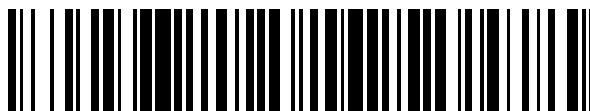


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 144**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2014** **PCT/US2014/032309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014** **WO14165423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2014** **E 14718895 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2981565**

54 Título: **Agentes de curado epoxídicos de un componente que comprenden hidroxialquilaminocicloalcanos**

30 Prioridad:

05.04.2013 US 201313857265

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

LAL, GAURI SANKAR;
VEDAGE, GAMINI ANANDA;
BOYCE, STEPHEN MICHAEL;
SHAH, DILIPKUMAR NANDLAL y
ABDOURAZAK, ATTEYE HOUSSEIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 652 144 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

Agentes de curado epoxídicos de un componente que comprenden hidroxialquilaminocicloalcanos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**Antecedentes de la invención**

5 Durante décadas se han conocido composiciones que comprenden una resina epoxídica y un agente de curado. Muchos agentes de curado son reactivos con la resina epoxídica a temperatura ambiente y, por lo tanto, se requiere que se mezclen con una resina epoxídica inmediatamente previamente a su uso. Estas composiciones se conocen como sistemas epoxídicos de dos componentes (2K). Otros conocidos como endurecedores latentes son estables en una mezcla con la resina epoxídica a temperatura normal y realizan el endurecimiento sólo cuando se calientan a temperatura elevada. Algunos compuestos también actúan como aceleradores del agente de curado latente, diciandiamida (DICY), y realizan el curado de las resinas epoxídicas a temperaturas elevadas. Estos se conocen como sistemas epoxídicos de curado de un componente (1K). En algunos casos, se prefiere un sistema adhesivo con base epoxídica de un componente sobre un sistema de dos componentes porque se elimina la etapa de mezclado, el tiempo requerido para aplicarlo y el enfriamiento durante el almacenamiento y el transporte asociado al sistema de dos componentes.

Los sistemas epoxídicos de curado de un componente (1K) más convencionales son suspensiones de compuestos sólidos o mezclas en una resina epoxídica que están latentes en virtud de su baja solubilidad en la matriz epoxídica. Ejemplos de esto se describen en las patentes de EE. UU. núm., 3,519,576; 3,520,905 y la patente de EE. UU. 4,866,133 en donde los agentes de curado son sólidos formados a partir de poliaminas con fenoles. Las poliaminas contienen al menos dos grupos amino siendo al menos uno una amina primaria.

En la patente de EE. UU. 4,689,390 se preparó un agente de curado latente haciendo reaccionar una diamina que soportaba una amina terciaria y un grupo amino primario o secundario con un compuesto poliepoxídico y una resina fenólica o compuestos fenólicos. Se describió una disolución de un aducto de poliamina con diglicidil éter bisfenólico A en resinas polifenólicas en la publicación de patente de EE. UU. número 2012-0077943-A1. La patente de EE. UU. 7,910,667 describe una disolución de resina polifenólica de un derivado de poliurea de una poliamina que se ha usado como agente de curado epoxídico latente.

La patente internacional WO 2008/152004 A1 describe el uso de sales de imidazolio líquidas (líquidas iónicas) para curar composiciones epoxídicas. Estos líquidos se describen como catalizadores latentes para estas composiciones epoxídicas. La patente de EE. UU. 3,839,281 describe el uso de N-hidroxietilpiperidinas y compuestos de piperazilo como aceleradores para sistemas de resinas epoxídicas curadas con DICY.

La patente japonesa JP2003 293160 describe una composición que comprende una resina epoxídica, un endurecedor de diciandiamida y un endurecedor de latencia de sal de amina terciaria. La patente de EE. UU. 4,165,412 y la patente de EE. UU. 3,862,150 se refieren a la catálisis de poliuretano y reacciones de la resina epoxídica que se efectúan con una composición de catalizador que comprende amina terciaria liberada de manera irreversible a temperatura elevada a partir de una sal de una amina terciaria y un ácido, tal como ácidos carboxílicos alfa-sustituídos. Los agentes de curado epoxídicos de un componente (1K), líquidos, y los aceleradores de DICY ofrecen ventajas sobre los agentes de curado sólidos. Los líquidos pueden proporcionar mejor mezcla que los sólidos, que es valioso en ciertas aplicaciones. Por ejemplo, en aplicaciones que implican componentes electrónicos, los agentes de curado líquidos reducen el potencial para "puntos calientes" en la resina epoxídica de curado, que puede dañar estos componentes. Como resultado, hay una necesidad en esta técnica de agentes de curado epoxídicos latentes líquidos que presenten una estabilidad al almacenamiento prolongada a temperatura normal y curen rápidamente a temperaturas mayores que aproximadamente 80 °C.

Breve resumen de la invención

La invención inmediata resuelve problemas asociados a los agentes de curado convencionales proporcionando agentes de curado epoxídicos líquidos que presentan una latencia mejorada sobre los agentes de curado líquidos convencionales al tiempo que se conservan las propiedades físicas del material curado. Por "latencia" o "latente" se quiere decir que el agente de curado y la resina epoxídica pueden combinarse y sustancialmente no se produce curado o interacción entre el agente de curado y la resina epoxídica hasta que se calienta la combinación a una temperatura elevada y, en algunos aspectos de la invención, latencia tiene el significado descrito en el ejemplo 3. Los agentes de curado líquidos inventivos pueden usarse para curar resinas epoxídicas, o en combinación con agentes de curado a base de diciandiamida (DICY) para acelerar el curado de DICY. Por "curado" o "que cura" se quiere decir que se hace reaccionar la resina epoxídica con el agente de curado para producir una composición polimérica que consiste en grupos poliéter.

En un aspecto de la invención, se ha encontrado que los agentes de curado inventivos son útiles en particular para restaurar tuberías de agua que utilizan un sistema de resina epoxídica de un componente para generar un polímero epoxídico para sellar agujeros e imperfecciones en las tuberías. Esta técnica es conocida más popularmente como curado de tuberías en sitio (CIPP, por sus siglas en inglés), como describe con más detalle Dawson, D, en

Composites World, diciembre de 2012.

Descripción detallada de la invención

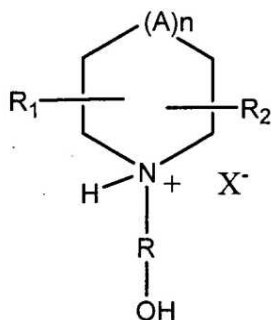
La presente invención se refiere a una composición según la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la composición se describen en las reivindicaciones 2 a 10. La invención se refiere además a una resina epoxídica curada obtenida a partir de estas composiciones inventivas y al uso de estas composiciones para curar una resina epoxídica.

La invención inmediata se refiere a sales de ácido carboxílico de algunas aminas terciarias y al uso de las sales como agentes de curado latentes líquidos o en combinación con DICY como aceleradores para proporcionar composiciones epoxídicas de un componente (a veces referido como 1K). Las sales de ácido carboxílico inventivas son de curado latente y pueden proporcionar un curado rápido o aceleración del curado cuando se calientan a temperaturas elevadas mayores que 50 °C, mayores que 80 °C, mayores que 130 °C y en algunos casos mayores que 150 °C (por ejemplo, curado a una temperatura entre 130 °C y 150 °C). Las composiciones epoxídicas que contienen el agente de curado inventivo pueden tener una delta H en J/g de 120 a 400, 200 a 400 y en algunos casos 210 a 390 (J/g) y temperatura de transición vítrea (Tg) de 90 a 130, 95 a 110 y en algunos casos 110 a 125 °C. Los artículos de resina epoxídica curados por el agente de curado inventivo pueden presentar un módulo de flexión de 96 a 3103 MPa (14 000 a 450 000 psi), 2068 a 2758 MPa (300 000 a 400 000 psi) y en algunos casos 2068 a 2206 MPa (300 000 a 320 000 psi).

Cuando se emplea el catalizador inventivo en una composición epoxídica 1K, la cantidad de catalizador puede oscilar de 2 pcr (partes por 100 partes de resina) a 10 pcr, 2 pcr a 5 pcr y en algunos casos 8 pcr a 10 pcr de la composición. Cuando se emplea el catalizador inventivo para acelerar el curado de una composición curada con DICY, la cantidad de catalizador puede oscilar de 1 pcr a 5 pcr, 2 pcr a 5 pcr y en algunos casos 1 pcr a 2 pcr de la composición.

Por "líquido" se quiere decir que los agentes de curado inventivos presentan una viscosidad de -0,15 Pa·s a 0,2 Pa·s (-150 cP a 200 cP) cuando se mide mediante un viscosímetro Brookfield. En comparación con los agentes de curado sólidos convencionales, los agentes de curado líquidos inventivos pueden combinarse más íntimamente con una resina epoxídica permitiendo de ese modo un curado latente más uniforme y profundo. Por ejemplo, una composición epoxídica que comprende los agentes de curado líquidos inventivos puede tener una viscosidad que oscila de 6 Pa·s a 20 Pa·s (6000 cP a 20 000 cP) durante un periodo de 2 días a 8 días cuando se mide a una temperatura de 25 °C.

La estructura de un agente de curado de ácido carboxílico inventivo se representa por:



En donde A es -O-CH₂, NR' R' es H, cadena de alquileo de 1-10 átomos de carbono, R es una cadena de alquileo de 1-6 átomos de carbono, preferiblemente 1-3 átomos de carbono y el grupo hidroxilo puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono, pero preferiblemente en el átomo de carbono terminal; R₁, R₂ pueden ser H o alquilo (1-20 átomos de carbono), preferiblemente alquilo inferior de 1-7 átomos de carbono, haloalquilo (1-20 átomos de carbono), arilo, hidroxilo y alquilo (1-7 átomos de carbono); X⁻ es un anión carboxilato de 1-40 átomos de carbono y n es 1.

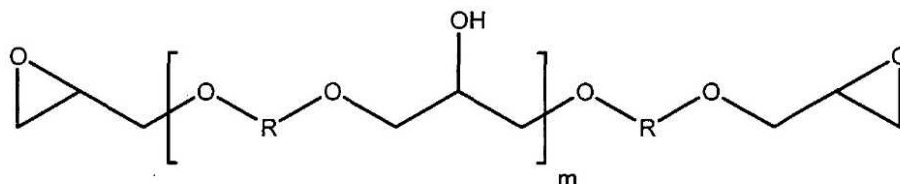
Los ejemplos de compuestos representados por la estructura comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en compuesto de N-hidroxiálquilpiperidinilo (A = CH₂, n = 1), N-hidroxiálquilmorfolinilo (A = O), N-hidroxipiperazinilo (A = NR₃⁺ X⁻) y N-hidroxipirrolidinilo (A = CH₂, n = 0). Estos compuestos pueden contener al menos uno y a lo sumo cuatro sustituyentes en los átomos de carbono del anillo. Las sales de amina terciaria de las aminas representadas con ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos también se incluyen en esta invención. Para un ácido dicarboxílico la sal se forma a partir de dos equivalentes-mol de la amina con un equivalente-mol del ácido mientras que con ácido tricarboxílico la sal se forma a partir de tres equivalentes-mol de la amina con un equivalente del ácido.

Si bien puede usarse cualquier amina terciaria adecuada para preparar la sal carboxílica inventiva, las aminas terciarias representativas comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxi-etilpiperidina, N-hidroxi-propilpiperidina, 2-metil-N-hidroxi-etilpiperidina, N-hidroxi-metilpiperidina, N-hidroxi-etilmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxi-etil)piperazina. Si bien puede usarse cualquier ácido carboxílico adecuado para preparar la sal de ácido carboxílico inventiva de una amina terciaria, los ácidos carboxílicos representativos comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: ácido acético, ácido propanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido graso de resina de leñas celulósicas (TOFA, por sus siglas en inglés) y ácido dímero.

Las sales de amina terciaria de la invención pueden formarse poniendo en contacto al menos una amina adecuada con al menos un ácido carboxílico, (por ejemplo, sales de amina terciaria de las aminas representadas con ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos). La amina terciaria (1 equivalente molar) se carga en un matraz de fondo redondo de 3 bocas provisto de agitador mecánico superior y entrada de nitrógeno y termopar. Se añade lentamente el ácido (1 equivalente molar) para mantener la temperatura a 25-30 °C al tiempo que se agita durante 60 minutos. La amina terciaria y el ácido reaccionan para formar una sal de amina terciaria que tiene un líquido amarillo pálido. Cuando se usa un ácido dicarboxílico para formar la sal inventiva, la sal se forma a partir de dos equivalentes-mol de la amina con un equivalente-mol del ácido mientras que con ácido tricarboxílico la sal se forma a partir de tres equivalentes-mol de la amina con un equivalente del ácido.

Si bien puede usarse cualquier método adecuado poniendo en contacto al menos una amina terciaria con al menos un ácido carboxílico, un método ejemplar comprende poner en contacto N-hidroxi-etilpiperidina con ácido graso de resina de leñas celulósicas. La relación molar de amina terciaria a ácido carboxílico puede oscilar de 1,0 a 1,05; 0,95 a 1,05 y en algunos casos 1,0 a 1,1.

Estos catalizadores o agentes de curado pueden usarse en una composición que comprenda una resina epoxídica. Las resinas epoxídicas adecuadas pueden comprender los glicidil éteres de fenoles polihídricos, incluyendo los glicidil éteres de fenoles dihidricos. Ejemplos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, los glicidil éteres de resorcinol, hidroquinona, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (comercialmente conocido como bisfenol A), bis-(4-hidroxifenil)-metano (comercialmente conocido como bisfenol-F y que puede contener cantidades variables de isómeros de 2-hidroxifenilo) y similares o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, los fenoles dihidricos superiores de la siguiente estructura también son útiles en la presente descripción:



en el caso de que m sea un número entero y R sea un radical hidrocarbonado divalente de un fenol dihidrico, tal como los fenoles dihidricos enumerados anteriormente. Los materiales según esta fórmula pueden prepararse por polimerización de mezclas de un fenol dihidrico y epiclorohidrina, o favoreciendo una mezcla de un diglicidil éter del fenol dihidrico y el fenol dihidrico. Si bien en cualquier molécula determinada el valor de m es un número entero, los materiales son mezclas invariablemente que pueden caracterizarse por un valor promedio de m que no sea necesariamente un número entero. Los materiales poliméricos con un valor promedio de m entre 0 y 7 pueden usarse en un aspecto de la presente descripción. En otras realizaciones, el componente epoxídico puede ser una poliglicidilamina de una o más de: 2,2'-metilenodianilina, m-xilenodianilina, hidantoína e isocianato.

El componente epoxídico puede ser un epóxido cicloalifático (alíclico). Ejemplos de epóxidos cicloalifáticos adecuados incluyen diepóxidos de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos tales como bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)oxalato, bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, diepóxidos de vinilciclohexeno; diepóxido de limoneno; bis(3,4-epoxyciclohexilmetil)pimelato; diepóxido de dicitlopentadieno y otros epóxidos cicloalifáticos adecuados. Otros diepóxidos adecuados de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos se describen, por ejemplo, en la patente internacional WO 2009/089145 A1.

Otros epóxidos cicloalifáticos incluyen carboxilato de 3,3-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano tal como carboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano; carboxilato de 3,3-epoxi-1-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-1-metilciclohexano; carboxilato de 6-metil-3,4-epoxyciclohexilmetilmetil-6-metil-3,4-epoxyciclohexano; carboxilato de 3,4-epoxi-2-metilciclohexil-metil-3,4-epoxi-3-metilciclohexano. Otros carboxilatos de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3,4-epoxyciclohexano adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. número 2,890,194. En otras realizaciones, el componente epoxídico puede incluir poliol poliglicidil éter de polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano o combinaciones de los mismos.

Las resinas epoxídicas que están comercialmente disponibles con el nombre comercial DER 383 (disponible en Dow) y EPON 826 (disponible en Hexion Specialty Chemicals) son adecuadas para esta aplicación. Se pueden incluir otras resinas epoxídicas, pero no se limitan a, resinas epoxídicas bifuncionales, tales como, diglicidil éter de bisfenol-A y diglicidil éter de bisfenol-F. La resina epoxídica multifuncional, como se utiliza en la presente memoria, describe compuestos que contienen dos o más grupos 1,2-epoxi por molécula. Los epoxicompuestos de este tipo son conocidos para los expertos en la materia y se describen en Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", en C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988). La cantidad de resina epoxídica oscilará típicamente de 80 % a 99 %, 95 % a 99 % y en algunos casos 95 % a 99 % de la composición.

Dependiendo de la aplicación de uso final, puede ser beneficioso reducir la viscosidad de las composiciones de la presente invención modificando el componente epoxídico. Por ejemplo, la viscosidad puede reducirse para permitir un aumento en el nivel de pigmento en una formulación o composición al tiempo que aún se permite una aplicación fácil o para permitir el uso de una resina epoxídica de mayor peso molecular. Así, está dentro del alcance de la presente invención para el componente epoxídico, que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional, para comprender además un epóxido monofuncional. Ejemplos de monoepóxidos incluyen, pero no se limitan a, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y los glicidil éteres de fenol, cresoles, terc-butilfenol, otros alquilfenoles, butanol, 2-etilhexanol, alcoholes C₄ a C₁₄ y similares. La cantidad de epóxido monofuncional puede oscilar de 10 % a 1 %, 10 % a 5 % y en algunos casos 5 % a 1 % de la composición.

Otros aditivos que pueden emplearse en las composiciones y formulaciones de esta invención incluyen, pero no se limitan a, aceleradores, cargas, fibras tales como fibras de vidrio o carbono, pigmentos, agentes de dispersión de pigmento, modificadores de la reología, tixótrópos, agentes auxiliares de flujo o de igualación, antiespumantes o cualquier combinación de los mismos. Se entiende que otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica pueden estar incluidos en las composiciones o formulaciones y están dentro del alcance de la presente invención. La cantidad de dichos aditivos puede comprender 10 % en peso a 60 % en peso, 20 % en peso a 40 % en peso y en algunos casos 10 % en peso a 20 % en peso de la composición.

Si bien pueden usarse las sales inventivas con estireno y compuestos que contienen estireno, en un aspecto de la invención, el agente de curado inventivo está sustancialmente exento de estireno y compuestos que contienen estireno. Por "sustancialmente exento" se quiere decir que el agente de curado inventivo y las composiciones que comprenden los agentes de curado inventivos contienen menos de 0,05 % en peso, menos de 0,1 % en peso y en algunos casos 0 % en peso de estireno y compuestos que contienen estireno.

En un aspecto de la invención, el agente de curado inventivo, así como la composición de resina epoxídica están sustancialmente exentos de anhídridos. Por "sustancialmente exento de anhídridos" se quiere decir que el agente de curado inventivo y las composiciones que comprenden los agentes de curado inventivos contienen menos de 0,05 % en peso, menos de 0,1 % en peso y en algunos casos 0 % en peso de anhídridos.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende 75 % en peso a 99 % en peso de al menos una de las resinas epoxídicas descritas previamente y 25 % en peso a 1 % en peso de las sales de amina inventivas. En otro aspecto la invención se refiere a una composición que comprende 90 % en peso a 95 % en peso de al menos una de las resinas epoxídicas descritas previamente, 10 % en peso a 2 % en peso de las sales de amina inventivas y 8 % en peso a 3 % en peso de DICY.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar algunos aspectos de la invención. Las tablas 1 a 3 resumen los datos generados por los ejemplos.

La tabla 1 a continuación compara el comportamiento térmico de una mezcla de las sales de amina inventivas y una resina epoxídica. En particular, la tabla 1 ilustra que:

(a) las sales de amina inventivas pueden actuar como aceleradores activos para DICY y, si se desea, como los únicos agentes de curado en sistemas epoxídicos y,

(b) el ácido carboxílico usado para preparar las sales de amina de esta invención es inactivo como agente de curado epoxídico como se indica por el insignificante calor de reacción cuando se pone en contacto el sistema epoxídico.

La tabla 2 a continuación compara la latencia de las sales de amina inventivas con aminas terciarias. En particular, la tabla 2 ilustra que:

(a) las sales de amina inventivas muestran mayor latencia que los líquidos iónicos a base de imidazol descritos previamente (patente internacional WO 2008/152004 A1);

(b) las sales de amina inventivas muestran mayor latencia que la amina terciaria precursora N-hidroxietilpiperidina y N-hidroxietilpirrolidina que se usaron en la preparación de las sales de amina (por ejemplo, respectivamente 3-8 d frente a <1 día como aceleradores de DICY y respectivamente (por ejemplo, 2 d frente a <1 d como únicos agentes de curado);

(c) las sales de amina inventivas muestran al menos una latencia dos veces mayor en comparación con las correspondientes sales de otras aminas terciarias que no soportan un grupo hidroxilo en la cadena alquímica unida al átomo de nitrógeno. Por ejemplo, compárense N-hidroxietilpiperidina, N-hidroxietilmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina con 1-etilpiperidina (por ejemplo, presentando respectivamente 3-8 días frente a 2 d como aceleradores de DICY) y N-hidroxietilpiperidina, N-hidroxietilpirrolidina con 1-etilpiperidina (por ejemplo, respectivamente 2 d frente a 1 d como único agente de curado) y,

(d) la estructura de amina cicloalifática en el caso de que la amina sea sustituida por un grupo hidroxialquilo (como se muestra en la estructura anterior de la sal de amina inventiva) es útil para impartir una mayor latencia. Otras aminas de cadena lineal que soportan un grupo hidroxialquilo muestran una latencia menor (por ejemplo, respectivamente 3-8 d frente a 2 d como aceleradores de DICY y 2 d frente a 1 d como únicos agentes de curado).

La tabla 3 muestra los resultados de estructura de viscosidad de curado exotérmico y resistencia a la flexión de un producto epoxídico curado que se obtuvo usando un agente de curado de esta invención con resina epoxídica. Estos resultados muestran que el agente de curado de esta invención puede usarse en recuperación de tuberías usando la técnica de curado en sitio de tuberías (CIPP), entre otras aplicaciones. La relativamente larga latencia ofrecida por las formulaciones o las composiciones epoxídicas de la presente invención puede reducir, si no eliminar, la gelificación prematura durante el transporte de tales composiciones. Además, los datos isotérmicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) muestran a continuación que las composiciones se curan a un mínimo de 85 % cuando se exponen a 80 °C durante 2 horas. Las formulaciones epoxídicas curadas así obtenidas satisfacen los requerimientos mínimos para la resistencia a la flexión. Las formulaciones estudiadas permitirían que los usuarios de CIPP utilizaran sistemas con base epoxídica para impregnar fieltros en sus lugares de fabricación y transportar el fieltro a los sitios de trabajo para inserción inversa en una tubería existente.

Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimiento general para la preparación de sales de aminas

Se cargó la amina terciaria (1 mol) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas provisto de agitador mecánico superior y entrada de nitrógeno y termopar. Se añadió lentamente el ácido (1 mol) para mantener la temperatura a 25-30 °C mientras se agitaba durante 60 minutos. La amina terciaria y el ácido reaccionaron para formar una sal de amina terciaria, teniendo la disolución de sal un aspecto amarillo claro. A la terminación se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se usó en estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y latencia.

Ejemplo 2: DSC de agentes de curado con resina epoxídica.

(a) DSC como acelerador de DICY

Se mezclaron íntimamente muestras de las disoluciones de amina con dicianidamida (DICY) y diglicidil éter de bisfenol A (relación en masa 2:6:100) y se analizaron por DSC (TA Instruments QA20) usando un programa instalado en el DSC que empieza a 25 °C y se calienta a 10 °C/minuto hasta 300 °C, se enfría y se barre una segunda vez a 250 °C. El primer barrido proporciona datos de curado incluyendo temperatura de comienzo, exoterma máxima y calor de reacción, mientras el segundo barrido confirma la temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en la tabla 1a a continuación:

Tabla 1a: DSC de agentes de curado como aceleradores de DICY

Agente de curado/DICY (2/6 pcr)	Temperatura de comienzo (°C)	de ΔH (J/g)	T_g
DICY	194	301,7	No observada
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpiperidina	130	292,5	98
Sal de ácido graso de resina de lejías celulósicas (TOFA) de N-hidroxietilpiperidina	133	212,7	106
Sal de ácido acético de N-hidroxietilmorfolina	148	131,8	100
Sal de TOFA de N-hidroxietilmorfolina	162	127,2	108
Sal de ácido acético de 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina	119	385	100
Sal de TOFA de 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina	152	140,7	No observada
Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (líquido iónico de imidazol)	128	456	121

Sal de ácido acético de 1-etilpiperidina	121	351,2	104
Sal de TOFA de 1-etilpiperidina	120	257,6	109
N-Hidroxietilpiperidina	118	318,6	119
1-(2-Hidroxietil)pirrolidina	101	386,1	120
N, N-dimetilciclohexano	95	394,8	120
Ácido graso de resina de lejías celulósicas	192	336,8	No observada
Dimetiletanolamina	89	412,3	116
Sal de ácido graso de resina de lejías celulósicas de N, N-dimetilciclohexano	121	288,9	119
Sal de ácido graso de resina de lejías celulósicas de dimetiletanolamina	125	283,1	117

(b) Curado único

5 Se mezclaron íntimamente muestras de las disoluciones de sal de amina con diglicil éter de bisfenol A (respectivamente, relación en masa 10:100 o 5:100). Se analizó una muestra de esta mezcla por DSC (TA Instruments QA20) usando un programa que empieza a 25 °C y se calienta a 10 °C/minuto hasta 300 °C, se enfría y se barre una segunda vez a 250 °C. El primer barrido proporciona datos de curado incluyendo temperatura de comienzo, exoterma máxima y calor de reacción, mientras el segundo barrido confirma la temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en la tabla 1b a continuación:

Tabla 1b: DSC de agentes de curado (único curado)

Agente de curado	Temperatura de comienzo (°C)	de ΔH (J/g)	T _g
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpiperidina (10 pcr)	117	130,2	No observada
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpirrolidina (5 pcr)	122	136,8	67
acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (5 pcr)	98	472,7	No observada
acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (10 pcr) (líquido iónico de imidazol)	88	439,5	No observada
Sal de ácido acético de 1-etilpiperidina (5 pcr)	122	164	46
Sal de TOFA de N, N-dimetilciclohexilamina	111	66,4	No observada
Sal de TOFA de dimetiletanolamina	110	79,2	No observada
N-hidroxietilpiperidina	104	57,25	100
N, N-dimetilciclohexano	84	91,31	No observada
Dimetiletanolamina	81	337,2	80
Ácido graso de resina de lejías celulósicas	No reacción	No reacción	Ninguna

Ejemplo 3: Latencia de curativos de amina

15 La latencia (para los fines de este ejemplo 3 se define como el tiempo para doblar la viscosidad inicial a 25 °C) de curativos se controló mediante un viscosímetro de cono-placa de Brookfield (modelo HADV II + CP) con un husillo # 52 a 25 °C usando una muestra de 0,5 ml. También se determinó la autoestabilidad por observación visual para determinar el tiempo de gelificación. Los resultados se muestran en la tabla 2a a continuación:

(a) Aceleradores de DICY

Amina / DICY / diglicidil éter de bisfenol A (respectivamente, relación en masa 2/6/100)

Tabla 2a: Latencia de agentes de curado

Agente de curado/DICY(2/6 pcr)	Latencia d- día h- hora
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpiperidina	3 d
Sal de ácido graso de resina de lejías celulósicas (TOFA) de N-hidroxietilpiperidina	3 d
Sal de TOFA de N-hidroxietilmorfolina	6 d
Sal de TOFA de 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina	8 d
Sal de TOFA de 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina	8 d
Sal de TOFA de 1-etilpiperidina	2 d
Sal de TOFA de N, N-dimetilciclohexilamina	2 d
Sal de TOFA de dimetiletanolamina	2 d
Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (10 pcr) (líquido iónico de imidazol)	2 d
Sal de ácido acético de N-etilpiperidina	1 d
N-Hidroxietilpiperidina	<24 h
N, N-dimetilciclohexano	<24 h
Dimetiletanolamina	<14 h

(b) Curado único (amina / diglicidil éter de bisfenol A)

5 Tabla 2b: Latencia de agentes de curado (curado único)

Agente de curado	Latencia d - día h - hora min. - minuto
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpiperidina (10 pcr)	2 d
Sal de ácido acético de N-hidroxietilpirrolidina (5 pcr)	2 d
Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (5 pcr) (líquido iónico de imidazol)	6 h
Sal de ácido acético de 1-etilpiperidina (5 pcr)	1 d
Sal de TOFA de N, N-dimetilciclohexano (5 pcr)	1 d
Sal de TOFA de dimetiletanolamina (5 pcr)	1 d
N-hidroxietilpiperidina (5 pcr)	<24 h
N, N-dimetilciclohexano (5 pcr)	<20 h

Dimetiletanolamina (5 pcr)	20 min.
1-(2-hidroxietil)pirrolidina (5 pcr)	<20 h

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la aplicabilidad de NHEP:Dímero (N-hidroxietilpiperidina : sal de ácido dímero) y NHEP:TOFA (N-hidroxietilpiperidina : sal de ácido graso de resina de lejías celulósicas) para uso en curado de tuberías en sitio (CIPP). Para esto, se usaron 15 partes de los dos agentes de curado anteriores como únicos curativos con 100 partes de resina epoxídica líquida. Las formulaciones mezcladas se caracterizaron por (1) aumento de la viscosidad como una función del tiempo a 25 °C para alcanzar 10 Pa·s (10 000 cP) según el ejemplo 3; (2) curado isotérmico por DSC según el ejemplo 2 y (3) módulo de flexión según ASTM C881 después de curado térmico suave a una temperatura de 80 °C en un horno de temperatura controlada durante 2 h. Los datos se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Perfil de DSC, latencia y resistencia a la flexión de NHEP/ácido dímero y NHEP/TOFA curada con resina epoxídica

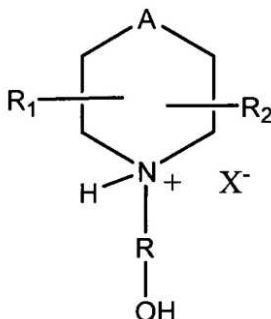
Resina epoxídica líquida Epon 828	100	100
NHEP/Dímero 2:1 mol	15	
NHEP/TOFA		15
Viscosidad de mezcla @ 25°C después de dos minutos	3688	5500
Tiempo para alcanzar 10 Pa·s (10 000 cP) @ 25 °C (min.)	2453	2728
Perfil de DSC inicial		
Temp., comienzo °C	109	112,14
Temp., máx. °C	125	136,6
Calor de RXn., °C	59	120,7
Curado isotérmico		
DSC después de 2 h curado a 80°C		
Calor de RXn	8,9	10,64
% curado	85%	92%
Después de dos horas curado a 80 °C		
Módulo de flexión [MPa (psi)]	96 (14 000)	3040 (441 000)

Las dos formulaciones de este ejemplo 4 ofrecen una viscosidad de mezcla aceptable para aplicación de CIPP (por ejemplo, una viscosidad que oscila de aproximadamente 3,7 Pa·s (3688 cP) a aproximadamente 5,5 Pa·s (5500 cP) a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 28 °C) y tiempo relativamente largo (por ejemplo, 2453 a 2728 minutos) para alcanzar una viscosidad de 10 Pa·s (10 000 cP), que ilustra de ese modo una excelente latencia a 25 °C. los datos de DSC muestran que NHEP/TOFA lograron el 92 % de curado después de 2 horas de curado a 80 °C. La misma formulación ofrece un módulo de flexión deseable.

En las siguientes cláusulas se describen realizaciones preferidas de la invención:

1. Una composición que comprende al menos una sal de amina terciaria y al menos una resina epoxídica y opcionalmente al menos una DICY.

2. La composición de la cláusula 1, en donde la sal de amina terciaria se representa por la estructura de estructura 1:



Estructura 1

en donde A es CH₂, O, NH o NR; R es una cadena de alquileo de 1-6 átomos de carbono; X⁻ es un anión carboxilato de 1-40 átomos de carbono.

3. La composición de la cláusula 2, en donde la sal de amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxiálquilpiperidinilo, N-hidroxiálquilmorfolinilo, N-hidroxipiperazinilo, 1-hidroxietilpiperazinilo y combinaciones de los mismos.

4. La composición de la cláusula 1, en donde la sal terciaria comprende el producto de contacto de al menos un ácido carboxílico y al menos una amina terciaria.

5. La composición de la cláusula 4, en donde la amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxietilpiperidina, N-hidroxipropilpiperidina, 2-metil-N-hidroxietilpiperidina, N-hidroximetilpiperidina, N-hidroxietilmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina, 1,4-dimetilpiperazina, N-ciclohexil-N, N-dimetilamina, N-ciclohexil-N, N-dietilamina, N-ciclohexil-N-etil-N-metilamina, N, N-dimetil-N-(2-metilciclohexil)amina, N, N-diciclohexil-N-metilamina, N-hidroxietil-N-ciclohexil-N-metilamina, N-ciclohexil-N, N-dipropilamina, N-ciclohexil-N, N-dioctilamina y combinaciones de los mismos.

6. La composición de la cláusula 4, en donde el ácido carboxílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: ácido acético, ácido propanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido graso de resina de lejías celulósicas (TOFA), ácido dímero y mezclas de los mismos.

7. La composición de la cláusula 1, en donde la sal de amina terciaria comprende N-hidroxiálquilpiperidinilo.

8. La composición de la cláusula 4, en donde la amina terciaria comprende N-hidroxietilpiperidina.

9. La composición de la cláusula 6, en donde el ácido carboxílico comprende ácido graso de resina de lejías celulósicas.

10. La composición de la cláusula 4, en donde la amina terciaria comprende N-ciclohexil-N, N-dimetilamina.

11. La composición de la cláusula 4, en donde el ácido carboxílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo de acético y TOFA.

12. La composición de la cláusula 11, en donde la amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxietilpiperidina, N-hidroxietilmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina, 1-etilpiperidina, N, N-dimetilciclohexano y dimetiletanolamina.

13. La composición de la cláusula 4, en donde la amina terciaria comprende N-hidroxietilpiperidina y el ácido comprende TOFA.

14. Una composición que comprende al menos una sal de amina terciaria, al menos una resina epoxídica y al menos una DICY, en donde la sal terciaria comprende el producto de contacto de al menos un ácido carboxílico y al menos una amina terciaria.

15. La composición de la cláusula 14, en donde el ácido carboxílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo de acético y TOFA.

16. La composición de la cláusula 14, en donde la amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del

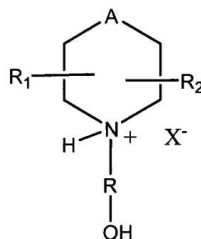
grupo que consiste en: N-hidroxietilpiperidina, N-hidroxietilmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxietil)piperazina, 1-etilpiperidina, N, N-dimetilciclohexano y dimetiletanolamina.

17. Una resina epoxídica curada obtenida de la composición de la cláusula 1.

18. Una resina epoxídica curada obtenida de la composición de la cláusula 14.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos una sal de amina terciaria y al menos una resina epoxídica y opcionalmente al menos una DICY, en donde la sal de amina terciaria se representa por la estructura de estructura 1:



Estructura 1

en donde A es CH₂, O, NH o NR; R es una cadena de alquileo de 1-6 átomos de carbono; R₁, R₂ pueden ser H o alquilo con 1-20 átomos de carbono, haloalquilo con 1-20 átomos de carbono, arilo, hidroxilo; X⁻ es un anión carboxilato de 1-40 átomos de carbono.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la sal de amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxiálquilpiperidinilo, N-hidroxiálquilmorfolinilo, N-hidroxipiperazinilo, 1-hidroxietilpiperazinilo y combinaciones de los mismos.
3. La composición de la reivindicación 2, en donde la sal de amina terciaria comprende N-hidroxiálquilpiperidinilo.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la sal terciaria comprende el producto de contacto de al menos un ácido carboxílico y al menos una amina terciaria.
5. La composición de la reivindicación 4, en donde la amina terciaria comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: N-hidroxiethylpiperidina, N-hidroxiethylpiperidina, 2-metil-N-hidroxiethylpiperidina, N-hidroxiethylpiperidina, N-hidroxiethylmorfolina, 1,4-bis(2-hidroxiethyl)piperazina, 1,4-dimetilpiperazina, N-ciclohexil-N, N-dimetilamina, N-ciclohexil-N, N-dietilamina, N-ciclohexil-N-etil-N-metilamina, N, N-dimetil-N-(2-metilciclohexil)amina, N, N-diciclohexil-N-metilamina, N-hidroxiethyl-N-ciclohexil-N-metilamina, N-ciclohexil-N, N-dipropilamina, N-ciclohexil-N, N-diethylamina y combinaciones de los mismos.
6. La composición de las reivindicaciones 4 o 5, en donde el ácido carboxílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: ácido acético, ácido propanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido graso de resina de leñas celulósicas (TOFA), ácido dímero y mezclas de los mismos.
7. La composición de las reivindicaciones 5 o 6, en donde la amina terciaria comprende N-hidroxiethylpiperidina.
8. La composición de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el ácido carboxílico comprende ácido graso de resina de leñas celulósicas.
9. La composición de las reivindicaciones 5, 6 u 8, en donde la amina terciaria comprende N-ciclohexil-N, N-dimetilamina.
10. La composición de la reivindicación 6, en donde el ácido carboxílico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo de ácido acético y TOFA.
11. Una resina epoxídica curada obtenida de la composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
12. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes para curar una resina epoxídica.