamiento una fractura en una resina epoxi. En este documento se enseña que la restitución de energía asociada a la desaparición de las superficies de fractura es responsable de este fenómeno. Sin embargo, estas observaciones no se han vuelto a producir desde hace más de 40 años y no han conducido a ningún desarrollo. y la composición de resina que se utilizó en ese documento no corresponde a la definición de las composiciones de la invención y no permite transformar un objeto ni someterlo a un reciclado.

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

30 Además las composiciones de resinas de la invención se distinguen también de las de la técnica anterior por el hecho de que no se trata de resinas especiales sino que están compuestas de una resina termoendurecible, en particular de una resina epoxi común, de un endurecedor ácido capaz de reaccionar con las funciones epóxido generando funciones hidroxilo y éster, de un catalizador de esterificación clásico y de un catalizador de transesterificación idéntico o no idéntico. Se distinguen de las resinas epoxi clásicas por la presencia de cantidades de catalizador de transesterificación superiores a las habitualmente empleadas, no siendo habitualmente buscada o prevista la transesterificación.

35 Estas composiciones y los procedimientos de la invención son por lo tanto utilizables en todas las aplicaciones habituales de las resinas termoendurecibles, en particular de las resinas epoxi flexibles, pero presentan las propiedades ventajosas que se han mencionado previamente y se ilustran de forma detallada en la descripción y en los ejemplos de realización. Los compuestos y los procedimientos de la invención se pueden utilizar también en las aplicaciones tradicionales de los elastómeros termoplásticos para las cuales presentan las propiedades ventajosas de las resinas epoxi, en especial resistencia térmica, resistencia química, temperatura de reblandecimiento elevada o baja retracción.

Resumen de la invención

45 La invención tiene por objeto una composición de resina termoendurecible, que resulta de la reacción de al menos un precursor de resina termoendurecible que presenta funciones hidroxilo y/o grupos epoxi, con al menos un endurecedor que contiene grupos funcionales de ácido carboxílico, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación, siendo escogidas la cantidad y la funcionalidad del ácido de tal manera que la resina esté en forma de una red mantenida por funciones éster y que queden funciones hidroxilo libres tras la reacción del precursor con el endurecedor.

50 Asimismo la invención tiene por objeto 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 o de un material a base de resina, un proceso de ensamblaje y pegado de materiales y materiales compuestos a base de esta resina, un procedimiento de reparación de objetos a base de esta resina y un procedimiento de reciclado de objetos a base de esta resina. La invención tiene incluso por objeto un procedimiento de reparación de una pieza o de un material a base de resina epoxi que permite, en especial, reparar tantas veces como sea necesario la pieza o el material a base de resina epoxi. El procedimiento permite también ensamblar piezas a base de resina epoxi.

De manera más precisa, la invención tiene por objeto un procedimiento de ensamblaje o de reparación de objetos a base de resina epoxi de la cual uno de los endurecedores, al menos, contiene grupos funcionales de ácido carboxílico. El ensamblaje o, después del deterioro o daño, la reparación del objeto, se pueden efectuar por aplicación de una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente, a condición de que se mantenga un buen contacto entre las partes a ensamblar. Este contacto se puede obtener, por ejemplo, mediante la aplicación de una presión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea del material T_g.

Los inventores han encontrado que era posible ensamblar o reparar, tantas veces como sea necesario, una resina epoxi reticulada por un endurecedor ácido, que ha sufrido un daño o deterioro, sometiéndola a una temperatura superior a la temperatura ambiente, simultáneamente o no a una tensión mecánica. Sin que los inventores se restrinjan a esta explicación o estén obligados a ella, piensan que en la etapa en caliente, las funciones éster obtenidas después de la reacción epoxi-ácido se intercambian. De esta forma, se crean nuevas funciones éster en particular en el lugar en que se ha producido el daño.

La invención se refiere también a los objetos de material termoendurecible susceptibles de obtenerse mediante uno de los procedimientos de la invención.

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

Para permitir estas transesterificaciones y obtener materiales que tienen un comportamiento de elastómero termoplástico, se hacen polimerizar resinas epoxi utilizando como endurecedores moléculas que tienen al menos dos funciones de ácido carboxílico.

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

Respecto de las resinas termoplásticas, que son también susceptibles de transformarse en caliente, el material según la invención se puede trabajar sin fluir por su propio peso en una gama de temperaturas mucho más amplia, lo cual permite aplicar métodos de transformación variados, en especial sin recurrir obligatoriamente al moldeo. Estos métodos son de la misma naturaleza que los empleados en los campos de los metales o del vidrio.

Mediante la aplicación de una temperatura suficiente y una tensión mecánica apropiada, este método permite moldear objetos en material termoendurecible a partir del material termoendurecido. El método también permite, mediante la aplicación de una temperatura suficiente y con un buen contacto de las piezas, el ensamblaje de piezas mediante soldadura de manera que se forme un objeto más complejo. El método también permite, mediante la aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica, reparar una fisura o un daño causado a una pieza constituida por el material. Y se puede prever fabricar estructuras sándwich a partir de hojas de material termoendurecido de la invención que se intercalan y sirven de pegamento o cola entre materiales de tipo madera, vidrio, plástico o metal, por ejemplo.

Otra ventaja de este procedimiento es que permite el reciclado del material tras su utilización, pudiendo reacondicionarse las piezas en forma de unidades o piezas elementales que luego se pueden volver a conformar de nuevo según la invención.

Por último, la combinación, en las resinas y materiales de la invención, de endurecedores ácidos con otros tipos de endurecedores permite obtener formulaciones que tienen una amplia gama de propiedades mecánicas a temperatura ambiente (control de la T_g, del módulo).

Contrariamente a las colas y adhesivos termoendurecidos (epoxis) clásicos, es posible relajar las tensiones atrapadas en estructuras compuestas o de tipo sándwich en el curso de su conformación o de su uso y mejorar así la resistencia mecánica y química (la resistencia a los disolventes y el "stress cracking" o fisuración por tensiones) y la vida útil de las piezas y de los objetos.

Descripción detallada de la invención

La invención tiene por objeto una composición de resina termoendurecible, que resulta de poner en contacto: al menos un precursor de resina termoendurecible, que tiene funciones hidroxilo y/o grupos epoxi y, eventualmente, funciones éster,

con al menos un endurecedor escogido entre los ácidos carboxílicos,

en presencia de al menos un catalizador de transesterificación, y cuya cantidad total en moles está entre 5 y 25 % de la cantidad molar total de hidroxilo y de epoxi contenidos en el precursor de resina termoendurecible,

siendo escogida la cantidad de endurecedor de tal forma que la resina esté en forma de red y cumpliéndose:

$$N_A < N_O + 2N_x$$

donde N_O designa el número de moles de funciones hidroxilo en el precursor,

N_x designa el número de moles de grupos epoxi en el precursor,

y N_A designa el número de moles de funciones ácido carboxílico en el endurecedor capaces de formar un enlace con una función hidroxilo o con un grupo epoxi del precursor de polímero termoendurecible.

5 Cuando el endurecedor es un diácido carboxílico, es capaz de proporcionar dos funciones ácido por molécula y N_A es igual al doble del número de moles de endurecedor. Cuando el endurecedor es un triácido carboxílico, es capaz de proporcionar tres funciones ácido por molécula y N_A es igual al triple del número de moles de endurecedor. La mayor parte de las veces, el endurecedor es una mezcla de compuestos de funcionalidades diversas y N_A se debe calcular en función de su composición.

10 Preferiblemente, se escogen las cantidades de reactivos de tal forma que después de la reticulación no quedan funciones epoxi sin haber reaccionado.

Eso se traduce mediante la relación $N_A > N_x$.

15 En el sentido de la presente invención, se entiende por precursor de la resina termoendurecible un oligómero, un pre-polímero, un polímero o cualquier macromolécula que, cuando se pone a reaccionar con un endurecedor, denominado también reticulante, en presencia de una fuente de energía, en especial calor, y, eventualmente, de una pequeña cantidad de catalizador, da una red de polímero dotada de una estructura sólida. Las resinas termoendurecibles conocidas en la técnica anterior no pueden transformarse, después de la reticulación, bajo la acción de la temperatura, ya que las reacciones que han conducido a la formación de una red tridimensional son irreversibles. Las resinas termoendurecibles reticuladas mediante ácidos tienen un comportamiento de tipo
20 elastomérico: su temperatura de transición vítrea es inferior a 20 °C; a temperatura ambiente un objeto a base de resina termoendurecida se puede deformar bajo la acción de una tensión mecánica. Sin embargo, en las resinas de la técnica anterior, la interrupción de la tensión implica el retorno a la forma inicial del objeto, cualquiera que sea la temperatura.

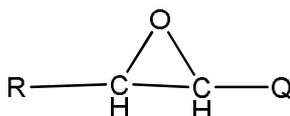
25 La invención se refiere más particularmente a materiales obtenidos mediante la reacción de precursores de resinas termoendurecibles con uno o varios endurecedores, de forma que estos materiales tienen a) funciones éster así como b) funciones hidroxilo.

30 Estos materiales tienen funciones éster y resultan generalmente de la reacción de polimerización entre un endurecedor que comprende al menos un ácido policarboxílico y un precursor de resina termoendurecible que comprende al menos una función epoxi o una función hidroxilo. Se pueden prever otros tipos de precursores y de endurecedores que dan como resultado una resina dotada de funciones éster y de grupos hidroxilo libres.

35 Según la invención se escogen precursores que tienen grupos epoxi y/o funciones hidroxilo libres. Estos grupos epoxi y estas funciones hidroxilo libres son capaces de reaccionar con las funciones reactivas del endurecedor para formar una red tridimensional mantenida por funciones éster. Se puede prever que el precursor de la resina termoendurecible esté él mismo en forma de una cadena poliéter o poliéster que tiene funciones hidroxilo y/o grupos epoxi capaces de participar en una reacción de reticulación en presencia de un endurecedor. Se puede prever también que el precursor de la resina termoendurecible esté en forma de resina acrílica o metacrílica que tiene grupos epoxi.

40 De forma preferente, la invención se refiere a resinas termoendurecibles de tipo resina epoxi. Así, de forma ventajosa, el precursor de resina termoendurecible es un precursor de resina epoxi. Ventajosamente, el precursor de resina epoxi representa al menos 10 % en masa de la masa de composición de precursor termoendurecible, ventajosamente al menos 20 %, preferiblemente al menos 40 % e incluso mejor al menos 60 %.

Un precursor de resina termoendurecible de tipo resina epoxi se define como una molécula que contiene más de un grupo epóxido. El grupo epóxido denominado también oxirano o grupo de óxido de etileno, se representa mediante la fórmula que se indica a continuación:

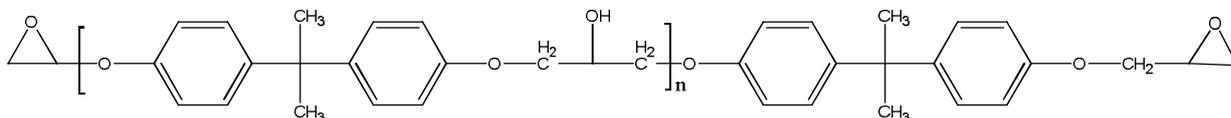


45 en la cual $Q = H$ o $Q = R'$, siendo R y R' grupos hidrocarbonados.

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

Las resinas epoxi glicidilo se preparan mediante una reacción de condensación del dihidroxicompuerto adecuado con un diácido o una diamina y con epíclorhidrina. Las resinas epoxi de tipo no glicidilo se forman por peroxidación de los dobles enlaces olefínicos de un polímero.

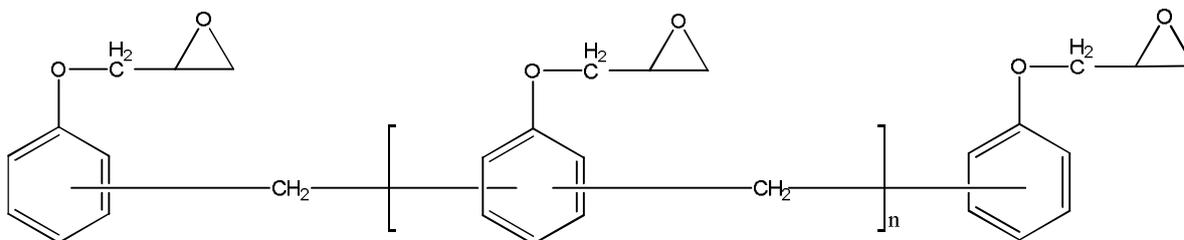
5 Entre los éteres epoxi glicidilo, el más corrientemente utilizado es el diglicidiléter de bisfenol A, (DGEBA), representado a continuación:



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

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

Las resinas epoxi Novolac (cuya fórmula se representa a continuación) son glicidiléteres de resinas fenólicas novolacas. Se obtienen por reacción de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una resina fenólica novolaca, seguida por una reacción con epíclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio como catalizador.



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

20 Las resinas epoxi a las cuales se aplica la invención pueden ser cualesquiera, desde el momento en que sus precursores comprendan, antes de la reacción con el ácido carboxílico, un número medio de funciones epóxido e hidroxilo por precursor tal que:

$$2 < 2\langle n_x \rangle + \langle n_o \rangle$$

25 Esta desigualdad debe considerarse en sentido estricto.

En ella, $\langle n_x \rangle$ es la media en número del número de funciones epoxi por precursor y $\langle n_o \rangle$ es la media en número del número de funciones hidroxilo por precursor.

La media en número se define mediante la expresión:

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

30 Preferiblemente $3 \leq 2\langle n_x \rangle + \langle n_o \rangle$. E incluso más ventajosamente, $4 \leq 2\langle n_x \rangle + \langle n_o \rangle$.

35 El precursor de resina termoendurecible utilizable en la presente invención puede, en especial, escogerse entre los siguientes compuestos: resinas epoxi Novolac, bisfenol A diglicidiléter (DGEBA), bisfenol F diglicidiléter, tetraglicidil metilén dianilina, pentaeritritol tetraglicidiléter, tetrabromo bisfenol A diglicidiléter, o hidroquinona diglicidiléter, etilenglicol diglicidiléter, propilenglicol diglicidiléter, butilenglicol diglicidiléter, neopentilglicol diglicidiléter, 1,4-butanodiol diglicidiléter, 1,6-hexanodiol diglicidiléter, ciclohexanodimetanol diglicidiléter, polietilenglicol diglicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter, politetrametilenglicol diglicidil éter, resorcinol diglicidiléter, neopentilglicol diglicidiléter, bisfenol A polietilenglicol diglicidiléter, bisfenol A polipropilenglicol diglicidiléter, éster diglicidílico del ácido tereftálico, ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados, aceites de pescado epoxidados y limoneno epoxidado, y sus mezclas.

40 De manera ventajosa, se escoge entre: DGEBA, aceite de soja epoxidado y resinas Novolac.

Según una variante, la invención tiene también por objeto una composición de resina epoxi reparable que contiene una primera composición que contiene resina epoxi no reticulada y una segunda composición que contiene un agente de reticulación a base de ácido carboxílico y un catalizador de reacción, teniendo que mezclarse la primera y la segunda composiciones justo antes de su empleo, siendo suficiente la cantidad de ácido para que todas las funciones epoxi sean aptas para reaccionar con las funciones carboxílicas del ácido.

Según una variante de la invención el endurecedor o los endurecedores se utilizan en una cantidad suficiente para consumir todas las funciones epoxi libres de la resina. Según un modo de preparación, un endurecedor de tipo ácido puede, en especial, utilizarse en cantidad estequiométrica respecto de la resina epoxi de forma que todas las funciones epoxi hayan reaccionado con el ácido.

Un endurecedor es necesario para formar una red tridimensional reticulada a partir de una resina epoxi.

Existe una gran variedad de endurecedores para resinas epoxi. Los agentes utilizados habitualmente para reticular los epóxidos son aminas, poliamidas, ácidos policarboxílicos, resinas fenólicas, anhídridos, isocianatos y polimercaptanos. La cinética de reacción y la temperatura de transición vítrea, Tg, de la resina reticulada dependen de la naturaleza del endurecedor. La elección de la resina y del endurecedor dependen esencialmente de la aplicación y de las propiedades deseadas. La estequiometría del sistema resina-endurecedor afecta igualmente a las propiedades del material endurecido.

La resina según la presente invención se fabrica con al menos un endurecedor escogido entre ácidos carboxílicos.

Los endurecedores de la clase de los ácidos carboxílicos se utilizan típicamente para obtener materiales flexibles (redes moderadamente reticuladas de baja Tg).

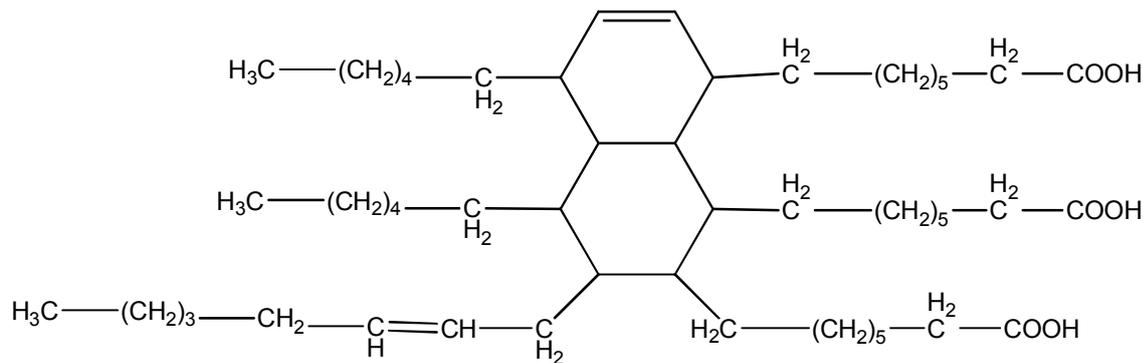
Los ácidos carboxílicos reaccionan con los grupos epóxido formando ésteres. La presencia de al menos dos funciones de ácido carboxílico en el compuesto endurecedor es necesaria para reticular la resina. La presencia de al menos un compuesto endurecedor que tiene al menos tres funciones de ácido carboxílico permite formar una red tridimensional. Se necesita la activación mediante un catalizador.

La preparación de la resina según la invención se puede realizar con uno o varios endurecedores de los cuales al menos uno es del tipo ácido carboxílico polifuncional. De manera ventajosa, el endurecedor se escoge entre: ácidos carboxílicos en forma de dímeros y trímeros de ácidos grasos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono.

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

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

Se pueden citar como ejemplos de trímeros de ácidos grasos los compuestos de fórmulas siguientes que ilustran los trímeros cíclicos obtenidos a partir de ácidos grasos de 18 átomos de carbono, sabiendo que los compuestos disponibles comercialmente son mezclas de isómeros estéricos y de isómeros de posición de estas estructuras, eventualmente parcial o totalmente hidrogenados.



(trímero de ácido de C₁₈)

Se puede utilizar también una mezcla de oligómeros de ácidos grasos que contiene dímeros, trímeros y monómeros de ácidos grasos de C₁₈ lineales o cíclicos, siendo dicha mezcla mayoritaria en dímeros y trímeros y conteniendo un pequeño porcentaje de monómeros (habitualmente, menos de 5 %). Preferiblemente, dicha mezcla comprende:

- 5
- de 0,1 a 40 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso de monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
 - de 0,1 a 99 % en peso, preferiblemente de 18 a 85 % en peso de dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes; y
 - de 0,1 a 90 % en peso, preferiblemente de 5 a 85 % en peso de trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes.

10 Se pueden citar, como ejemplos de mezclas de dímeros y trímeros de ácidos grasos (% en peso) las siguientes preparaciones:

- Pripol® 1017 de Uniqema o de Croda, mezcla de 75 – 80 % de dímeros y de 18 – 22 % de trímeros con del orden de 1 – 3 % de ácidos grasos monómeros;
- Pripol® 1048 de Uniqema o de Croda, mezcla al 50/50 % de dímeros y trímeros;
- 15 • Pripol® 1013 de Uniqema o de Croda, mezcla de 95-98 % de dímeros y de 2-4 % de trímeros, con un máximo de 0,2 % de monómeros de ácidos grasos;
- Pripol® 1006 de Uniqema o de Croda, mezcla de 92-98 % de dímeros y de un máximo de 4 % de trímeros con un máximo de 0,4 % de monómeros de ácidos grasos;
- 20 • Pripol® 1040 de Uniqema o de Croda, mezcla de dímeros y de trímeros de ácidos grasos con al menos 75 % de trímeros y menos de 1 % de monómeros de ácidos grasos;
- Unidyme® 60 de Arizona Chemicals, mezcla de 33 % de dímeros y de 67 % de trímeros, con menos de 1 % de ácidos grasos monómeros;
- Unidyme® 40 de Arizona Chemicals, mezcla de 65 % de dímeros y de 35 % de trímeros, con menos de 1 % de ácidos grasos monómeros;
- 25 • Unidyme® 14 de Arizona Chemicals, mezcla de 94 % de dímeros y de menos de 5 % de trímeros y otros oligómeros superiores con del orden de 1 % de ácidos grasos monómeros;
- Empol® 1008 de Cognis, mezcla de 92 % de dímeros y de 3 % de oligómeros superiores, esencialmente trímeros, con del orden de 5 % de ácidos grasos monómeros;
- 30 • Empol® 1018 de Cognis, mezcla de 81 % de dímeros y de 14 % de oligómeros superiores, esencialmente trímeros, con del orden de 5 % de ácidos grasos monómeros;
- Radiacid® 0980 de Oleon, mezcla de dímeros y trímeros con al menos 70 % de trímeros.

Los productos Pripol®, Unidyme®, Empol® y Radiacid® comprenden monómeros de ácidos grasos de C18 y oligómeros de ácidos grasos que corresponden a múltiplos de C18.

35 Se pueden citar también como diácidos utilizables en la invención los polioxoalquilenos (polioxoetileno, polioxopropileno,...) que tienen funciones de ácidos carboxílicos en sus extremos, el ácido fosfórico y los poliésteres y poliamidas, con una estructura ramificada o no ramificada, que tienen funciones de ácidos carboxílicos en sus extremos.

El endurecedor o los endurecedores de tipo ácido carboxílico se pueden emplear solos o en mezclas con otros tipos de endurecedores, en especial endurecedores de tipo amina o endurecedores de tipo anhídrido de ácido.

40 En presencia de catalizadores ácidos o básicos, los ácidos carboxílicos reaccionan con los grupos epóxido formando ésteres. Hasta ahora, los catalizadores utilizados por las personas conocedoras de la técnica se han optimizado para esta reacción de esterificación y se añaden en cantidades entre 1 y 3 % molares respecto de los grupos epoxi ("Epoxy Resins, Chemistry and Technology", segunda edición, editado por C.A. May, Marcel Dekker, New York, 1988).

45 Se puede escoger un endurecedor de tipo amina entre las aminas primarias o secundarias que tienen al menos una función NH₂ o dos funciones NH y de 2 a 40 átomos de carbono. Esta amina se puede escoger por ejemplo entre aminas alifáticas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dihexilentriamina, cadaverina, putrescina, hexanodiamina, espermina, isoforonodiamina, así como aminas aromáticas tales como fenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona y metilendisclorodetilanolina.

- De manera ventajosa, cuando se emplea un endurecedor aminado en la mezcla, la proporción amina/epoxi se limita de forma que en ausencia de enlaces éster los enlaces de amina terciaria así creados no basten para pasar el punto de gel. En la práctica, el técnico se puede basar en la amplia bibliografía existente sobre los sistemas epoxi-amina para escoger la composición adecuada. El ensayo descrito a continuación que se refiere a la formación de una red se puede emplear para verificar que no se sobrepasa el punto de gel.
- 5 En un material, consideramos que el punto de gel no se alcanza en tanto en cuanto que un cilindro hecho de ese material, con una altura inicial de aproximadamente 1 cm a temperatura ambiente y un diámetro de 1 cm, tras haberlo dejado 10 h a una temperatura de 100 °C y luego equilibrado 30 minutos a temperatura ambiente, presenta una altura final que difiere en más de 20 % de la altura inicial.
- 10 Se puede escoger un endurecedor de tipo anhídrido entre anhídridos cíclicos como por ejemplo los anhídridos ftálico, metilnádico, hexahidroftálico, dodecilsuccínico y glutárico.
- También se pueden citar los anhídridos maleico, cloréndico, nádico y tetracloroftálico; los dianhidridos piromelítico o del ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico; los polianhidridos de ácidos alifáticos, tales como los polianhidridos poliazelaico y polisebácico.
- 15 De forma ventajosa, cuando se emplean uno o varios endurecedores distintos de un ácido carboxílico mezclados con el endurecedor o los endurecedores de tipo ácido carboxílico, el ácido representa al menos 10 % y preferiblemente al menos 20 %, ventajosamente al menos 40 % e incluso todavía mejor al menos 60 % en moles respecto el conjunto de endurecedores.
- 20 Según la técnica anterior, utilizando una proporción equimolar entre los ácido carboxílico y los epoxi, se obtiene una red de tipo poli-hidroxiéster medianamente reticulada. Con una proporción 2:1 entre las cantidades de ácidos carboxílico y epoxi, se obtiene un red de poliéster altamente reticulada que no tiene los grupos hidroxilo libres necesarios para una reacción de transesterificación.
- De acuerdo con la invención, se debe escoger un compromiso entre la presencia de hidroxilos libres que permiten hacer reacciones de transesterificación y una alta densidad de reticulación que dé un material sólido y resistente mecánicamente.
- 25 Según la invención, se utiliza el endurecedor en cantidad suficiente para formar una red. En particular, se utiliza un endurecedor ácido en cantidad suficiente para forma una red que se basa en puentes éster.
- En el sentido de esta invención, una red se forma a partir del momento en el que existe un camino continuo constituido por una sucesión de monómeros unidos unos a otros mediante puentes éster, camino que atraviesa la muestra de extremo a extremo. Estos monómeros pueden provenir de los precursores termoendurecibles y/o de los endurecedores. Las personas que conocen la técnica conocen guías teóricas y/o empíricas para determinar las composiciones que permiten obtener una red a partir de las resinas y endurecedores previstos (véase, por ejemplo, P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca – New York, 1953).
- 30 En la práctica, uno se asegura de la formación de una red si, después de la formación de los puentes éster, un cilindro hecho de ese material, con una altura inicial de aproximadamente 1 cm a temperatura ambiente y un diámetro de 1 cm, tras haberlo dejado 10 h a una temperatura de 100 °C y luego equilibrado 30 minutos a temperatura ambiente, presenta una altura final que difiere en menos de 20 % de la altura inicial.
- Según la invención se utiliza de manera ventajosa en el endurecedor al menos un diácido o un ácido de funcionalidad superior a dos en cantidad suficiente para formar una red.
- 40 Cuando se utiliza un precursor que tiene al menos dos funciones epoxi por molécula y un endurecedor que tiene al menos dos funciones de ácido carboxílico, utilizando una proporción equimolar de ácidos y de epoxi, son suficientes las condiciones ya enunciadas para obtener una red:
- $$N_A < N_O + 2N_x$$
- $$N_A > N_x$$
- 45 Al menos uno de los catalizadores se debe escoger entre catalizadores de transesterificación. Ciertos catalizadores de transesterificación permiten catalizar la reacción de los epóxidos con el endurecedor. Pero se puede considerar también el empleo de un catalizador específico de apertura de los epóxidos, además del catalizador de transesterificación.
- 50 Los catalizadores de transesterificación se emplean en la invención en cantidades que van de 5 a 25 % molar respecto de la cantidad molar total de hidroxilo y de epoxi contenidas en el precursor de la resina termoendurecible. Esta proporción de catalizador es significativamente superior a las cantidades empleadas en la técnica anterior.
- Según la invención, se entiende por catalizador de transesterificación un compuesto que satisface la siguiente prueba.

Ensayo de catalizador*Preparación del éster E1:*

5 En un tubo de ensayo, se disponen 6,1 mmol de ácido octanoico ($M_w = 144,2$ g/mol, $m = 0,88$ g) y 0,37 mmol (6 % mol) de catalizador C1, 2-metilimidazol (2-MI, $M_w = 82,1$ g/mol, $m \sim 30$ mg). A temperatura ambiente, el ácido octanoico está en forma líquida, mientras que la 2-MI es un sólido que sedimenta en el fondo del tubo. A 120 °C y con una ligera agitación manual, el catalizador se solubiliza rápidamente. Se añaden 6,1 mmol de bencilglicidiléter ($M_w = 164,2$ g/mol, $m = 1$ g) y se agita, a fin de homogeneizar la mezcla de reacción.

La mezcla se calienta bajo flujo de nitrógeno (~ 40 ml/min) a 120 °C.

10 El avance de la reacción se mide mediante espectroscopía IR siguiendo la intensidad de las bandas $\nu_{C=O}$ del éster a 1735 cm^{-1} y del ácido a 1705 cm^{-1} así como δ_{C-O-C} (vibración del anillo) del epoxi a 915 cm^{-1} .

Al cabo de una hora, se constata por este medio que la conversión ya no evoluciona más. El análisis por RMN ^{13}C (CDCl_3/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 el bencilglicidiléter, lo cual se confirma mediante el análisis RMN de ^1H y ^{13}C .

15 *Preparación del éster E2:*

20 El protocolo es idéntico al precedente. La mezcla de reacción está constituida en esta ocasión por 6,7 mmol de fenilglicidiléter ($M_w = 150,2$ g/mol, $m = 1$ g), 6,7 mmol de ácido decanoico ($M_w = 172,3$ g/mol, $m = 1,15$ g) y 0,4 mmol de 2-MI (6 % mol, $m \sim 33$ mg). El ácido decanoico y el catalizador C1 están en forma sólida: por tanto, se homogeneiza la mezcla con una ligera agitación a 120 °C. La reacción se efectúa a 120 °C bajo un flujo de nitrógeno de 40 ml/min. El avance de la reacción se sigue de la misma forma que se ha descrito precedentemente: la conversión termina al cabo de una hora. Esto se verifica mediante RMN de ^{13}C . El producto obtenido es el éster E2.

Ensayos de transesterificación:

25 En un tubo de ensayo, se colocan 0,65 mmol de E1, 0,65 mmol de E2 y 0,032 mmol (5 % mol) de catalizador C2, que es el producto a probar. La mezcla se homogeneiza calentando a 150 °C y agitando ligeramente. La mezcla de reacción se calienta a 150 °C con ayuda de un baño de aceite, bajo un flujo de nitrógeno de 40 ml/min de caudal.

30 Se efectúan tomas de muestras regularmente con el fin de seguir la cinética de transesterificación. Cada muestra se analiza mediante cromatografía en fase gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GCMS), con ayuda de un equipo Shimadzu GCMS-QP 2010S. El análisis cromatográfico se efectúa con un Shimadzu GC-2010 equipado con 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 de poli(dimetilsiloxano), no polar (fase EquityTM-1). El gas vector 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.

35 La inyección de 1 μl de disolución en el metanol del producto a analizar a una concentración comprendida entre 1 mg/g y 5 mg/g se efectúa a una temperatura de inyección de 250 °C en modo split, con una relación de split de 60 %. El ciclo de temperatura de la columna después de la inyección se descompone en una meseta a 80 °C durante 30 s seguida de una rampa de pendiente 24 °C/min hasta 280 °C. Esta temperatura se mantiene a continuación constante durante 7 minutos para alcanzar una duración total del análisis de 16 min.

La cromatografía GC está acoplada a un espectrómetro de masas por impacto electrónico (SMIE) Shimadzu a 70 eV. Las temperaturas de la fuente de iones y de la interfaz son, respectivamente, 200 y 300 °C.

40 Se mide el área de las señales presentes en el cromatograma de la figura 2 correspondiente 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 minutos. La cinética se obtiene trazando la relación de áreas $(A3 + A4) / (A1 + A2)$ en función del tiempo de toma de muestras y se ilustra en la figura 3.

45 Un producto se considera como catalizador en el sentido de la presente invención si el tiempo para el cual la relación alcanza el valor 0,9 es inferior a 5 h.

50 Preferiblemente, el catalizador se escoge entre sales metálicas de zinc, de estaño, de magnesio, de cobalto, de calcio, de titanio y de zirconio. Asimismo se puede escoger entre catalizadores de naturaleza orgánica como: bencildimetilamida o cloruro de benciltrimetilamonio.

Estos catalizadores, generalmente, están en forma sólida y, en este caso, de forma ventajosa, en forma de polvos finamente divididos.

Se puede emplear un catalizador heterogéneo, es decir, un catalizador que no está en la misma fase que los reactivos, o un catalizador homogéneo, presente en la misma fase que los reactivos.

Preferiblemente, el catalizador, sólido o líquido, es soluble en el precursor de la resina termoendurecible.

5 Para fabricar la resina termoendurecible según la invención, de forma ventajosa, en una primera etapa, se solubiliza el catalizador en la composición del endurecedor. Cuando el catalizador es de naturaleza metálica, se produce un intercambio entre los ligandos del catalizador y los grupos ácido de forma que se forme un nuevo catalizador: la sal constituida por el metal del catalizador y el ácido carboxílico empleado como endurecedor. Esta solubilización se realiza, ventajosamente, mediante calentamiento y agitación.

10 Por lo tanto, se utiliza, para producir la resina de la invención, la sal de un metal que se puede escoger entre zinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio y zirconio y de un ácido que se puede escoger en la lista de los endurecedores ácidos citados previamente en esta memoria, como endurecedor autocatalizado de la reacción de reticulación del precursor de resina termoendurecible.

15 Entre los catalizadores de apertura de epóxido que se pueden emplear además del catalizador de transesterificación, se pueden citar los siguientes compuestos: tetracloruro de estaño, sales organoboradas, trialkilaminas, hexametilentetramina, sales de estaño divalentes, condensados anilina-formaldehído, aminas terciarias, N,N-alcanolaminas, quelatos de metales que comprenden grupos epoxi, sales de amina de poliácidos, sales de uranio, boratos de trialkanolamina, fosfinas organosustituidas, fluoroboratos, sales de amonio cuaternarias, sales de monoimidazolina cuaternarias, dicianodiamidas e imidazolinas.

20 Cuando se utiliza un catalizador de apertura de epóxido, éste está presente, de manera ventajosa, en cantidades que van de 0,1 % a 5 % molar respecto del número de moles de grupos epóxidos.

25 La invención tiene también por objeto un kit para la preparación de una resina termoendurecible o para la preparación de un material compuesto que comprende una resina termoendurecible tal como se describe previamente que comprende al menos una primera composición que comprende un precursor de resina termoendurecible, que tiene funciones hidroxilo y/o grupos epoxi, y, eventualmente, funciones éster; al menos una segunda composición que comprende un endurecedor escogido entre los ácidos carboxílicos y al menos un catalizador de transesterificación, estando la primera y la segunda composición en un envase adaptado para impedir que la reacción de reticulación entre el precursor y el endurecedor se produzca antes de la intervención de un operador. Un kit tal permite preparar una resina termoendurecible, mezclando la primera y la segunda composiciones justo antes de su uso. Se puede prever que la composición de endurecedor comprenda el catalizador y preferiblemente el producto de la reacción de intercambio entre los ligandos del catalizador y el endurecedor ácido.

30 Un envase tal puede consistir en un recipiente que tiene dos o tres compartimentos internos que permiten el almacenamiento separado de cada uno de los componentes, entendiéndose que el catalizador se pueda almacenar eventualmente en el mismo compartimento que el precursor o que el endurecedor. Se puede prever un medio que permita prever poner en contacto los contenidos de los diferentes compartimentos, de manera que se inicie la reticulación en el recipiente. Se puede prever también un kit que consiste en dos o tres frascos distintos asociados en un mismo embalaje y en el que cada uno de ellos tiene las cantidades adaptadas de cada producto para la preparación de la resina termoendurecible, de forma que se eviten al operario las operaciones de pesada y/o de dosificación.

35 Según una variante, el kit para la preparación de una resina termoendurecible puede consistir en un recipiente solo, único, que comprende la mezcla de los tres componentes: precursor, ácido carboxílico y catalizador. En efecto, en ausencia de calentamiento y a diferencia de las mezclas epoxi-amina, las mezclas precursor + epoxi + ácido tienen una estabilidad de aproximadamente dos meses a temperatura ambiente, incluso en presencia de catalizador. La intervención del operario se limita entonces a calentar.

45 La invención tiene también por objeto composiciones de material compuesto termoendurecible que comprenden al menos una resina termoendurecible cuya composición se ha descrito previamente en el texto. Un material tal puede comprender, además de la resina o de las resinas termoendurecibles según la invención: uno o varios polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales.

50 Entre los polímeros que se pueden emplear mezclados con la composición de resina termoendurecible de la invención se pueden mencionar: elastómeros, termoplásticos, elastómeros termoplásticos, aditivos antichoque.

55 Los pigmentos se definen aquí como las partículas coloreadas insolubles en la resina epoxi. 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 ftalocianinas, antraquinonas, quinacridonas, dioxazinas, pigmentos azoicos o cualquier otro pigmento orgánico; pigmentos naturales (rubia, índigo, púrpura, cochinilla, etc) y mezclas de pigmentos. Los pigmentos pueden representar de 0,05 % a 15 % del peso respecto del peso del material.

Mediante el término colorantes, se entienden aquí moléculas solubles en la resina epoxi y que tienen la capacidad de absorber una parte de la radiación visible.

Entre las cargas que se pueden emplear en la composición de resina termoendurecible de la invención, se pueden mencionar: sílice, arcillas, carbonato de calcio, negro de carbono, caolín, cristales filamentosos finos.

- 5 Se puede prever también la presencia en las composiciones de resina termoendurecible de la invención de fibras tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras poliéster, fibras de poliamidas, fibras de aramidas, fibras celulósicas y nanocelulósicas o incluso fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú...).

10 Asimismo, se puede prever que las composiciones de resina termoendurecible de la invención se utilicen para fabricar materiales sándwich por superposición de manera alternativa de resina o de material compuesto a base de resina con capas de madera, de metal o de vidrio.

15 La presencia en la composición de resina termoendurecible de pigmentos, de colorantes o de fibras capaces de absorber la radiación se puede utilizar para asegurar el calentamiento de un objeto a base de una resina tal por medio de una fuente de radiación como un láser. La presencia en la composición de resina termoendurecible de pigmentos, de fibras o de cargas conductoras de electricidad tal como negro de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, polvos metálicos o partículas magnéticas se puede utilizar para asegurar el calentamiento de un objeto a base de una resina tal por efecto Joule, por inducción o por microondas. Un calentamiento tal puede permitir la implementación de un procedimiento de fabricación, de transformación o de reciclado de un objeto de resina termoendurecible según un procedimiento que se describe más adelante.

20 La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de un objeto a base de una composición de resina termoendurecible tal como se ha descrito previamente, que comprende:

- a) la puesta en contacto de una primera composición que comprende al menos un precursor de resina termoendurecible con una segunda composición que comprende al menos un endurecedor escogido entre los ácidos carboxílicos, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación;
- b) la conformación de la composición obtenida en la etapa a);
- 25 c) la aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina;
- d) el enfriamiento de la resina endurecida.

30 La puesta en contacto de los componentes se puede hacer en un mezclador de cualquier tipo de los conocidos por las personas habituadas a la técnica. La aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina en la etapa c) del procedimiento puede consistir, de forma conocida, en un calentamiento a una temperatura que va de 50 a 250 °C. El enfriamiento de la resina endurecida se realiza habitualmente dejando que el material vuelva a la temperatura ambiente, con o sin utilización de un medio de enfriamiento.

35 De manera ventajosa, el procedimiento se pone en práctica de manera que se alcance o se sobrepase el punto de gel de la resina al final de la etapa d). En especial, el procedimiento de la invención conlleva, de manera ventajosa, la aplicación de una energía suficiente en la etapa c) para que el punto de gel de la resina se alcance o se sobrepase.

40 En el sentido de la presente invención, se entiende por objeto una pieza termoendurecida a base de un material que comprende una resina termoendurecible, en particular una resina epoxi, tal como se ha descrito previamente. Se puede tratar de un objeto de material compuesto. En especial, se puede prever introducir antes, durante o después de la etapa a) uno o varios componentes adicionales que se pueden escoger, en especial, entre polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardantes de la llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio y metales. El objeto puede presentar poros, abiertos o cerrados y llenos de gas. De manera ventajosa, en los objetos según la invención, la resina ha alcanzado o sobrepasado el punto de gel.

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

- 45 En la práctica, el catalizador se solubiliza en primer lugar en la composición que comprende el endurecedor, generalmente por calentamiento bajo agitación, y después se mezclan las dos composiciones.

Por ejemplo, se obtienen redes epoxi-ácidos por polimerización de mezclas de dímeros y trímeros de ácidos y de DGEBA.

50 La síntesis se produce en tres etapas. En primer lugar, el catalizador se solubiliza en el endurecedor (por ejemplo, un oligómero de ácido grasos). Esta etapa necesita temperaturas elevadas para las sales metálicas (preferiblemente por encima de 180 °C). La solubilidad se obtiene mediante los intercambios entre los ligandos de los catalizadores (acetato, acetilacetato, octoato, terbutóxido) y los ácidos grasos. En el caso del Zn(ac)2 se ha demostrado evolución de ácido acético y quizás facilitada cuando se trabaja bajo vacío. Luego se introduce la resina epoxi

DGEBA y se agita calentando hasta obtener una mezcla homogénea. Finalmente, se deja que la mezcla se endurezca en un molde durante un tiempo suficiente para la relajación de las tensiones.

Un objeto que resulta de la conformación y del endurecimiento de la composición de resina descrita previamente forma parte también de la invención.

- 5 En particular, la invención se refiere a un objeto, o a un material termoendurecido, a base de resina termoendurecible que se puede obtener mediante el procedimiento descrito previamente. En especial, se refiere a un objeto, o material termoendurecido, a base de resina termoendurecible, habiendo alcanzado o sobrepasado esta resina el punto de gel.

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

De forma habitual, un objeto a base de resina termoendurecible se fabrica mediante mezcla de 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 las personas diestras en la técnica.

15 Pero, gracias a las composiciones de resina de la invención, se pueden prever otros modos para dar forma al objeto distintos del moldeo, tales como el enrollamiento de filamentos, el moldeo en continuo, o entre películas, la infusión, la pultrusión, la RTM (moldeo por transferencia de resina, según sus siglas en inglés), la RIM, (moldeo por reacción e inyección) o cualesquiera otros métodos conocidos por las personas habituadas a la técnica, tales como las descritas en las obras "Epoxy Polymer", editada 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.

20 Con la aplicación de tal procedimiento a las composiciones de resina termoendurecible de la técnica anterior, una vez que la resina está endurecida, el objeto ya no es transformable, ni reparable, ni reciclable. En efecto, una vez que se alcanza o sobrepasa 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. La aplicación de una temperatura moderada a tal objeto no conduce a ninguna transformación observable o medible y la aplicación de una temperatura muy elevada conduce a la degradación de este objeto.

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

30 Un caso particular de objeto de la invención consiste en un material resultante del endurecimiento de una resina de la invención. Las propiedades mecánicas de tales materiales se caracterizan más adelante en el texto e ilustran el carácter innovador de la invención. Estas propiedades se conservan incluso después de la transformación de estos materiales por un procedimiento tal como el descrito previamente (aplicación de una tensión mecánica y de una elevación de temperatura).

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

35 Por encima de la temperatura T_g , presenta un comportamiento viscoelástico en un amplio intervalo de temperatura, con un módulo de conservación comprendido entre 1×10^5 y 5×10^6 Pa, según la composición. Este módulo de conservación se puede determinar con ayuda de una medida dinámica mecánica a 1Hz conocida por los expertos en la técnica. En un experimento de relajación de tensión, en el que se aplica a la muestra a una temperatura dada una deformación constante, se constata que la tensión disminuye a tiempos grandes. Tal disminución de tensión no aparece en el caso de los materiales termoendurecidos clásicos, a excepción de en condiciones de degradación del material. El decrecimiento casi exponencial de la tensión con el tiempo permite definir el tiempo de relajación T_R del material, así como el módulo en la meseta G_0 : $G(t) = G_0 * \exp(-t/T_R)$. Se puede calcular la viscosidad del material mediante la relación: $\eta = T_R \times G_0$, con la viscosidad η en Pa.s, G_0 en Pa y T_R en s.

40 Según la composición, la viscosidad determinada usando una deformación del 10 % para la relajación de tensión varía entre 10^5 Pa.s y 5×10^9 Pa.s, a una temperatura de $T_g + 150$ °C para los materiales según la invención. La tasa de tensión relajada: $(G_0 - G(t)) / G_0$ es superior al 20 % tras 3 horas de relajación.

La invención se refiere también por lo tanto a un objeto o material resultante del endurecimiento de una resina de la invención, cuya viscosidad está comprendida entre 10^5 Pa.s y 5×10^9 Pa.s, a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 300 °C.

50 Esta variación lenta de viscosidad en una amplia gama de temperaturas hace comparable el comportamiento del material al de los vidrios inorgánicos y permite aplicarle procedimientos de transformación extra respecto de los aplicables a los termoplásticos.

Para una misma composición, la viscosidad del material sigue una dependencia de tipo Arrhenius en función de la temperatura y en un amplio intervalo de temperatura (típicamente de 100 °C a 300 °C): $\eta = B \times \exp(-A/T)$, donde A

es el parámetro de activación en K^{-1} , T es la temperatura absoluta en K y B es una constante en Pa.s. Típicamente el valor del parámetro de activación está entre 7000 y 12000 K^{-1} .

Desde un punto de vista práctico, esto implica que en una amplia gama de temperaturas, se puede deformar el objeto y luego, en un segundo tiempo, eliminar las tensiones internas a una temperatura más alta.

5 Sin restringirse necesariamente a esta explicación, los inventores piensan que los intercambios de transesterificación están en el origen de la relajación de las tensiones y de la variación de viscosidad a altas temperaturas. En términos de aplicación, estos materiales se pueden tratar a temperaturas elevadas, a las que una baja viscosidad permite la inyección o el moldeo en una prensa. Es preciso notar que, a diferencia de las reacciones de Diels-Alder, no se ha constatado ninguna despolimerización a temperaturas elevadas y el material conserva su estructura reticulada. Esta propiedad permite la reparación de dos partes de un objeto. No se necesita ningún molde para mantener la forma de las piezas durante el proceso de reparación a temperaturas elevadas. De la misma forma, se pueden transformar piezas por aplicación de una tensión mecánica a una parte solamente de un objeto sin necesitar un molde, ya que el material no fluye. Sin embargo, las piezas de gran tamaño que tienen más tendencia a hundirse, se podrán mantener mediante un armazón, como en el trabajo del vidrio.

15 Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento de transformación de al menos un objeto realizado a partir de un material tal como el descrito previamente, que comprende: la aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente.

Preferiblemente, para permitir la transformación en una duración 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, tal procedimiento es seguido de una etapa de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, eventualmente con aplicación de al menos una tensión mecánica.

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

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

Puede tratarse por ejemplo de una torsión aplicada a una cinta de material de la invención. Puede tratarse de una presión aplicada con ayuda de una placa o de un molde sobre una o varias caras de un objeto de la invención, o del estampado de un motivo en una placa o en una hoja de material de la invención. Puede tratarse también de una presión ejercida paralelamente sobre dos objetos de materiales de la invención en contacto en uno con el otro, de forma que se provoque la unión de estos objetos. En el caso en el que el objeto consiste en gránulos de material de la invención, la tensión mecánica puede consistir en un amasado, por ejemplo dentro de un mezclador o alrededor del husillo de una extrusora. Puede también consistir en una inyección o una extrusión. La tensión mecánica puede también consistir en un soplado, que se puede aplicar por ejemplo a una hoja o lámina de material de la invención. Asimismo, la tensión mecánica puede consistir en numerosas tensiones distintas, de la misma o de diferente naturaleza, aplicadas de forma simultánea o sucesiva, a todo o a parte del objeto, o de forma muy localizada.

Esta transformación puede incluir una mezcla o una aglomeración con uno o varios componentes adicionales escogidos entre: uno o varios polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio y metales.

El ensamblaje, el pegado y la reparación son casos particulares del procedimiento de transformación previamente descrito.

Este aumento de la temperatura del objeto se puede realizar mediante cualquier medio conocido, como el calentamiento por conducción, convección, inducción, por punto, infrarrojo, microondas o radiante. Los medios que permiten provocar un aumento de la temperatura del objeto para la aplicación de los procedimientos de la invención comprenden: hornos, hornos de microondas, resistencias calefactoras, llamas, reacciones químicas exotérmicas, haces láser, planchas, pistolas de aire caliente, depósitos de ultrasonidos, troqueles calefactores, ...

El aumento de temperatura se puede hacer mediante mesetas o no 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.

50 El procedimiento de la invención se basa en sobre las reacciones de transesterificación que se favorecen por la presencia del catalizador y por las funciones OH libres en el seno de la red de polímero en los materiales de la invención según una dinámica ilustrada en la figura 1.

Aunque el material no fluye durante la transformación, gracias a las reacciones de transesterificación, escogiendo una temperatura, una duración de calentamiento y condiciones de enfriamiento apropiadas, la nueva forma puede

5 estar exenta de cualquier tensión residual. Por lo tanto, el material no se fragiliza o fractura por la aplicación de la tensión mecánica. Y la pieza no volverá a su forma primitiva. En efecto, las reacciones de transesterificación que se producen a alta temperatura favorecen una reorganización de los puntos de reticulación de la red de polímero de forma que se anulen las tensiones mecánicas. Una duración 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.

En consecuencia, este método permite obtener formas complejas estables, difíciles e incluso imposibles de obtener por moldeo, a partir de formas elementales más simples. En especial, es muy difícil obtener por moldeo formas resultantes de una torsión.

10 Según una variante, la invención tiene por objeto un procedimiento de obtención y/o de reparación de un objeto a base de resina epoxi que comprende:

- al menos una etapa (a) de reacción de las funciones epoxi de dicha resina con al menos un ácido carboxílico para formar un objeto;
- una etapa (b) de puesta en contacto de al menos dos objetos tales como los obtenidos en la etapa (a) y
- 15 - una etapa (c) de aplicación de una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente con el fin de obtener un solo objeto.

Por objeto, se entiende en especial, en el sentido de la presente invención, una pieza de material epoxi: en particular, un material compuesto, una espuma, una película o un apilamiento de películas o de láminas.

20 Por daño o deterioro, se entiende en el sentido de la presente invención, una rayadura, una fisura superficial o en profundidad que puede conducir a una ruptura completa del objeto según una de sus dimensiones o cualquier otro defecto inducido microscópicamente en el curso de las solicitaciones o del envejecimiento del objeto.

Según la invención, la temperatura (T) en el curso de la etapa (b) se escoge en el intervalo que va de 50 °C a 250 °C, preferiblemente de 100 a 200 °C.

25 Preferiblemente, el ácido carboxílico se utiliza en el curso de la etapa (a) en cantidad estequiométrica respecto de las funciones epoxi. De manera ventajosa, el ácido carboxílico comprende de 2 a 40 átomos de carbono. Preferiblemente, el ácido carboxílico es una mezcla de dímeros y trímeros de ácido graso.

Preferiblemente, este procedimiento comprende la adición de un catalizador durante la etapa (a) y/o durante la etapa (b). De manera ventajosa, el catalizador se escoge entre las sales metálicas de zinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio y zirconio que se han descrito previamente en el texto.

30 Preferiblemente, el catalizador se utiliza en una concentración de 0,1 a 10 % en masa respecto la masa total del material y, preferiblemente, de 0,5 a 5 %.

Según esta variante, el procedimiento comprende, de forma ventajosa, en el curso de la etapa (a), la adición de al menos una amina, preferiblemente una amina secundaria o terciaria que tiene de 2 a 40 átomos de carbono.

Preferiblemente la amina se añade en el curso de la etapa (a) después de la adición del ácido.

35 De manera ventajosa, según esta variante, la cantidad de epoxi es tal que todas las funciones epoxi han reaccionado con las funciones ácido o amina.

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

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

Ya sea porque el objeto se reduce a partículas por aplicación de un proceso de molienda mecánica y las partículas así obtenidas se pueden emplear a continuación en un procedimiento de fabricación de un objeto. En especial, según este procedimiento, las partículas de material de la invención se someten simultáneamente a un aumento de temperatura y a una tensión mecánica que permite su transformación en objeto.

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

Este método permite, de este modo, mediante aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica adecuada, 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 sobrepasado el punto de gel.

Otra ventaja de la invención es la de permitir fabricar materiales de resina termoendurecida, a partir de materias primas líquidas, en forma de piezas o unidades elementales a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o sobrepasado el punto de gel: partículas, granos, bolas, bastoncillos, placas, láminas, películas, cintas, varillas, tubos, etc, mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en el oficio. Estas piezas básicas se pueden luego transformar mediante la acción conjunta del calor y de una tensión mecánica en objetos que tengan la forma deseada: por ejemplo, mediante troquelado se pueden cortar cintas en piezas más pequeñas de la forma escogida o se pueden superponer y ensamblar láminas mediante compresión. Estas piezas elementales a base de material termoendurecido, en particular a base de resina epoxi, son más fácilmente almacenables, transportables y manipulables que las formulaciones líquidas de las cuales proceden. En efecto, la etapa de transformación de las piezas según la invención se puede realizar por el usuario final sin necesidad de un equipamiento químico (sin toxicidad, ni fecha de caducidad, ni COV, sin pesada de reactivos).

Por lo tanto, la invención tiene por objeto 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, que comprende:

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

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

Otra ventaja de este procedimiento es la de permitir el reciclado del material después de su uso, pudiendo reacondicionarse los objetos en forma de unidades o piezas elementales a las que luego se puede dar forma de nuevo según la invención.

Por lo tanto, la invención tiene por objeto un procedimiento de reciclaje de un objeto de material de la invención, que comprende:

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

En particular en la etapa a), el objeto es, de manera ventajosa, a base de resina termoendurecida que ha alcanzado o sobrepasado el punto de gel.

Por unidades elementales o básicas, se entienden piezas que tienen una forma y/o un aspecto estandarizado, que se adaptan a su transformación posterior en objeto, como por ejemplo: partículas, granos, bolas, bastoncillos, placas, láminas, películas, cintas, varillas, tubos, etc. Por conjunto de unidades elementales, se entiende el de al menos dos unidades elementales, mejor al menos tres, incluso mejor al menos 5, preferentemente al menos 10, incluso más preferentemente al menos 100, de manera ventajosa al menos 10^3 , incluso más ventajosamente al menos 10^4 y de forma preferida al menos 10^5 .

Los materiales y los procedimientos de la invención permiten solucionar 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 epoxi, en particular cuando estas resinas han alcanzado o sobrepasado su punto de gel. En especial, permiten transformar y reciclar el objeto a base de resina epoxi tantas veces como se desee. El procedimiento permite también fabricar resinas epoxi en forma sólida, fácil de almacenar, de transportar y de manipular, siendo utilizables estas nuevas formas de resina epoxi, denominadas unidades elementales, directamente para la fabricación de objetos, por aplicación de una etapa de transformación utilizada clásicamente para los termoplásticos. Por último, estas resinas y estos materiales permiten nuevas aplicaciones de las resinas termoendurecibles mediante aplicación de métodos de transformación nuevos para estas resinas y mediante la posibilidad de programar transformaciones controladas de estos materiales.

Los campos de aplicación de estos materiales son todos los de las resinas termoendurecibles: materiales y materiales compuestos para la industria del automóvil, para la construcción aeronáutica, la electrónica, el deporte, la construcción, la imprenta y el embalaje.

Las composiciones objeto de la invención se destinan, de manera ventajosa, a ser aplicadas sobre un soporte metálico, en forma de barniz, de pintura, de capa de protección anti-corrosión, de capa de protección de un circuito electrónico. Se pueden utilizar también como juntas de estanqueidad, capa de cola o de adhesivo.

Figuras:

Figura 1: representación esquemática de las reacciones de transesterificación en el seno de la red del polímero.

Figura 2: cromatograma de los productos contenidos en el medio de reacción obtenido en el ensayo de transesterificación.

Figura 3: representación gráfica de la cinética de transesterificación en el ensayo de transesterificación.

5 Figura 4: datos de relajación de tensión para las redes epoxi-ácido, catalizadas por $Zn(Ac)_2$ (5 % molar).

Parte experimental:

I - Ejemplos de síntesis

I-1 Ejemplo 1 – Síntesis con catalizador, material (1) según la invención:

Primera etapa: Solubilización del catalizador e intercambio de ligandos

10 En un matraz redondo de 100 ml, se introducen 20 g Pripol® 1040 [masa molar por COOH 296 g/mol, tasa de dímero (23 %), trímero (77 %)] y 742 mg de acetato de zinc dihidratado (3,47 mmol), es decir, una proporción molar $[Zn]/[COOH]$ de 0,05. La mezcla se calienta bajo vacío por etapas de 110 °C a 170 °C durante 3 horas hasta la completa disolución de los granos del catalizador. Se observa una fuerte liberación de gas, lo que confirma la salida de los ligandos acetato, reemplazados por los ácidos grasos.

15 Segunda etapa: Reacción con la resina epoxi

En un vaso de precipitados de teflón, se añaden 15,75 g de la mezcla preparada en la primera etapa con 9,25 g de DGEBA (masa molar por epoxi 174 g/mol) (para una relación $[COOH]/[epoxi]$ cercana a 1). La mezcla de reacción se homogeneiza calentando (~ 130 °C) con agitación mecánica. A continuación la mezcla se vierte en un molde constituido por una placa de latón de 1,4 mm de espesor agujereado con un orificio rectangular, se coloca entre dos láminas de papel antiadherente y luego se somete a una presión de 10 MPa a 130 °C durante 4 h. El análisis de espectroscopia IR muestra la desaparición de la banda $\nu_{C=O}$ del ácido a 1705 cm^{-1} así como de la δ_{C-O-C} (vibración del anillo) del epoxi a 915 cm^{-1} y la aparición de la banda $\nu_{C=O}$ del éster a 1735 cm^{-1} .

20

I-2 – Ejemplo de comparación 1: síntesis sin catalizador

25 Se utiliza el mismo protocolo que en I-1. En un vaso de precipitados de teflón, se colocan 15,75 g de Pripol® 1040 y 9,25 g de DGEBA (proporciones estequiométricas ácido/epoxi). La mezcla de reacción se homogeneiza calentando (~ 130 °C) con agitación mecánica. A continuación, la mezcla de reacción se coloca en un molde, en una prensa (presión de 10 MPa) a 130 °C durante 24 h. La reacción se continúa colocando la placa recortada del molde en estufa bajo vacío a 130 °C durante 24 horas adicionales. Como en el caso precedente, los análisis de espectroscopia IR muestran que la reacción ha terminado.

30 II – Ejemplo 2: reparación en prensa

Se cortan en fragmentos de tamaño de 2 mm a 5 mm muestras de placas preparadas siguiendo los ejemplos I-1 e I-2.

35 Estos fragmentos se colocan en un molde de latón de 1,35 mm de espesor agujereado con una abertura circular, entre dos láminas de papel antiadherente. El conjunto se coloca a continuación en una prensa a 150 °C, durante 1 hora y media, bajo una presión de 5 MPa.

En el caso catalizado (I-1), se observa una plaza circular de material reparado, estando los fragmentos sólidamente unidos entre ellos y siendo las juntas lisas y poco visibles. En el caso no catalizado (I-2), la placa tiene muy poca cohesión, no estando ligados entre sí los fragmentos.

III – Ejemplo 3: experiencias en cizallamiento

40 En una placa de material sintetizada según el ejemplo I-1 o I-2, se recortan de forma burda tiras rectangulares de 5 mm de ancho, 25 mm de largo y 1,35 mm de espesor. Se colocan dos tiras, una sobre la otra, superponiéndose sobre una longitud de 15 mm conforme a la figura 7 de la norma ASTM D3983. El conjunto se comprime desde un espesor de 2,70 mm hasta un espesor de 2 mm (es decir, una compresión del 26 %), con ayuda de una pinza de Mohr y de cuñas de 2 mm.

45 Las tiras comprimidas de este modo se colocan en la estufa durante 1 hora a una temperatura de 150 °C. Tras su enfriamiento, se desmonta la pinza de Mohr y se efectúa un ensayo de tracción a temperatura ambiente a velocidad de desplazamiento constante (5 mm/min) en una máquina INSTRON®. Se registra la fuerza en función del desplazamiento que alcanza su máximo justo antes de la ruptura del montaje.

En el caso de la muestra preparada sin catalizador (I-2), la fuerza máxima es de 11,8 N, mientras que es de 26,8 N en el caso de la muestra preparada con catalizador (I-1).

IV – Ejemplo 4: repetitividad de la reparación

- 5 Se recortan en el material del ejemplo I-1 dos tiras rectangulares de 5 mm de ancho, 25 mm de largo y 1,35 mm de espesor. Se colocan las dos tiras una sobre la otra, superponiéndose sobre una longitud de 15 mm como precedentemente y se comprimen a temperatura ambiente en una pinza de Mohr hasta 2 mm. Al cabo de una hora, se retira la muestra de la pinza de Mohr y se coloca en la estufa a 150 °C durante 1 hora (muestra 4.a). Se lleva a cabo una experiencia de control sin calentar la muestra, sino dejándola en reposo 1 hora tras la compresión (muestra 4.b).
- 10 Se efectúa un ensayo de tracción en las mismas condiciones que en el ejemplo 3. Para la muestra 4.b, la fuerza máxima obtenida es de 6,4 N. Para la muestra 4.a, tras la ruptura, las dos tiras se vuelven a ensamblar una sobre la otra (colocando frente a frente siempre las mismas caras), se comprimen a temperatura ambiente y se colocan luego en la estufa una hora a 150 °C. Este proceso de pegado / despegado se ha reproducido 4 veces. Para las 4 experiencias consecutivas, se obtienen los siguientes valores de fuerza máxima: 17,3; 18,7; 16,3 y 17,2 N, es decir,
- 15 un promedio de $17,4 \pm 1$ N.

V – Ejemplo 5: experiencias de inyección

- 20 El material (1) descrito en el ejemplo I-1 contiene un catalizador específico de tranesterificación. Las funciones éster, formadas por la reacción entre los ácidos y las funciones epoxi, son capaces de intercambiarse con las funciones hidroxilo mediante reacciones de tranesterificación a una temperatura adecuada. Las redes así obtenidas son dinámicas por intercambio de enlaces. A alta temperatura, el carácter dinámico permite hacer “fluir” una red reticulada y relajar las tensiones durante el moldeo. Esta última característica es muy útil en el caso de redes epoxi-ácido para evitar el fenómeno de la retracción, constantemente observado debido a las numerosas tensiones no relajadas.

- 25 La inyección se realiza a partir de los materiales totalmente reticulados con una inyectora DSM Xplore 12 en un molde de probeta en forma de pesa o haltera, según la norma ISO 527-3.

V – 1 Material 1:

a) Primer ensayo:

- 30 El material (1) se corta en varios trozos de 2-3 mm de lado, luego se carga en el tambor y se lleva a una temperatura de 250 °C. Después de algunos segundos de estabilización a temperatura, el material se inyecta en un molde dejado a temperatura ambiente con ayuda de una presión de 16 bares para realizar un ciclo total de 30 s. La probeta inyectada se extrae inmediatamente del molde: en algunos minutos, se observa una retracción muy notable (longitud de la probeta: 4,8 cm frente a 7,2 cm para una probeta cortada de forma burda, es decir una retracción de 33 %).

- 35 Este primer ensayo muestra las tensiones no han tenido tiempo de relajarse. Esto podría ser debido a que el material se ha enfriado demasiado rápidamente al contacto con el molde y ha fijado las tensiones. Los siguientes ensayos se realizarán con un molde calentado a 200 °C (límite del aparato).

b) Segundo ensayo:

Se realiza la misma experiencia con el molde calentado a una temperatura de 200 °C. La temperatura de inyección es de 250 °C. La presión utilizada es idéntica (16 bares). Tras un recocido de 10 minutos a 200 °C, se deja que el molde vuelva a temperatura ambiente en aproximadamente 6 horas.

- 40 No se observa ninguna retracción.

El ciclo inyección/desmoldeo ha durado aproximadamente 6 horas, lo cual es poco compatible con la industrialización del procedimiento. Con el fin de paliar este problema, se instala un sistema de enfriamiento del molde mediante agua, lo que permite pasar de 200 °C a 20 °C en aproximadamente 5 minutos.

c) Tercer ensayo:

- 45 Las condiciones del ensayo son idénticas a las del ensayo precedente. Tras el recocido de 10 minutos a 200 °C, el molde se enfría en 5 minutos mediante el circuito de enfriamiento con agua. La probeta obtenida no presenta aquí ningún defecto ni ninguna retracción.

V – 2 Material de comparación 1 no catalizado:

Para comparación, se efectúa una inyección en condiciones idénticas al tercer ensayo precedente con un material epoxi/ácido no catalizado (véase el párrafo I – 2 para la síntesis). Se obtiene entonces una probeta rota en varios trozos, con numerosas partes blancas (polvo aglomerado): la inyección no es realizable con este material.

V – 3 – Conclusión:

- 5 La adición de un catalizador adecuado en la síntesis de los materiales epoxi/ácido permite, por lo tanto, realizar inyecciones de materiales termoduros sin retracción después de la etapa de desmoldeo. Esto viene permitido por las relajaciones de las tensiones en la red, directamente ligadas a los intercambios de enlace éster (puntos de reticulación) por reacciones de transesterificación. El catalizador utilizado (acetato de zinc) permite una relajación de las tensiones en escalas de tiempo compatibles con la inyección para temperaturas cercanas a 250 °C, lo que hace necesaria la presencia de ciclos de inyección /enfriamiento en el procedimiento. En el caso de los primeros ensayos, este ciclo de inyección/enfriamiento se ha podido reducir a aproximadamente 15 min (con un recocado que permite estar seguro de que todas la tensiones se habían relajado).

Por último, esta etapa de calentamiento se puede utilizar de manera ventajosa para terminar la reticulación química y disminuir de este modo la duración de preparación de los materiales.

15 VI – Ejemplo 6: Experiencias de relajación:

- Se han realizado experiencias de relajación de tensiones en los materiales escritos en el ejemplo 1 (párrafo I-1) en un reómetro Anton Parr MCR 501. Se cortan de manera burda discos de 26 mm de diámetro en placas de materiales de 1,4 mm de espesor. Tras haber equilibrado la muestra a una temperatura dada, se aplica una deformación de 10 % con ayuda de una geometría plano-plano de 25 mm de diámetro. La evolución del módulo de relajación G(t) en función del tiempo así medida se puede modelizar utilizando un modelo de relajación exponencial simple (ecuación 1), donde G₀ es el módulo de meseta y τ es el tiempo de relajación.

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau} \text{ (ecuación 1)}$$

Las curvas de relajación de tensión se representan en la figura 4. Los parámetros G₀ y τ utilizados para modelizar los datos de cada muestra están en la tabla 2.

- 25 La figura en el encarte de la figura 4 muestra una dependencia de tipo Arrhenius de los tiempos de relajación respecto de la temperatura $\tau = B \times \exp(-A/T)$. El parámetro de activación A se estima en 10 K.

Temperatura (°C)	Go (kPa)	τ (h)
100	152	61
125	265	10
150	369	2,4
190	390	0,4

Tabla 1. parámetros escogidos para modelizar las relajaciones de tensión para las redes epoxi-ácido, catalizadas por Zn(Ac)₂ al 5 % molar.

VII – Ejemplo 7: Transformación de un material según la invención por conformación en caliente

- 30 Se sintetiza una placa de material como en el ejemplo 1, pero con una cantidad doble de catalizador (10 % molar respecto de las funciones epoxi). Con ayuda de una guillotina, se corta una tira de dimensiones 100 mm x 8 mm x 1,4 mm. Esta tira se sujeta en sus dos extremos mediante dos pinzas y se le aplica una torsión que corresponde a una vuelta. Esta deformación se mantiene constante fijando las dos pinzas con ayuda de soportes. Con el fin de observar la birrefringencia de la muestra en el curso del experimento, el conjunto se coloca entre dos polaroides cruzados y se ilumina por detrás con ayuda de un negatoscopio; las imágenes se registran con ayuda de un aparato fotográfico digital.

La cinta se calienta entonces mediante una pistola de aire caliente, modelo Steinel HL 1910 E en la posición 9 nivel 2 a una distancia de aproximadamente 5 cm.

Resultados

- 40 Con la deformación aplicada, la birrefringencia mecánica hace aparecer zonas muy coloreadas cerca del eje de la muestra y cerca de los bordes de la muestra y dos líneas neutras (oscuras y poco coloreadas) aproximadamente a mitad de camino entre el eje de la muestra y los bordes. Al cabo de menos de 10 minutos, la birrefringencia ha desaparecido totalmente. Cuando la muestra se retira de las pinzas, se constata que la muestra no retoma su forma inicial, sino que conserva una deformación helicoidal, idéntica a la deformación impuesta.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina termoendurecible que resulta de poner en contacto:

- al menos un precursor de resina termoendurecible, que tiene funciones hidroxilo y/o grupos epoxi y, eventualmente, funciones éster,

5 - con al menos un endurecedor escogido entre ácidos carboxílicos que tienen al menos dos funciones de ácido carboxílico,

- en presencia de al menos un catalizador de transesterificación, en el sentido dado en la descripción, cuya cantidad total en moles está

10 entre 5 y 25 % de la cantidad molar total de hidroxilo y de epoxi contenidos en el precursor de resina termoendurecible,

escogiéndose la cantidad de endurecedor de tal forma que la resina esté en forma de red y:

designando N_O el número de moles de funciones hidroxilo en el precursor,

designando N_x el número de moles de grupos epoxi en el precursor,

15 designando N_A el número de moles de funciones ácido en el endurecedor capaces de formar un enlace con una función hidroxilo o con un grupo epoxi del precursor de polímero termoendurecible, entonces:

$$N_A < N_O + 2N_x.$$

2. Composición según la reivindicación 1, en la cual

$$N_A > N_x.$$

20 3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la cual el precursor de resina termoendurecible es un precursor de resina epoxi.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el precursor de resina termoendurecible se escoge de tal forma que:

$$2 < 2\langle n_x \rangle + \langle n_o \rangle.$$

25 siendo $\langle n_x \rangle$ la media en número del número de funciones epoxi por precursor y $\langle n_o \rangle$ la media en número del número de funciones hidroxilo por precursor.

30 5. Composición de resina epoxi reparable, que contiene una primera composición que contiene resina epoxi no reticulada y una segunda composición que contiene un agente de reticulación a base de ácido carboxílico y un catalizador de reacción, debiendo mezclarse la primera y la segunda composiciones justo antes de su uso, siendo suficiente la cantidad de ácido para que todas las funciones epoxi sean capaces de reaccionar con las funciones carboxílicas del ácido.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la cual el precursor de resina epoxi es un diglicidil éter de bisfenol A, un aceite de soja epoxidado o una resina Novolac.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual el endurecedor se escoge entre los ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono.

35 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual el endurecedor se escoge entre: dímeros y trímeros de ácidos grasos y polioxoalquilenos que tienen ácidos carboxílicos en sus extremos.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la cual el endurecedor se emplea mezclado con otros tipos de endurecedores, en especial endurecedores de tipo amina y endurecedores de tipo anhídrido de ácido.

40 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual el catalizador se escoge entre los catalizadores metálicos que, cuando se solubilizan en la composición del endurecedor, forman una sal del metal del catalizador y del ácido carboxílico empleado como endurecedor.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la cual el catalizador se escoge entre: sales metálicas de zinc, de estaño, de magnesio, de cobalto, de calcio, de titanio y de zirconio.

45 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un catalizador de esterificación clásico.

13. Composición de material compuesto termoendurecible que comprende la menos una composición de resina termoendurecible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y al menos un componente escogido entre: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardantes de la llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio o metales.
- 5 14. Kit para la preparación de una resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o de un material compuesto que comprende una resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende al menos una primera composición que comprende un precursor de resina termoendurecible, que tiene funciones hidroxilo y/o grupos epoxi y eventualmente funciones éster, al menos una segunda composición que comprende un endurecedor escogido entre ácidos carboxílicos y al menos un catalizador de transesterificación, estando la primera y la segunda composición en un envase adaptado para impedir que se produzca la reacción de reticulación entre el precursor y el endurecedor sin intervención de un operador.
- 10 15. Procedimiento de fabricación de un objeto a base de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende:
- 15 a) la puesta en contacto de una primera composición que comprende al menos un precursor de resina termoendurecible con una segunda composición que comprende al menos un endurecedor escogido entre los ácidos carboxílicos, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación;
- b) la conformación de la composición obtenida en la etapa a);
- c) la aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina;
- d) el enfriamiento de la resina endurecida.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el cual, en una primera etapa, se solubiliza el catalizador en la composición del endurecedor, preferiblemente mediante calentamiento y agitación.
17. Objeto a base de resina termoendurecible capaz de obtenerse mediante el procedimiento según las reivindicaciones 15 o 16.
- 25 18. Objeto según la reivindicación 17 que resulta del endurecimiento de la resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que se caracteriza por un módulo de conservación comprendido entre entre 1×10^5 y 5×10^6 Pa, por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la resina, tal como se mide mediante una medida dinámica mecánica a 1 Hz.
- 30 19. Objeto según la reivindicación 17 que resulta del endurecimiento de la resina termoendurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que presenta una viscosidad comprendida entre 10^5 Pa.s y 5×10^9 Pa.s, a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 300 °C, tal como se mide utilizando una deformación de 10 % para la relajación de tensión.
20. Objeto según la reivindicación 17 que es de material epoxi; en particular un material compuesto, una espuma, una película, un apilamiento de películas o de láminas.
- 35 21. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el cual dicha resina ha alcanzado o sobrepasado el punto de gel.
22. Procedimiento de transformación de al menos un objeto según una de las reivindicaciones 17 a 21, que comprende: la 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.
- 40 23. Procedimiento según la reivindicación precedente, que emplea además una mezcla o una aglomeración de varios compuestos adicionales escogidos entre: uno o varios polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras, agentes retardantes de la llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio o metales.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 y 23, que es un procedimiento de ensamblaje, de pegado o de reparación de dicho (al menos uno) objeto.
25. Procedimiento de reciclaje de un objeto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, que comprende:
- 45 a) una reducción del objeto a partículas mediante aplicación de una molienda mecánica;
- b) la utilización de las partículas de la etapa a) en un procedimiento de transformación según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24.
26. Procedimiento de reciclado de un objeto según una de las reivindicaciones 17 a 21, que comprende:
- 50 a) la utilización del objeto como materia prima;
- b) la aplicación de una tensión mecánica, y eventualmente de un aumento simultáneo de temperatura, para transformar este objeto en un conjunto de unidades elementales;
- c) el enfriamiento del conjunto de unidades elementales.

27. Procedimiento de obtención y/o de reparación de un objeto a base de resina epoxi que comprende:

- al menos una etapa (a) de reacción de las funciones epoxi de dicha resina con al menos un ácido carboxílico para formar un objeto;
- 5
- una etapa (b) de puesta en contacto de al menos dos objetos tales como los obtenidos en la etapa (a) y
 - una etapa (c) de aplicación de una temperatura (T) superior a la temperatura ambiente a fin de obtener un único objeto.

28. Objeto que se puede obtener mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27.

- 10
29. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13 o de un objeto según una de las reivindicaciones 17 a 21 como materiales y materiales compuestos para el automóvil, para la construcción aeronáutica, la electrónica, el deporte, la construcción, la imprenta y el embalaje; como pegamento, adhesivo, revestimiento o junta de estanqueidad.

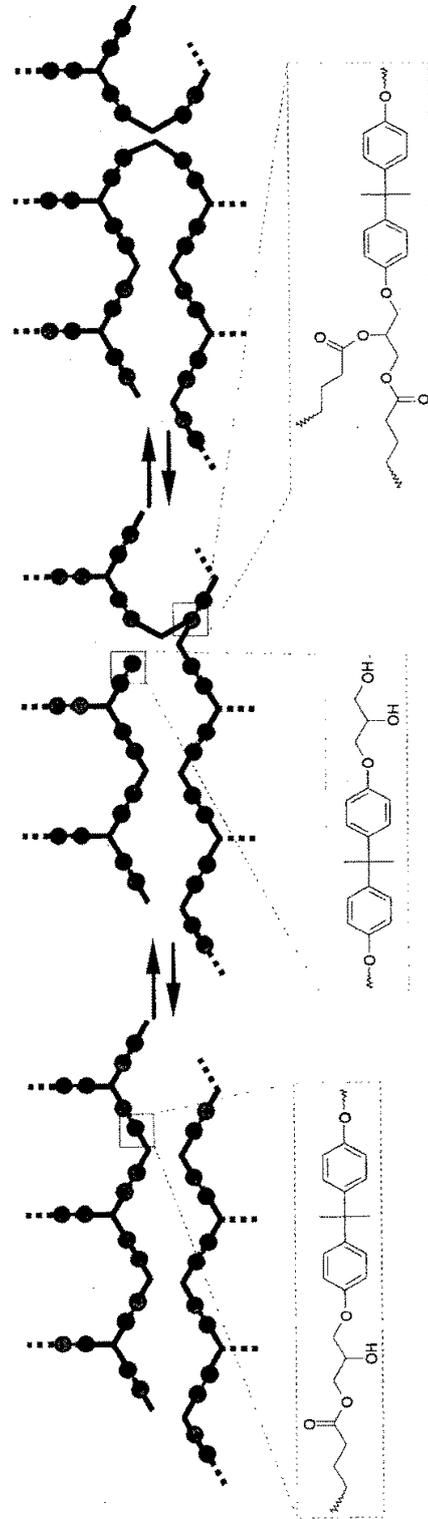


Figura 1

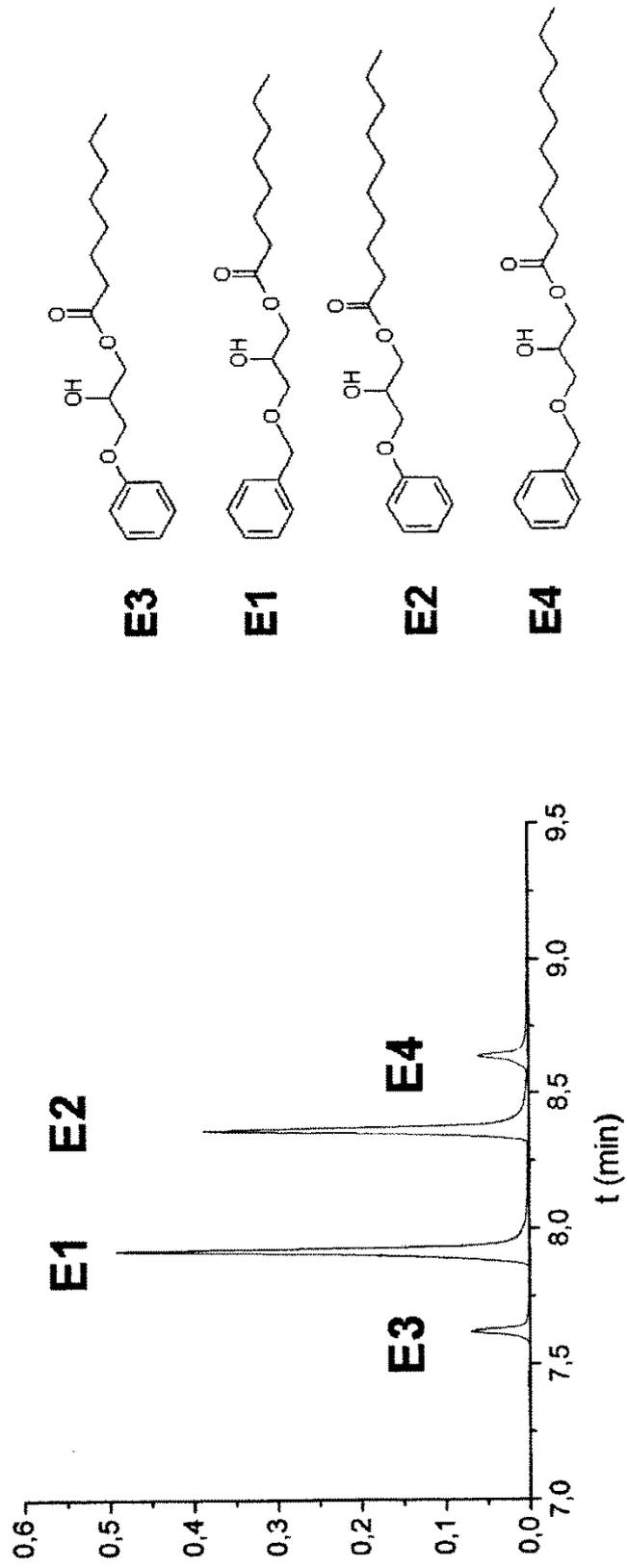


Figura 2

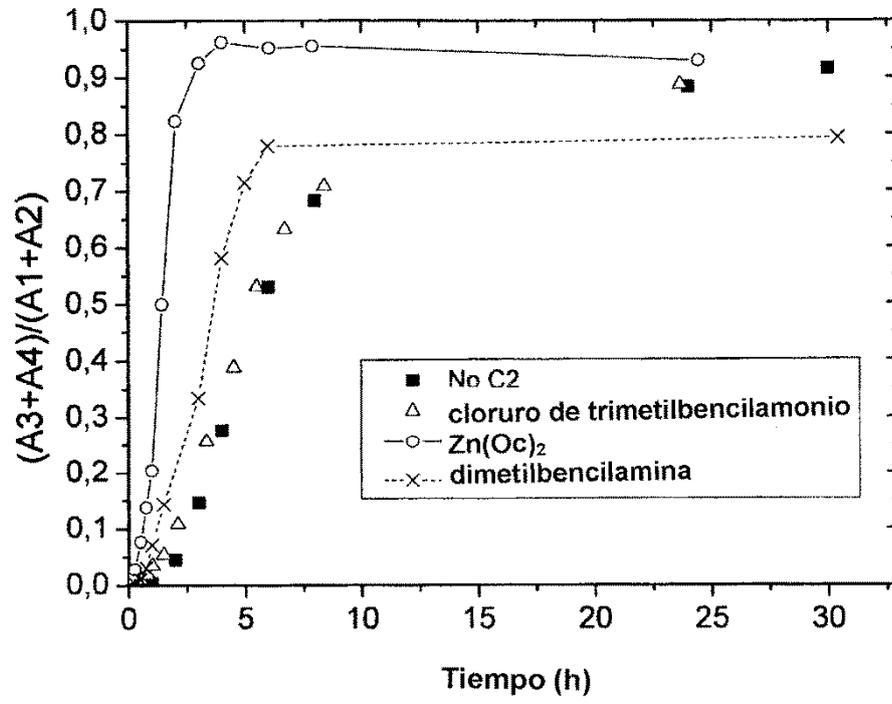


Figura 3

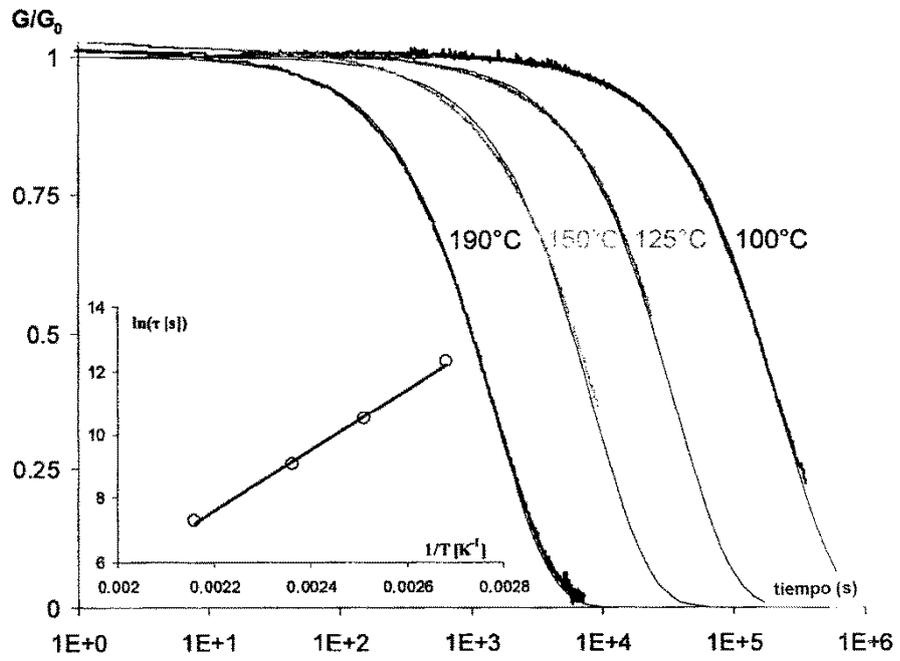


Figura 4