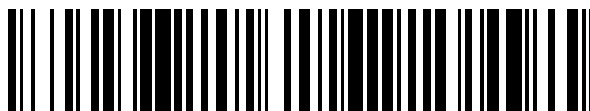


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 268**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50	(2006.01)
C08G 59/44	(2006.01)
C08K 5/05	(2006.01)
C08K 5/07	(2006.01)
C08K 5/20	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)
C09J 11/06	(2006.01)
C09J 163/00	(2006.01)
C08K 5/13	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2009 PCT/EP2009/063157**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042062**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09744107 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2486078**

54 Título: **Un agente de curado latente y composiciones epoxi que contienen el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.04.2018

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
HORIKIRI, MASASHI;
SUDO, ATSUSHI y
ENDO, TAKESHI

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 268 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

Un agente de curado latente y composiciones epoxi que contienen el mismo

5 La presente invención está dirigida a un agente de curado latente, y composiciones curables que contienen dicho agente de curado latente y al menos un poliepóxido, un método para la preparación de dicho agente de curado y el uso de la composición curable que comprende dicho agente de curado latente y un poliepóxido.

10 Se describen en la técnica Numerosas composiciones y procesos para fabricar y usar una amplia variedad de composiciones y aditivos basados en epoxi en un esfuerzo por mejorar las propiedades de curado, vida útil y/o fuerza adhesiva y otras propiedades clave de adhesivos útiles para adherir, rellenar y fabricar estructuras compuestas.

15 Los sistemas de curado de epoxi-amina son una de las formulaciones más ampliamente aplicadas para adhesivos, selladores y recubrimientos. La reacción de curado, que comprende una reacción de adición entre los grupos amina y epóxido, usualmente se produce de forma espontánea a temperatura ambiente. Para evitar la reacción epoxi-amina, la resina epoxi y el endurecedor de amina deben mezclarse inmediatamente antes de la aplicación de la composición curable. Sin embargo, la reacción de curado de un sistema de este tipo no comienza antes de la mezcla, el proceso de mezcla inmediatamente estimula la viscosidad para aumentar, impidiendo así una fácil mezcla y aplicación. Con el fin de mejorar las propiedades de manipulación de estas composiciones epoxi, es deseable proporcionar propiedades latentes a los sistemas de curado de epoxi-amina, de modo que el curado se produzca solo a temperaturas elevadas.

25 Los sistemas de un componente (frecuentemente denominados también "un sistema de paquete") son muy deseables porque permiten a los fabricantes y consumidores de composiciones epoxi evitar medios de empaque más complejos y evitar el paso de mezclado adicional necesario antes de que una resina epoxi empacada por separado y curativa pueda convertirse en un material curado, y evitar la probabilidad de que el consumidor final agregue una cantidad incorrecta de agente de curado a la resina.

30 Uno de los curativos latentes más antiguos es Diciandiamida. A menudo se considera que es el "caballo de batalla" de todos los agentes de curado epoxi de un componente (1K) debido a su facilidad de uso, excelentes propiedades de rendimiento, larga estabilidad de almacenamiento y baja toxicidad. La Diciandiamida se suministra en forma de polvo cristalino blanco, que es escasamente soluble en resinas epoxi líquidas. Si bien las propiedades de rendimiento de Diciandiamida en los adhesivos epoxi son muy demandadas, a veces su temperatura de activación es demasiado alta para la eficacia deseada en el rendimiento de aplicación y curado.

35 Para mejorar las propiedades latentes de los endurecedores de amina, generalmente se escogen entre los que son sólidos a temperatura ambiente para poder coexistir con compuestos epoxi en un sistema de empaque único durante un período de tiempo razonable. Las reacciones de curado de tales composiciones comienzan a una temperatura elevada que provoca la fusión de los endurecedores para permitir la reacción de curado con los epóxidos. Sin embargo, las opciones de tales compuestos de amina latente son limitadas.

45 Los documentos US 3488742 y US 3639657 divulgan los productos de reacción de proporciones aproximadamente equimoleculares de un anhídrido de ácido, tal como anhídrido ftálico, y una poliamina, tal como dietilentriamina. Se informa que son aceleradores latentes efectivos para la diciandiamida en el curado de sistemas de resina epoxi. Se dice que la combinación de diciandiamida con dicho producto de reacción del anhídrido de ácido y poliamina proporciona sistemas que, cuando se combinan con resinas epoxi, serán estables durante largos períodos cuando se almacenan a temperatura ambiente mientras proporcionan productos endurecidos de propiedades satisfactorias o buenas en curado durante períodos relativamente cortos a temperaturas elevadas, del orden de 100 a 150 °C.

50 De acuerdo con EP 440583, productos de reacción de anhídrido polialilnádico y diversas poliaminas, tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, imino-bis(propilamina) y metil-imino-bis(propilamina), son endurecedores latentes para su uso en resinas epoxi que tienen más de un grupo 1,2-epoxi por molécula. Se dice que las mezclas de estos productos y resinas epoxi son estables a temperatura ambiente durante períodos prolongados, aunque se curan rápidamente a temperaturas elevadas para producir productos con altas temperaturas de transición vítrea.

55 Del documento US3261882 se conocen adhesivos, que están hechos de poliisofalamidas y jarabes de resinas epoxi termoestables. De acuerdo con esta referencia, las poliisofalamidas pueden fabricarse, entre otras, a partir de diaminas C₂ a C₁₆, tales como etilendiamina, propilendiamina o hexametildiamina y ácido isoftálico.

60 Los productos de reacción de un microgel que contiene ácido carboxílico, especialmente un copolímero entrecruzado, y una base que contiene nitrógeno se describen en EP816393. Dichos microgeles pueden prepararse por reacción de un ácido carboxílico con una base que contiene N a 0-200 °C, en donde el número de grupos de ácido carboxílico es al menos igual al número de átomos de N básicos. También se divulgan composiciones de resina epoxi que contienen el producto de reacción como un endurecedor. De acuerdo con esta referencia, se

5 prefiere que el producto de reacción sea un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un agente de entrecruzamiento multifuncional y opcionalmente también un monómero de vinilo sin grupo COOH. Como ácidos insaturados adecuados se mencionan el ácido (met)acrílico, el 2-carboxietil(met)acrilato, el (2-(met)acriloil) éster de ácido ftálico, el ácido maleico o el ácido fumárico, (o sus mono-metil- o -etil- ésteres), ácido itacónico, ácido cinámico, ácido crotonico, ácido 4-vinilciclohexanocarboxílico, ácido 4-vinilfenilacético o ácido 4-vinilbenzoico. El entrecruzante es especialmente di (met)acrilato de etileno o propilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de polietileno o polipropilenglicol, tri (met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, bisfenol-A diglicidiléter di (met)acrilato, alil éster de ácido (met)acrílico, divinilciclohexano o divinilbenceno. El monómero de vinilo no carboxílico es Me-, Et- o Bu- (met)acrilato, 2-hidroxiethyl (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato o estireno. Como base de nitrógeno adecuada se divulgan una amina, poliamina o imidazol.

10 Por lo tanto, en la técnica, una variedad de endurecedores de amina se modifica con otros compuestos para reducir la actividad de grupos amino y/o convertirlos en un estado sólido a temperatura ambiente.

15 Todavía existe una necesidad de endurecedores de aminas con desactivación efectiva de grupos amino primarios hacia epóxidos para dar como resultado una mejora de la latencia de la composición curable. Además, es deseable una mejora de la adhesión a las superficies metálicas, así como una reducción del calor requerido para curar la composición. Además, sería ventajosa una aceleración de la reacción de curado de un sistema de curado de epoxi-imidazol a una temperatura elevada.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de curado latente obtenido mediante la reacción de un compuesto de cumarina de fórmula general (1)



25 con una amina de fórmula general (2)



30 En la fórmula (1) X y Y pueden ser independientemente H, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo aromático, un grupo heteroaromático o un grupo acetilo, y Z puede ser H, OH, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, grupo aromático, un grupo heteroaromático.

35 En la fórmula (2), "a" es un entero de 1 o 2, A puede ser un grupo alquileno, un grupo heteroalquileno, un grupo aromático, un grupo heteroaromático y B puede ser un grupo alquilo (si a = 1), un grupo alquileno (si a = 2), un grupo heteroalquilo (si a = 1), un grupo heteroalquileno (si a = 2), un grupo aromático, un grupo heteroaromático, un grupo hidroxilo (si a = 1), un grupo secundario grupo amino (si a = 2), O o S (si a = 2), por lo cual B tiene la valencia "a" (lo que significa que B forma una serie de enlaces "a" con A),

40 o donde B solo o donde A y B forman juntos un sistema de anillo seleccionado de un sistema de anillo alifático, un sistema de anillo heteroalifático o un sistema de anillo aromático. A y B pueden estar independientemente completamente saturados (es decir, no contienen enlaces dobles o triples), parcialmente insaturados (es decir, contienen uno o más enlaces dobles o triples), o contienen o forman sistemas de anillos aromáticos.

45 Por ejemplo, A en la fórmula 2 puede ser un grupo $-(CH_2)_x$ con, por ejemplo, x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 o más. En este caso, si "a" = 1, B puede ser un grupo metilo (para que la amina sea una monoalquilamina), un grupo hidroxilo (para que la amina sea una monoalcanolamina), o "a" = 2 y B es un grupo metileno, de manera que se forma una alquilendiamina lineal, o A y B juntos forman un sistema de anillo. Si "a" = 2 y B es -O- o -S-, la amina es un di(aminoalquil)éter o -tioéter. Alternativamente, A y B pueden seleccionarse de manera que formen juntas una cadena de poli(oxialquileno), de modo que la amina sea una poli(oxialquilen)diamina, por ejemplo del tipo conocido como "Jeffamine™". Además, A y B pueden seleccionarse de forma que se formen las aminas explícitamente nombradas a continuación.

55 Una realización adicional de la presente invención es una composición curable que contiene al menos un agente de curado latente como se identificó anteriormente y un poliepóxido que tiene al menos 2 grupos 1,2-epóxidos por molécula.

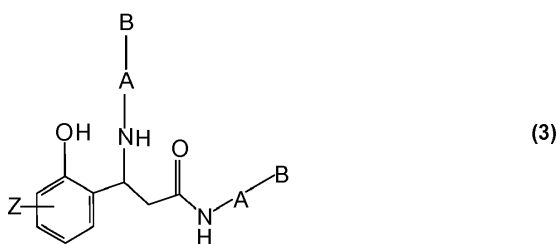
60 Todavía otro objeto de la presente invención es un método para preparar un agente de curado a partir de un compuesto de cumarina de fórmula (1) y una amina de fórmula (2) que comprende las etapas de

- (a) mezclar al menos una de las mono- o diaminas con la cumarina, opcionalmente en presencia de un disolvente polar,
 (b) calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre la temperatura ambiente (20 °C) y 70 °C hasta que la monoamina o la diamina hayan reaccionado completamente con la cumarina,
 (c) precipitar la mezcla de reacción en un no disolvente para el producto de reacción de cumarina amina,
 (d) filtrar el precipitado de la fase líquida, y
 (e) secar el producto de reacción de cumarina amina.

Ejemplos de compuestos de cumarina adecuados de fórmula (1) son 7,8-dihidroxi-1-benzopiran-2-ona (también conocida como dafnetina), 6,7-dihidroxi-1-benzopiran-2-ona (también conocida como esculetina), 7-hidroxi-1-benzopiran-2-ona (también conocida como umbeliferona), 4-metil-7,8-dihidroxi-1-benzopiran-2-ona (también conocida como 4-metildafnetina) y especialmente la 1- benzopiran-2-one básica (cumarina).

La amina de fórmula (2) se puede seleccionar preferiblemente de monoaminas como se ejemplifica por un grupo que consiste en butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, aminometilciclohexano, N-aminoetil-piperidina, 1-amino- 3,5,5-trimetilciclohexano, bencilamina, aminofenol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol, o poliaminas, particularmente diaminas como se ejemplifica en el grupo que consiste en tetrametilendiamina, hexametilendiamina (HMDA), 2-metilpentametilendiamina, nonametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilén-diamina, 2,4,4-trimetilhexametilén-diamina, 5-metil-nonametilendiamina, 1,3-bis(aminometil) ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, bis(4-aminociclohexil) metano, bis(3-metil-4-aminociclohexilo) metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)-propano, polioxitetrametilendiamina, trietilenglicoldiamina, polioxietilendiaminas, polioxietilentriaminas, polioxipropilendiaminas (también conocidas con el nombre comercial "Jeffamine™" de Huntsman), m-xililendiamina (m-XDA), p-xililendiamina (p-XDA), 1,4-bis(aminopropil)piperidina (BAPP), 1-propanamina, 3,3'-(oxi-bis(2,1-etanodioloxi))bis(dietilen-glicol diaminopropilado, también conocido con el nombre comercial "ANCAMINE™ 1922A" de Air Products), 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, di(aminometil)ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (comúnmente llamado "isoforoniamina"), ciclohexilendiamina, 4,4'-isopropilidenediciclohexildiamina, y 3,3'-dimetil-4,4'-isopropilidenediciclohexildiamina, o mezclas de las mono- y/o diaminas listadas anteriormente.

Los productos de reacción de cumarina con monoaminas se pueden obtener cuantitativamente a partir de los compuestos de monoamina precursores en una etapa, mediante la reacción de la monoamina con la cumarina seleccionada. Puede ser apropiado usar un disolvente polar tal como metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilacetamida (DMA) o tetrahidrofurano (THF). Si es necesario, se pueden usar mezclas de disolventes polares. El producto de reacción se obtiene normalmente en rendimiento cuantitativo y tiene la siguiente fórmula general (3).



En la fórmula (3), A, B y Z tienen el mismo significado que el definido anteriormente para "a" = 1.

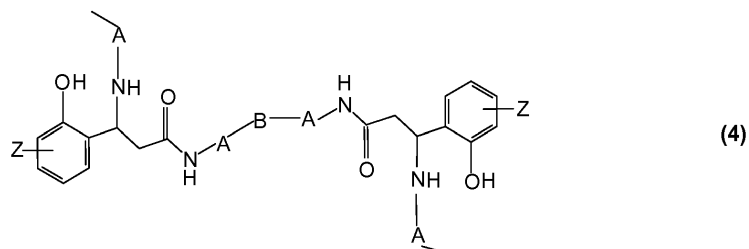
Típicamente, la monoamina primaria se hace reaccionar a una relación estequiométrica de 2 equivalentes de amina a 1 equivalente de la cumarina.

Si se desea, la tasa de reacción entre la cumarina y la amina se puede acelerar añadiendo catalizadores básicos a la mezcla de reacción. Los catalizadores básicos adecuados son aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, derivados de la morfolina, tales como bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino) etil)-(2-(4-morfolino) etil) amina, bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino) etil)-(2-(2,6-dietil-4-morfolino) etil) amina, tris(2-(4-morfolino) etil)amina, tris(2-(4-morfolino) propil)amina, guanidinas, tales como 1,1,3,3-tetrametilguanidina, diazabiciclooctano (DABCO), y especialmente compuestos heterocíclicos que tienen un enlace amidina tal como diazabiciclononeno (DBN) o diazabicicloudeneceno (DBU).

Si la amina seleccionada es una diamina primaria, reacciona a una relación estequiométrica de 1 equivalente de amina a 1 equivalente de la cumarina básicamente bajo condiciones de reacción similares a la reacción de la monoamina, incluido el uso opcional de disolventes y/o catalizadores. La separación de los productos de reacción de la mezcla de síntesis puede realizarse por precipitación en disolventes no polares que no son disolventes para el

aducto. No disolventes o disolventes pobres para el aducto son, por ejemplo, dietiléter, diclorometano, alcoholes, acetona o mezclas de los mismos.

5 En este caso, los aductos formados son composiciones oligoméricas que tienen la estructura recurrente de fórmula (4):



10 En la fórmula (4), A, B y Z tienen el mismo significado que el definido anteriormente para las fórmulas (1) y (2), respectivamente, para "a" = 2.

Típicamente, el peso molecular (M_n) de los oligómeros de fórmula (4) está en el rango entre 2000 y 20 000, preferiblemente entre 4000 y 10 000.

15 Las composiciones curables pueden formularse mezclando el agente de curado latente de acuerdo con la fórmula (3) y/o (4) con al menos un poliepóxido que tiene al menos 2 grupos 1,2-epóxido por molécula a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) o temperaturas ligeramente elevadas (por ejemplo, hasta aproximadamente 50 °C).

20 Al menos un poliepóxido usado puede incluir componentes multifuncionales que contienen epoxi, tales como alquil $C_{1-C_{28}}$, poli fenol glicidil éteres; poliglicidil éteres de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxdifenil metano (o bisfenol F, tal como RE-303-S o RE-404-S disponible comercialmente de Nippon Kayaku, Japón), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil metano, 4,4'-dihidroxdifenil dimetil metano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxdifenil metil metano, 4,4'-dihidroxdifenil ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxdifenilsulfona y tris(4-hidroxifenil) metano; poliglicidil éteres de complejos de metales de transición; productos de cloración y bromación de los difenoles mencionados anteriormente; poliglicidil éteres de novolacs; poliglicidil éteres de difenoles obtenidos esterificando éteres de difenoles obtenidos esterificando sales de un ácido hidrocarboxílico aromático con un dihaloalcano o dihalógeno dialquil éter; poliglicidil éteres de polifenoles obtenidos condensando fenoles y parafinas de halógeno de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno; fenol novolac epoxi; cresol novolac epoxi; y combinaciones de los mismos.

Entre los componentes epoxi disponibles comercialmente adecuados para su uso en la presente invención están derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como los disponibles con los nombres comerciales EPON 825, EPON 826, EPON 828, EPON 1001, EPON 1007 y EPON 1009, compuestos que contienen epoxi cicloalifáticos, tal como Araldite CY179 de Huntsman o dispersiones acuosas con los nombres comerciales EPI-REZ 3510, EPI-REZ 3515, EPI-REZ 3520, EPI-REZ 3522, EPI-REZ 3540 o EPI-REZ 3546 de Hexion; DER 331, DER 332, DER 383, DER 354 y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Huntsman, Inc.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. Otros componentes epoxi adecuados incluyen poliepóxidos preparados a partir de polioles y similares y derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído, los últimos de las cuales están disponibles comercialmente con los nombres comerciales DEN 431, DEN 438 y DEN 439 de Dow Chemical Company y una dispersión a base de agua ARALDITA PZ 323 de Huntsman.

45 Los análogos de Cresol también están disponibles comercialmente, tales como ECN 1273, ECN 1280, ECN 1285 y ECN 1299 o dispersiones a base de agua ARALDITE ECN 1400 de Huntsman, Inc. SU-8 y EPI-REZ 5003 son novolacas de tipo A bisfenol A disponibles de Hexion. Modificadores funcionales epoxi o fenoxi para mejorar la adhesión, flexibilidad y dureza, como los modificadores epoxi de la marca HELOXY 67, 71, 84 y 505. Cuando se usan, los modificadores funcionales epoxi o fenoxi se pueden usar en una cantidad de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 con respecto a la resina curable por calor.

50 Por supuesto, las combinaciones de las diferentes resinas epoxi (componentes epoxi) también son deseables para su uso aquí.

55 El curado de las resinas epoxi utilizadas en la presente invención puede ser adicionalmente asistido por la incorporación de otras sustancias capaces de promover el endurecimiento deseado tras el calentamiento. Tales materiales se denominan aquí "curativos", pero también incluyen los materiales referidos por los trabajadores en el campo como agentes de curado, endurecedores, aceleradores, activadores y catalizadores. Mientras que ciertos agentes curativos promueven el curado de la resina epoxi por acción catalítica, otros participan directamente en la reacción de la resina y se incorporan en la red polimérica termoestable que se forma. Aunque cualquiera de los

agentes de curado (agentes de curado) conocidos en el campo de resina epoxi (véase el capítulo correspondiente en la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros) puede usarse en la presente invención además del aducto amina-epoxi, el uso de uno o más compuestos que contienen nitrógeno, como imidazoles, incluidos, por ejemplo, 2-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol (IMC) y similares -, compuestos heterocíclicos que tienen un enlace de amidina como diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU), ureas sustituidas como p-clorofenil-N,N-dimetilurea (MONURON), 3-fenil-1,1-dimetilurea (FENURON) o 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (DIURON), compuestos amina como aril-o alquilaminas terciarias, tales como, por ejemplo, derivados de bencildimetilamina, tris(dimetilamino)fenol, piperidina o piperidina, sales de amina y compuestos de amonio cuaternario como los curativos auxiliares son deseables (con la condición de que se evitan los compuestos que causan un grado inaceptablemente alto de reacción de resina epoxi en condiciones normales de almacenamiento). La diciandiamida (comercializada por Air Products bajo la marca registrada "AMICURE CG") es un curativo auxiliar particularmente preferido, aunque también pueden utilizarse otros compuestos de guanidina. En una realización deseable de la invención, se usa diciandiamida (preferiblemente, aproximadamente 0,5-8% en peso con base en el peso total de la composición termoendurecible) en combinación con un aducto amina-epoxi (preferiblemente, aproximadamente 0,1-5% en peso) en el sistema curativo. Sin embargo, el sistema curativo debe seleccionarse de tal manera que no catalice el curado de la composición termoendurecible en un grado significativo en condiciones de almacenamiento típicas durante un período prolongado. Preferiblemente, las cantidades e identidades de los componentes del sistema curativo se seleccionan de manera que la composición termoendurecible permanezca estable durante al menos dos semanas en almacenamiento a aproximadamente 50 °C sin una pérdida significativa de propiedades curadas, pero se cura en aproximadamente 10 minutos después de ser calentado a aproximadamente 135 °C. Los agentes de curado particularmente preferidos son amidinas heterocíclicas tales como DBU, DBN, imidazol y sus derivados.

Otros aditivos que las composiciones curables de la invención pueden incluir son endurecedores, plastificantes, extendedores, diluyentes reactivos, microesferas, agentes de relleno y de refuerzo, por ejemplo alquitrán de hulla, betún, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de asbesto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, óxido de aluminio hidratado, bentonita, wollastonita, caolín, sílica, aerogel o polvos metálicos, por ejemplo polvo de aluminio o hierro en polvo, y también pigmentos y tintes, tales como negro de carbón, colorantes de óxido y dióxido de titanio, agentes retardantes del fuego, agentes tixotrópicos, agentes de control de flujo, tales como siliconas, ceras y estearatos, que pueden, en parte, usarse también como agentes desmoldeantes, promotores de adhesión, antioxidantes y fotoestabilizadores, el tamaño de partícula y la distribución de muchos de los cuales puede controlarse para variar las propiedades físicas y el rendimiento de la composición polimerizable de la invención.

Cuando se usan, los agentes de relleno se usan en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades reológicas deseadas. Los agentes de relleno pueden usarse en una cantidad de hasta aproximadamente 50 por ciento en peso, tal como aproximadamente 5 a aproximadamente 32 por ciento en peso, por ejemplo aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso, con relación al peso total de la composición. Los agentes de relleno pueden ser inorgánicos, tales como las sílicas. Por ejemplo, el agente de relleno de sílica puede ser una nanopartícula de sílica.

Los diluyentes reactivos son otro constituyente de la composición aglutinante de acuerdo con una realización de la invención. Los diluyentes reactivos en el contexto de esta invención son sustancias de baja viscosidad que contienen grupos epóxido (glicidil éteres o glicidil ésteres) y tienen una estructura alifática o aromática. Estos diluyentes reactivos, por una parte, sirven para reducir la viscosidad del sistema aglutinante por encima del punto de reblandecimiento y, por otra parte, controlan el proceso de pregelificación en el moldeo por inyección. Ejemplos típicos de diluyentes reactivos que pueden emplearse de acuerdo con la invención son mono-, di- o triglicidil-éteres de monoalcoholes C6 a C14 o alquifenoles y los monoglicidil éteres del aceite de cáscara de marañón, diglicidil-éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o ciclohexanodimetanol, triglicidiléteres de trimetilolpropano y los glicidil éteres de ácidos carboxílicos C6-C24 o mezclas de los mismos

Opcionalmente, al menos un diluyente es un fluido de transferencia de calor; más preferiblemente un fluido de transferencia de calor derivado de un aceite aromático, un aceite de glicol, un aceite de petróleo, un aceite de fluorocarbono y/o un aceite de silicona; y lo más preferiblemente un fluido de transferencia de calor con estabilidad oxidativa. Los fluidos de transferencia de calor preferidos incluyen MARLOTHERM LH, MARLOTHERM N, MARLOTHERM P1, MARLOTHERM P2, MARLOTHERM SH y MARLOTHERM X de Sasol North America Inc.

Con el fin de obtener espumas estructurales expandibles, la composición comprenderá adicionalmente un "agente de soplado". Todos los agentes de soplado conocidos, tales como por ejemplo los "agentes de soplado químico" que liberan gases por descomposición o "agentes de soplado físicos", es decir, perlas huecas expansivas, son en principio adecuados como agente de soplado. Ejemplos de agentes de soplado físicos son microesferas expandibles que están disponibles de Akzo Nobel AB bajo la marca registrada EXPANCEL o de Henkel bajo la marca comercial DUALITE. Ejemplos de agentes de expansión químicos son azobisisobutironitrilo, azodicarboxamida, di-nitroso-pentametilentetramina, 4,4'-oxibis(hidrazida del ácido bencenosulfónico), difenilsulfona-3,3'-disulfohidrazida, benceno-1,3-disulfohidrazida y p-toluenosulfonyl semicarbazida

Las composiciones curables preferidas de la presente invención comprenderán

- 5 (a) al menos una resina epoxi reactiva, 10-60% en peso, preferiblemente 30-40% en peso,
 (b) al menos un agente de curado latente de acuerdo con esta invención, 2-50% en peso, preferiblemente 10-40% en peso,
 (c) opcionalmente un agente de flexibilización, 0-25% en peso, preferiblemente 1-15% en peso,
 (d) opcionalmente un diluyente reactivo, 0-15% en peso, preferiblemente 1-10% en peso,
 (e) opcionalmente al menos un agente de relleno finamente dividido, 0 - 50% en peso, preferiblemente 5-30% en peso,
 10 (f) opcionalmente un acelerador, 0 - 5% en peso,
 (g) opcionalmente un agente de soplado, 0 - 3% en peso,

la suma de los constituyentes totales es del 100% en peso.

- 15 Para preparar las composiciones curables de la presente invención, la resina o resinas epoxi, el agente de curado latente y los componentes opcionales tales como el agente de flexibilización, el diluyente reactivo junto con los agentes de relleno, fibras y pigmentos se homogenizan en una unidad de mezclado convencional, tales como un mezclador planetario, amasador, mezclador de velocidad o similar. En la última etapa, se mezclarán el acelerador y/o los agentes de soplado opcionales. Se debe tener cuidado de que la temperatura de la masa no exceda de 40 a
 20 60 °C durante la mezcla.

- 25 Como se observa, las composiciones curables de acuerdo con esta invención son en particular adecuadas como recubrimientos, adhesivos, particularmente adhesivos estructurales, sellantes, encapsulantes, espumas estructurales de refuerzo y matrices para la preparación de materiales reforzados tales como preimpregnados y estopas impregnadas, y/o pueden ser usados en moldeo por inyección o extrusión o en la formación de preimpregnados o estopas impregnadas formadas a partir de una capa o haz de fibras infundidas con la composición polimerizable. Las composiciones curables son básicamente composiciones termoestables, componentes 1K o 2K composiciones epoxi-amina.

- 30 La invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos de realización, donde la selección de ejemplos no pretende representar una limitación del alcance de la materia objeto de la invención, y solo pretende representar realizaciones individuales y efectos ventajosos de la invención. a modo de modelo.

- 35 A menos que se indique otra cosa, todas las cantidades de constituyentes de las composiciones dadas en los siguientes ejemplos son partes en peso o porcentaje en peso.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de un aducto de monoamina de cumarina

- 40 Se añadieron cumarina (0,3775 g, 2,583 mmol), 2,0 equimolar de n-hexilamina (0,5324 g, 5,261 mmol) y 0,1 equimolar de DBU (0,0418 g, 0,275 mmol) y se mezcló en volumen. La mezcla se hizo reaccionar en un horno y se mantuvo a 50 °C durante 10 días. La mezcla cruda resultante se separó por cromatografía en capa fina preparativa (TLC) (eluyente: acetato de etilo/n-hexano = 1/4 (vol./vol.)) Para dar el aducto de cumarina monoamina (1:2)
 45 correspondiente (0,8287 g, 2,378 mmol, rendimiento = 92%).

Ejemplos 2-5: Síntesis de un aducto de diamina de cumarina

- 50 A una solución de DMSO de cumarina (5.537 g, 37.89 mmol, concentración = 3 M) en un matraz, 1.0 equimolar de m-xililendiamina (m-XDA) (5.168 g, 37.95 mmol) y 0.1 equimolar de DBU (0.579 g, 3.803 mmol). La mezcla resultante se hizo reaccionar a 50 °C durante 10 días con agitación. Después de la separación por precipitación en dietiléter, se obtuvo el correspondiente aducto de cumarina-m-XDA (1:1) como una precipitación (10.213 g, rendimiento = 95%).

- 55 Otros aductos de cumarina-diamina (1: 1) se obtuvieron de forma similar (véase la Tabla 1).

Tabla 1

Ejemplo	diamina	Condición de reacción	Mn ^{1,2)}	Mw/Mn ^{1,2)}	Rendimiento ³⁾
2	m-XDA	50 °C, 10 días	8400	2.6	95
3	HMDA	50 °C, 10 días	7600	2.9	100
4	Ancamina 1922A	50 °C, 10 días	6400	3.2	100
5	BAPP	60 °C, 10 días	4100	3.0	75

Observaciones

1) determinado por Cromatografía de Permeación en Ggel (GPC)

5 2) parte soluble de dimetilformamida (DMF)

3) rendimiento aislado

10 Ejemplos 6-10: Composiciones curables que contienen aductos de amina de cumarina

Se mezclaron bisfenol A diglicidil éter (Bis A-DGE), aducto de cumarina amina y, opcionalmente, 1-bencil-2-metilimidazol (IMC) con un mezclador de velocidad (AR-100, THINKY Corp., Japón) a temperatura ambiente en aire y se desgasificó bajo vacío para obtener composiciones curables de acuerdo con la invención listadas en la tabla 2.

15 Tabla 2

Ejemplo	Epóxido (cantidad)	Agente de curado del ejemplo (cantidad)	acelerador
6	Bis A-DGE (0.900 g)	2 (0.498 g)	-
7	Bis A-DGE (2.964 g)	3(1.523 g)	-
8	Bis A-DGE (1.456 g)	4(1.045 g)	-
9	Bis A-DGE (2.070 g)	5(1.400 g)	-
10	Bis A-DGE (2.569 g)	1(0.526 g)	BMI (0.039 g)

Ejemplos de referencia 11-15: composiciones curables que contienen aminas libres

20 Para comparación, las composiciones curables de bisfenol A diglicidil éter (Bis A-DGE) y aminas libres se mezclaron con un mezclador de velocidad (AR-100, THINKY Corp., Japón) a temperatura ambiente en aire y se desgasificaron bajo vacío para obtener las composiciones de referencia listadas en la tabla 3.

Tabla3

Ejemplo	Epóxido (cantidad)	Agente de curado (cantidad)	acelerador
11	Bis A-DGE (1.096 g)	m-XDA (0.219 g)	-
12	Bis A-DGE (0.952 g)	HMDA (0.162 g)	-
13	Bis A-DGE (3.200 g)	Ancamine 1922A (1.036 g)	-
14	Bis A-DGE (2.332 g)	BAPP (0.686 g)	-
15	Bis A-DGE (1.934 g)	hexilamina (0.115 g)	BMI (0.029 g)

25 Reacciones de curando

30 Las composiciones curables de los ejemplos 6 a 15 se analizaron mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) en un modo de calentamiento dinámico (10 °C/min). Se calentaron 10 mg de cada una de las formulaciones para la DSC. Los perfiles de evolución de calor resultante se muestran en la tabla 4. En todos los casos, utilizar los aductos de la invención como endurecedores dio como resultado aumentos en las temperaturas máximas de inicio y pico (Tabla 4), lo que sugiere que las composiciones de la invención 6-10 son mucho más estables que las composiciones de referencia 11-15. Al mismo tiempo, el calor de curado (ΔH) de las composiciones curadas con los aductos de amina de la invención fue mucho más bajo que los curados con (poli)aminas puras, lo que indica que el calor de curado puede ser suprimido mediante el uso de los presentes aductos de cumarina-amina como endurecedores.

Tabla 4

Ejemplo	Temperatura de inicio (°C)	Temperatura pico (°C)	ΔH (J/g)
6	108.1	138.1	-215
11 (referencia)	73.2	106.1	-369
7	106.2	145.1	-241
12 (referencia)	72.6	102.5	-409

Ejemplo	Temperatura de inicio (°C)	Temperatura pico (°C)	Δ H (J/g)
8	115.5	151.3	-220
13 (referencia)	65.0	102.7	-326
9	101.8	126.9	-250
14 (referencia)	68.3	103.7	-391
10	129.3	136.1	-170
15 (referencia)	59.7	123.7	-173

Análisis de las composiciones curables mediante DSC en un modo de calentamiento isotérmico

5 Las composiciones se calentaron isotérmicamente a 50 °C o 100 °C. Solo se observaron pequeñas cantidades de calores de curado, lo que indica que las reacciones se suprimieron con éxito bajo estas condiciones de calentamiento. Por otro lado, cuando la temperatura se elevó a 150°C, la evolución del calor debido al progreso de la reacción de curado se hizo aparente y se llevó al final en 10 minutos, lo que indica que las composiciones se curaron rápidamente bajo esta condición de curado. En resumen, los análisis de DSC de las composiciones de la invención
10 revelaron que la aplicación de los aductos de amina como endurecedores permite una estabilidad mucho mayor de las composiciones por debajo de 50°C que la de las composiciones que contienen las aminas no modificadas como endurecedores.

Propiedades adhesivas

15 Las composiciones de los ejemplos 8 y 10 se probaron como adhesivos para unir metal. Las pruebas de adhesión se realizaron de acuerdo con el método ASTM D1002 ("Resistencia a la cizalladura aparente de muestras de metal unidad adhesivamente de Junta Superpuesta Única (Metal con metal)") usando una máquina de prueba de tensión (modelo: RTC-1350A, fabricada por Orientec Corp., Japón) y como los especímenes
20 de prueba (dimensión = 25.4 por 101.6 por 1.6 mm, rejilla voladura), acero dulce (JISC3141, SPCC-SD), cobre (JISH3100, C1100P) y sustratos de aluminio (JISH4000, A5052P) fueron utilizados. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente bajo una atmósfera de 50% de humedad relativa.

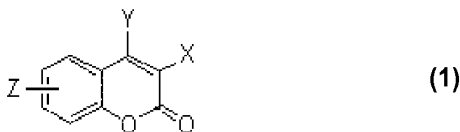
25 La composición de los ejemplos 8 y 10 se aplicaron sobre muestras de metal y se curaron a 150 °C durante 1 h. Para tres sustratos diferentes, la composición que contiene el aducto de cumarina-diamina mostró mayores resistencias a la adhesión que la composición 13 que contiene la amina no modificada correspondiente. Asimismo, la composición 10 se empleó como adhesivo para unir metal. Se aplicó sobre muestras de metal y se curó a 150 °C durante 1 h. La composición que contiene el aducto de cumarina monoamina mostró mayores resistencias a la
30 adhesión que la composición que contiene la correspondiente amina no modificada (Tabla 5).

Tabla 5

Resistencia a la adhesión por cizallamiento superpuesto (MPa)								
Sustrato	Composición de	prueba 1	prueba 2	prueba 3	prueba 4	prueba 5	prueba 6	Promedio
Acero	ejemplo 8	23.3	26.0	23.3	24.3	26.0	26.7	24.9
	ejemplo 13 (referencia)	22.2	16.7	17.8	21.6	21.8	17.7	19.7
	ejemplo 10	24.0	24.0	24.0	23.0	24.0	23.0	23.7
	ejemplo 15 (referencia)	15.6	16.6	13.9	14.6	14.4	-	15.0
Aluminio	ejemplo 8	16.9	17.0	17.6	19.1	18.1	17.5	17.7
	ejemplo 13 (referencia)	12.8	8.2	11.6	8.8	9.8	-	10.2
Cobre	ejemplo 8	18.0	20.6	17.4	20.6	18.0	20.6	19.2
	ejemplo 13 (referencia)	10.2	11.5	8.4	12.0	8.0	-	10.0

REIVINDICACIONES

1. Un agente de curado latente obtenido por la reacción de un compuesto de cumarina de fórmula general (1)



donde X y Y pueden ser independientemente H, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo aromático, un grupo heteroaromático o un grupo acetilo, y Z puede ser H, OH, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo aromático, un grupo heteroaromático,

con una amina de fórmula general (2)



donde "a" es 1 o 2,

A puede ser un grupo alquileo, un grupo heteroalquileo, un grupo aromático, un grupo heteroaromático,

y B puede ser un grupo alquilo (si a = 1), un grupo alquileo (si a = 2), un grupo heteroalquilo (si a = 1), un grupo heteroalquileo (si a = 2), un grupo aromático, un grupo heteroaromático, un grupo hidroxilo (si a = 1), un grupo amino secundario (si a = 2), O o S (si a = 2), donde B tiene la valencia "a",

o donde B solo o donde A y B forman juntos un sistema de anillo seleccionado de un sistema de anillo alifático, un sistema de anillo heteroalifático o un sistema de anillo aromático.

2. Un agente de curado latente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la amina es una monoamina primaria que se hace reaccionar a una relación estequiométrica de 2 equivalentes de amina a 1 equivalente de la cumarina.

3. Un agente de curado latente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la amina es una diamina primaria que se hace reaccionar a una relación estequiométrica de 1 equivalente de amina a 1 equivalente de la cumarina.

4. Un agente de curado latente de acuerdo con la reivindicación 3, donde la diamina se selecciona del grupo que consiste en tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, nonametilendiamina, undecametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilén-diamina, 2,4,4-trimetilhexametilén-diamina, 5-metil-nonametilendiamina, 1,3-bis(aminometil) ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)-propano, polioxitetrametilendiamina, trietilenglicoldiamina, polioxiétilen-diaminas, polioxiétilentriaminas, polioxiipropilendiaminas (también conocidas con el nombre comercial "Jeffamine" de Huntsman), m-xililendiamina (mXDA), p-xililendiamina (XDA), 1,4-bis(aminopropil) piperidina, 1-propanamina, 3,3'-(oxi bis(2,1-etanodiiiloxi))bis(dietilenglicol diaminopropilada, también conocido con el nombre comercial "ANCAMINE 1922A" de Air Products), 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, di(aminometil)ciclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (comúnmente llamado "Isoforoniamina"), 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, ciclohexilendiamina, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 4,4'-isopropilidendiciclohexildiamina, y 3,3'-dimetil-4,4'-isopropilidendiciclohexildiamina o mezclas de los mismos.

5. Un agente de curado latente de acuerdo con la reivindicación 2, donde la monoamina se selecciona del grupo que consiste en butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, aminometilciclohexano, N-aminoetil-piperidina, 1-amino-3,5,5-trimetil-ciclohexano, bencilamina, aminofenol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol o mezclas de los mismos.

6. Un agente de curado latente de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes donde la cumarina es 1-benzopiran-2-on.

7. Una composición curable que contiene al menos un agente de curado latente de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes y un poliepóxido que tiene al menos 2 grupos 1,2-epóxidos por molécula.

8. Una composición curable de acuerdo con la reivindicación 7 que contiene adicionalmente al menos un catalizador o acelerador para la reacción amina/epoxi.

9. Una composición curable de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 que comprende
- (a) al menos una resina epoxi reactiva,
 - (b) opcionalmente un agente flexibilizante,
 - 5 (c) opcionalmente un diluyente reactivo,
 - (d) al menos un agente de relleno finamente dividido,
 - (e) un agente de curado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,
 - (f) opcionalmente un acelerador,
 - 10 (g) opcionalmente un agente de soplado.
10. Un método para preparar un agente de curado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de
- 15 (a) mezclar al menos una de las mono o diaminas con la cumarina, opcionalmente en presencia de un disolvente polar,
 - (b) calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre temperatura ambiente y 70 °C hasta que la monoamina o la diamina hayan reaccionado completamente con la cumarina,
 - (c) precipitar la mezcla de reacción en un no disolvente para el producto de reacción de cumarina amina,
 - 20 (d) filtrar el precipitado de la fase líquida y
 - (e) secar el producto de reacción de cumarina amina.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde el disolvente se selecciona entre metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilacetamida (DMA) y tetrahidrofurano (THF) o mezclas de los mismos.
- 25 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 que comprende la adición de un catalizador básico como acelerador para la reacción de amina cumarina.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el catalizador básico es un compuesto heterocíclico que tiene un enlace de amidina.