

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 165**

51 Int. Cl.:

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08G 59/66** (2006.01)

**C08G 59/32** (2006.01)

**C08F 283/10** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08G 59/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2013 PCT/CN2013/081272**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15021585**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2013 E 13891582 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3033392**

54 Título: **Composición de respuesta mecánica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2019**

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

72 Inventor/es:  
**WU, HAIPING;**  
**ZHANG, JINGFEN;**  
**SCHONFELD, RAINER y**  
**BACHON, THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 704 165 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

Composición de respuesta mecánica

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de respuesta mecánica capaz de cambiar de color cuando se somete a estímulos mecánicos.

## 10 Técnicas antecedentes

Los materiales de polímero están presentes en cualquier ámbito de la vida cotidiana y se usan en diversas aplicaciones (tales como, dispositivos médicos, automóviles, electrónica, estructuras, etc.). Estos materiales se someten a tensión durante su uso normal, lo que puede provocar daños y fallos en el producto. Tener la capacidad de detectar daños y localizar áreas sometidas a alta tensión *in situ* resulta esencial para la eliminación del fallo de los materiales de polímero.

Los materiales luminiscentes de respuesta mecánica cambian el color de su luminiscencia de manera isotérmica y, debido a que estos cambios se pueden detectar de manera fácil, estos tienen un uso potencial en aplicaciones prácticas, tales como los sensores mecánicos, los indicadores de historial mecánico, los trabajos de seguridad, los dispositivos optoelectrónicos y las memorias de datos. Por ejemplo, la deformación, la distorsión y la destrucción de diversos materiales se pueden detectar de manera más fácil a través de materiales luminiscentes mecanocrómicos que con el uso de métodos tradicionales. Estas propiedades de detección también pueden resultar útiles para el mantenimiento de materiales porque estas pueden mostrar de manera fácil dónde se han producido los daños.

La manera más sencilla de proporcionar un material mecanocrómico es incorporar una sustancia de color en la matriz en forma de cápsulas o fibras huecas, tal como se describe en el documento WO2007/003883A1. En el inicio, el color no es visible. Tras los daños a la matriz, las cápsulas o las fibras se rompen y exponen la sustancia de color, tal como un fluido o sólido. El documento WO2006/105290A2 desvela un sistema de dos partes, en el que se mezcla un compuesto incoloro con un activador. Tras la ruptura de sus respectivos recipientes, se produce un cambio de color. Una desventaja de estos sistemas es que las fibras y las cápsulas deben dispersarse de manera uniforme en toda la matriz, de manera que la fuerza de inducción de daños tiene una gran posibilidad de intersectar las cápsulas o las fibras.

El documento US7242443B2 desvela otro enfoque, en el que se usan materiales triboluminiscentes para emitir destellos de luz en respuesta a la tensión o los daños. Cuando se producen daños, estos materiales requieren un control continuo para detectarlos debido a la naturaleza transitoria del destello de luz.

El documento US7244500B2 desvela recubrimientos inteligentes que consisten en varias capas de materiales de detección. Estos recubrimientos son complejos y requieren energía externa para realizar muchas de sus tareas.

El documento US8236914B2 desvela un material mecanocrómico de autoevaluación, que es un material mecanocrómico que incluye un polímero que tiene una estructura principal que contiene un mecanóforo.

45 Nallicheri y col. ("Investigations of the Mechanochromic Behavior of Poly(urethane-diacetylene) Segmented Copolymers", *Macromolecules*, 1991, págs. 517-525, Vol. 24, n.º 2) desvela un copolímero segmentado de diacetileno, que presenta un cambio de color cuando se somete a una presión.

50 Todres ("Recent advances in the study of mechanochromic transitions of organic compounds", *J. of Chemical Research*, 2004, 89-93) describe varios compuestos orgánicos que poseen propiedades mecanocrómicas. De manera específica, se ha observado que el espiro-pirano experimenta un cambio de color tras la trituración. Sin embargo, existen pocas aplicaciones para las moléculas pequeña sola. Weder y colaboradores (Weder, C. *Mechanochemistry: Polymers react to stress. Nature* 459, 45-46 (2009)) han incorporado derivados de oligo(p-fenilén vinilénos) sustituidos con ciano en diferentes matrices de polímeros y han sintetizado mezclas de polietileno, poli(etilén tereftalatos) y poli(etilén tereftalato glicoles) y poliuretanos de "autoevaluación". Su enfoque se basa en la formación inicial de agregados a escala nanométrica de las moléculas del sensor en la matriz de polímero. Tras la deformación, los sensores de oligo(p-fenilén vinilénos) sustituido con ciano se transforman de excímero en monómero y se observa un cambio en el espectro de emisión. La mayoría de estas unidades de detección no se incorporan de forma química en la estructura principal y presentan únicamente un cambio de color fluorescente que no es visible a simple vista. De manera adicional, estos materiales no son reversibles en el cambio de color y solo pueden presentar un cambio de color una vez.

65 Kim y Reneker ("A mechanochromic smart material", *Polymer Bulletin*, 31, 1993, 367-374) introdujeron azobenceno en un oligómero de copoliamida, que se incorporó de forma química en un poliuretano. Tras la exposición del material a la tensión de tracción, se observó un cambio en el espectro UV a 375 nm. Sin embargo, no se observó ningún cambio visible y el polímero tuvo que irradiarse con luz UV antes de someterse a tensión los materiales.

En el documento de patente reciente WO 2009018111 A1, David y sus colaboradores presentaron un material mecanocrómico que comprendía un polímero que tenía una estructura principal que contenía un mecanóforo, que se usa como aditivo para conseguir el cambio de color en una fuerza mecánica.

5 La cantidad de materiales luminiscentes de respuesta mecánica basados en conjuntos moleculares está todavía limitada, en comparación con la de materiales luminiscentes dinámicos que responden al calor o la luz.

10 En la mayoría de los materiales mecanocrómicos indicados, se usó un aditivo que tenía una propiedad mecanocrómica, tal como un colorante o un agente de luminiscencia, como medio de luminiscencia en la matriz de polímero.

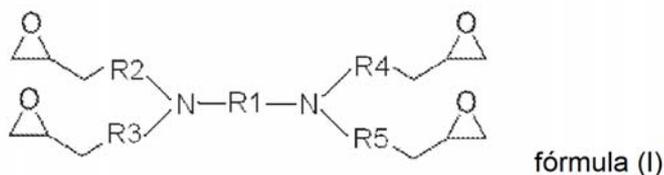
15 El problema que ha de resolver la presente invención es la provisión de un material mecanocrómico que tenga propiedades mecanocrómicas sin la necesidad de un componente mecanocrómico adicional, tal como un colorante o un agente de luminiscencia. Este debe ser un sistema sencillo con únicamente unos pocos componentes, de manera que se simplifiquen la producción y el uso. De manera adicional, resultaría beneficioso que la respuesta a los estímulos mecánicos se pudiera observar dentro del espectro de luz visible. Preferentemente, el material mecanocrómico debe ser capaz de recuperarse, de manera que su respuesta mecanocrómica sea reversible y el material se pueda usar durante más tiempo e indique varios estímulos mecánicos.

20 Sumario de la invención

25 En la presente invención, se proporciona una composición de dos partes que tiene una propiedad de respuesta mecánica sin la adición de colorantes ni agentes de luminiscencia y, al someterse a estímulos mecánicos, la composición curada cambia su color y el color se encuentra en el intervalo de espectro visible, que se puede comprobar de manera fácil a simple vista; y el cambio de color es reversible.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de respuesta mecánica de dos partes, que comprende:

30 Parte I: una resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general; y  
Parte II: un politiol y, como catalizador, una amina;



35 en la que,

R1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno.

40 R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo, un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno.

45 Más del 50 % del politiol lleva al menos tres grupos tiol (-SH) por molécula.

La amina es un catalizador para los sistemas de curado de epoxi-tiol. Se prefiere una amina terciaria.

50 Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de un material de respuesta mecánica que use la composición de la presente invención, que comprenda: mezclar la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina, el politiol, la amina y los aditivos opcionales entre sí y curar la mezcla para obtener el material de respuesta mecánica.

55 Otro aspecto más de la presente invención es proporcionar un material de respuesta mecánica producido mediante el uso de la composición de la presente invención.

Otro aspecto más de la presente invención es el uso de la composición de dos partes, que comprende, como Parte I, una resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general y, como Parte II, un politiol y, como catalizador, una amina, para producir un material de respuesta mecánica curado.

Las ventajas de la presente invención son que no es necesario añadir colorantes ni agentes de luminiscencia a la composición y el cambio de color de la composición curada se deriva de la estructura formada; en cambio, el cambio de color es reversible y se encuentra en el intervalo de espectro visible, que se puede comprobar a simple vista.

5 Breve introducción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico del espectro de absorción de la composición curada de la presente invención antes y después de aplicar una fuerza externa, medido mediante un espectrofotómetro de UV-Vis.

10 Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá con detalle de la siguiente manera. Los materiales, los métodos y los ejemplos en el presente documento son únicamente ilustrativos y, a excepción de lo indicado de manera específica, no pretenden ser limitantes. Aunque los métodos y los materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en el presente documento se pueden usar en la práctica o el ensayo de la presente invención, en el presente documento se describen métodos y materiales adecuados.

A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., están en peso.

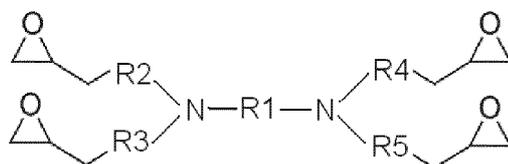
20 Los términos "material (luminiscente) de respuesta mecánica", "material (luminiscente) mecanocrómico" usados en el contexto se refieren, todos, a aquellos materiales capaces de cambiar de color cuando se someten a estímulos mecánicos y se pueden usar de manera indistinta.

Tal como se ha mencionado anteriormente, un aspecto de la presente invención es proporcionar una composición de respuesta mecánica de dos partes, que comprenda: Parte I: una resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general; y Parte II: un politol y, como catalizador, una amina.

25 Cada componente en la composición de la presente invención se describirá con detalle de la siguiente manera.

Parte I: resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina

30 La resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina usada en la presente invención tiene una estructura de la Fórmula (I) general:



**fórmula (I)**

35 En la que, R1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno.

40 Los ejemplos del sustituyente en el alquileo incluyen un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo y bifenilo.

45 En los casos en los que R1 representa un alquileo, se da preferencia a un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, tal como, metileno, etileno, propileno, butileno, amileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno y todos los isómeros de los mismos.

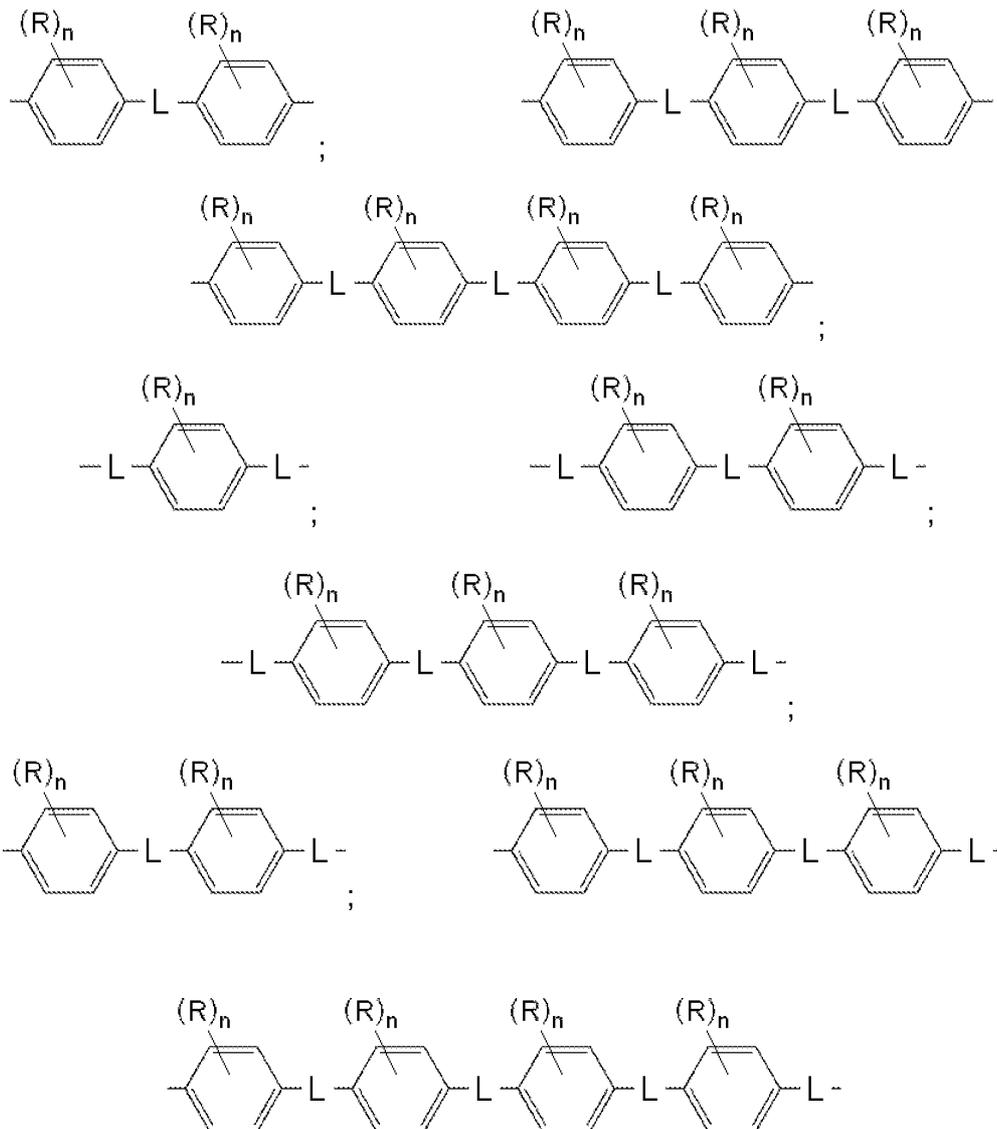
Los ejemplos del sustituyente en el arileno incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, es decir, que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, tal como, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y todos los isómeros de los mismos.

50 En los casos en los que R1 representa un grupo arileno, se da preferencia a un arileno no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, tal como, fenileno, bifenileno o fenilen-bifenileno.

55 Cuando se define el número de átomos de carbono de un grupo en el contexto, el número definido no incluye los átomos de carbono del/de los sustituyente/s. Por ejemplo, la expresión "alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono" define únicamente el número de átomos de carbono del alquileo. Sin embargo, en cuanto al alquilo o alquileo ramificado, los átomos de carbono en las ramificaciones están incluidos en el número definido de átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- and -CH(CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)- pertenecen todos a "un alquileo que tiene 4 átomos de carbono" y el grupo -CH(fenil)CH<sub>2</sub>- pertenece a "un alquileo que tiene 2 átomos de carbono sustituidos con un fenilo".

Desde el punto de vista del uso práctico, con el fin de garantizar la resistencia térmica de la composición curada, se prefiere que R1 contenga al menos un grupo arileno en la cadena principal. Por ejemplo, el alquileo y el arileno pueden presentarse, como alternativa, en la cadena principal del grupo R1, de tal manera, se pueden incluir uno o más, por ejemplo, dos o tres o cuatro grupos alquileo y uno o más, por ejemplo, dos o tres o cuatro grupos arileno.

En los casos en los que R1 representa una combinación del alquileo y el arileno, especialmente, el alquileo y el arileno presentes, como alternativa, en la cadena principal del grupo R1, R1 puede tener una estructura seleccionada de las siguientes fórmulas, por ejemplo:



en las que,

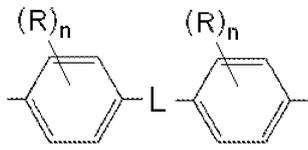
L, en cada aparición, representa, independientemente, un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, es decir, que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, tal como, metileno, etileno, propileno, butileno, amileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno y todos los isómeros de los mismos; preferentemente, un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, tal como, metileno, etileno, propileno, butileno o amileno;

R, en cada aparición, representa, independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, es decir, que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, tal como, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y todos los isómeros de los mismos, o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo y bifenilo; preferentemente, un grupo alquilo que tiene 1, 2 o 3 átomos de carbono, tal como, metilo, etilo o propilo; y

n, en cada aparición es, independientemente, un número entero de 0 a 4, tal como, 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente, 0 o 1, más preferentemente, 0.

Desde el punto de vista del uso práctico, la estructura más preferida para R1 en la presente invención es:

5



en la que L, R y n tienen los mismos significados que se han definido anteriormente.

10 R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo, un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno.

15 Preferentemente, R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono; tal como, metileno, etileno, propileno, butileno, amileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno y todos los isómeros de los mismos. Más preferentemente, R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo, un metileno o un etileno; lo más preferentemente, un enlace directo.

20 La resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina se puede usar en la composición de la presente invención sola o en una mezcla.

25 Los ejemplos disponibles en el mercado de la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina incluyen, pero sin limitación, LY5056, MY720, MY721, XB9721, MY9512, MY9612, MY9634, MY9655 y MY9663 a través de Huntsman, con el nombre comercial de Araldite®; AG 80 a través del Shanghai Institute of Organic Synthesis; Jeh 011 a través de la Changshu Jiafa Chemical Company. Estas resinas se pueden usar solas o en una combinación de cualquier relación.

30 Parte II: politol

30

Más del 50 % del politol lleva al menos tres grupos tiol por molécula. Los grupos tiol pueden ser grupos tiol primarios o grupos tiol secundarios o combinaciones de los mismos.

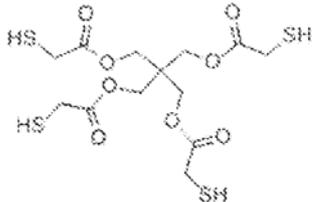
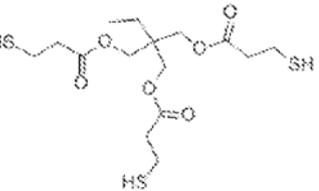
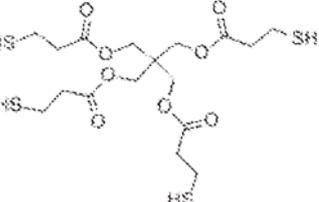
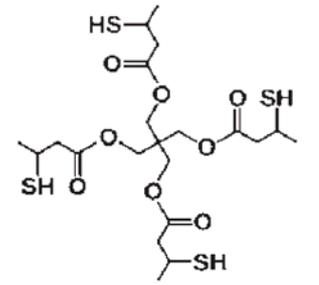
35 La definición "más del 50 % del politol lleva al menos tres grupos tiol por molécula", en este contexto, se puede entender de la siguiente manera: se pueden usar uno o más politioles en la composición de la presente invención; en los casos en los que únicamente se usa un politol en la invención, el politol debe comprender al menos tres grupos tiol por molécula; mientras que, en los casos en los que se usa más de un politol en la invención, más del 50 % del politol, por ejemplo, más del 70 %, más del 80 %, más del 90 %, más del 98 % o el 100 % del politol debe llevar al menos tres grupos tiol por molécula y otro politol puede comprender menos de tres grupos tiol en una molécula.  
40 Preferentemente, el 100 % del politol lleva al menos tres grupos tiol por molécula.

La definición "al menos tres", en este contexto, se puede entender como el intervalo numérico que incluye 3 y cualquier número entero mayor que 3, por ejemplo, de 3,0 a 10, o de 3,0 a 8,0 o de 3,0 a 6,0, tal como, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 y así sucesivamente.

45

Los ejemplos preferidos de los politioles usados en la presente invención incluyen, pero sin limitación,

	<p>tris(tioglicolato) de trimetilolpropano, TMTG,</p> <p>n.º CAS: 10193-96-1</p>
--	--

	<p>tetraquis(tioglicolato) de pentaeritritol, PETG, n.º CAS: 10193-99-4</p>
	<p>tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, TMTP, n.º CAS: 33007-83-9</p>
	<p>tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, PETP, n.º CAS: 7575-23-7</p>
	<p>tetraquis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol, PETB, n.º CAS: 31775-89-0  Disponibile en el mercado a través de Showdenko con el nombre comercial de KarenzMT PE1</p>

Estos tioles se pueden usar solos o en una combinación de cualquier relación.

5 A fin de obtener un curado suficiente de la composición y mantener la propiedad mecanocrómica, la relación molar entre el grupo epoxi y el grupo tiol (-SH) en la composición se puede encontrar en el intervalo de 1:0,8 a 1:1,4, preferentemente 1:1.

10 La cantidad del politiol usado en la composición se puede ajustar de acuerdo con el politiol usado y las propiedades requeridas del material curado. Por ejemplo, en base a las 100 partes en peso de la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina, la cantidad del politiol puede ser de 80 a 150 partes en peso, preferentemente, de 120 a 140 partes en peso.

Parte II: amina

15 La amina es un catalizador para los sistemas de curado de epoxi-tiol. Se prefiere una amina terciaria. La amina se puede usar sola o en una combinación de cualquier relación.

20 Los ejemplos de la amina incluyen trimetilamina, trietilamina, tetraetilmetilendiamina, tetrametilpropano-1,3-diamina, tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, etilen glicol(3-dimetil)aminopropil éter, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilaminometilfenol, N,N-dimetilpropilamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminometilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 1,8-diazabicycloundeceno-7, 1,5-diazabicyclononeno-5, 6-dibutilamino-1,8-diazabicycloundeceno-7, 1,2-dimetilimidazol, dimetilpiperazina, N-metil-N'-(2-dimetilamino)etilpiperazina, N-metilmorfolina, N-(N',N'-(dimetilamino)etil)morfolina, N-metil-N'-(2-hidroxi)etil)morfolina, trietilendiamina y hexametilentetramina. De estos, la N,N-dimetilbencilamina (DMBA), el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, el bis[(dimetilamino)metil]fenol y las mezclas de los mismos son particularmente preferibles.

La cantidad de la amina usada en la composición puede ser ajustada por aquellos expertos en la materia de acuerdo con el uso práctico. Por ejemplo, en base a las 100 partes en peso de la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina, la cantidad de la amina puede ser de 1 a 4 partes en peso, preferentemente, de 2 a 3 partes en peso.

5 Aditivos

Además de los componentes analizados anteriormente, la composición de la presente invención puede comprender cualquier aditivo comúnmente usado de acuerdo con los requisitos reales, por ejemplo, diluyentes, tales como diglicidil éter de neopentil glicol (por ejemplo, ED 523T a través de ADEKA) o triglicidil éter de trimetilolpropano (por ejemplo, DYT a través de Huntsman); cargas, tales como BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> y talco; agentes endurecedores, tales como MX153, MX154 (a través de KANEKA); pigmentos; modificadores de la reología, tales como sílice pirógena (por ejemplo, TS 720 a través de Carbot) y similares.

15 Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de un material de respuesta mecánica que use la composición de la presente invención, que comprenda: mezclar la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina, el politol, la amina y los aditivos opcionales entre sí y curar la mezcla para obtener el material de respuesta mecánica.

20 El aspecto fundamental de la presente invención es la incorporación de las resinas epoxi multifuncionales de tetra-glicidil amina y los politioles analizados con anterioridad a la composición. Otros componentes o procedimientos de curado pueden ser los mismos que aquellos sistemas de curado de epoxi-tiol comunes. Y, por tanto, el mezclado y el curado se pueden llevar a cabo mediante cualquier medio técnico usado en la técnica en condiciones adecuadas que se puedan ajustar de acuerdo con los requisitos reales.

25 Otro aspecto más de la presente invención es proporcionar un material de respuesta mecánica producido mediante el uso de la composición de la presente invención.

30 Otro aspecto de la presente invención es el uso de una composición de dos partes, que comprenda, como Parte I, una resina epoxi multifuncional de tetraglicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general y, como Parte II, un politol y, como catalizador, una amina, para producir un material de respuesta mecánica curado.

**Ejemplos**

35 La presente invención se describirá e ilustrará adicionalmente con detalle con referencia a los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no pretenden restringir el alcance de la presente invención.

Materiales usados en los ejemplos

- 40 • DER 331, a través de Dow chemicals, es un producto de reacción líquido de epoclorhidrina y bisfenol A.
- Resina EPON 828, a través de Hexion, es una resina epoxi líquida derivada de bisfenol A/epoclorhidrina difuncional transparente no diluida.
- 45 • MY 721, XB 9721, MY 9512, MY9634 y MY9655, a través de Huntsman, todos estas son resinas epoxi de amina tetrafuncional.
- AG 80, a través del Shanghai Institute of Organic Synthesis, es una resina epoxi de amina tetrafuncional.
- 50 • Jeh 011, a través de la Changshu Jiafa Chemical Company, es una resina epoxi de amina tetrafuncional.
- Capcure 3-800, a través de BASF, es una mezcla de politioles principalmente bifuncionales y trifuncionales menores.
- 55 • TMTG, PETG, TMTP, PETP, todos a través de KUDO Chemicals, son politioles que tienen al menos tres grupos tiol.
- PE 1, a través de Showdeno, es PETB, un politol que tiene cuatro grupos tiol.
- 60 • Ancamine 2636, a través de Air Products, es una amina alifática modificada.
- DMBA, a través de Aldrich, es N,N-dimetilbencilamina.
- DMP-302, a través de Aldrich, es 4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.
- 65 • EH 30, a través de BASF, es una mezcla de 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol y bis[(dimetilamino)metil]fenol.

Ejemplos 1-6 y Ejemplos comparativos EC1-EC4:

5 Los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos comparativos EC1-EC4 se llevaron a cabo usando los componentes y las cantidades de los mismos, tal como se desglosan en la Tabla 1. En cada caso, los componentes se mezclaron entre sí mediante una Speedmixer (a través de THINKY) con 2000 rpm y en un vacío de 0,2 KPa. Después, la mezcla líquida mezclada se vertió en modelos con diferentes formas, tales como, formas de bolas, redondas o de base de perro. La condición de curado fue de 3 horas a temperatura ambiente o de 5 minutos a 80 °C. Después del curado, se obtuvieron productos de color amarillo en todos los casos.

10 Ensayo de la propiedad de respuesta mecánica

Se aplicó una fuerza externa, tal como raspado, prensado, estirado o corte, a los productos obtenidos. Se comprobó visualmente el cambio de color y la recuperación de color. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Además, se sometió a ensayo un espectro de absorción de la composición curada del Ejemplo 1 antes y después de aplicar una fuerza externa usando un espectrofotómetro de UV-Vis. Se puede observar que, antes de aplicar una fuerza externa, no hay ninguna absorción en el intervalo de longitud de onda del color rojo, que es el color complementario del color verde; y, después de aplicar la fuerza externa, aparece un pico de absorción en el intervalo de color rojo, lo que indica que aparece el color verde.

20

TABLA 1

Componentes		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	EC. 1	EC. 2	EC. 3	EC. 4
Resina epoxi	DER 331									50	100
	EPON 828									50	
	MY 721	100		50			60	100	100		
	XB 9721		100		40						
	MY 9512				10						
	MY9634			50							
	MY9655				50						
	AG 80					100	20				
	Jeh 011						20				
Politíol	Capcure 3800								130		
	TMTG		30								
	PETG				20						
	TMTP			30							
	PETP					40					
	PE 1	120	100	100	110	80	130			130	120
Amina	DMBA		2	2	4		3				
	DMP-30	2,5		1,5				3	3		
	EH 30					1,5	1			2,5	2,5
	Ancamine 2636							130			
Cambio de color visible		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No	No
Recuperación de color visible		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	—	—	—	—

Notas: la unidad para cada valor es en partes en peso.

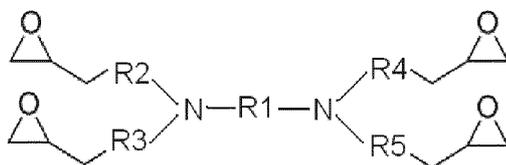
25 En los Ejemplos 1-6, que usan los componentes que se encuentran en el alcance de la presente invención, los productos obtenidos cambiaron su color de amarillo a verde, cuando se sometieron a los estímulos mecánicos y el color verde se recuperó en amarillo de nuevo mediante su mantenimiento a temperatura ambiente durante 12 h o calentamiento a 80 °C durante 1 h.

En los Ejemplos comparativos 1-4 (EC. 1-4), los productos obtenidos no presentan cambio de color cuando se someten a los estímulos mecánicos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de resina mecánica de dos partes, que comprende:

5 Parte I: una resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general;



fórmula (I)

10 en la que R1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno; y  
 R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo, un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o una combinación del alquileo y el arileno; y

15 Parte II: un politol y, como catalizador, una amina;  
 en la que más del 50 % del politol lleva al menos 3 grupos tiol por molécula.

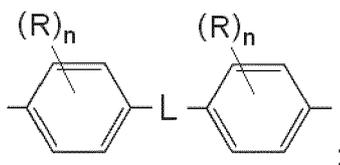
20 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo alquileo es un grupo alquileo lineal o ramificado, no sustituido que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo arileno es un fenileno, bifenileno o fenileno-bifenileno no sustituido.

25 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R1 contiene al menos un grupo arileno en la cadena principal.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el grupo alquileo y el grupo arileno están presentes, como alternativa, en la cadena principal del grupo R1.

30 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R1 representa



35 en la que  
 L representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o

10 átomos de carbono, preferentemente, un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, tal como, metileno, etileno, propileno, butileno o amileno;  
 40 R representa un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferentemente, un grupo alquilo que tiene 1, 2 o 3 átomos de carbono, tal como, metilo, etilo o propilo; y  
 n es un número entero de 0 a 4, preferentemente, 0 o 1, más preferentemente, 0.

45 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que R2, R3, R4 y R5, independientemente el uno del otro, representan un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferentemente, un enlace directo, metileno o etileno, más preferentemente, un enlace directo.

50 8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que más del 70 %, más del 80 %, más del 90 % o más del 98 % del politol lleva al menos tres grupos tiol por molécula.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el 100 % del politol lleva al menos tres grupos tiol por molécula.

10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el politol se selecciona de tris(tioglicolato) de trimetilolpropano, tetraquis(tioglicolato) de pentaeritritol, tris (3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol y tetraquis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol.
- 5 11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la amina es una amina terciaria.
- 10 12. Un proceso para la producción de un material de respuesta mecánica que usa la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende: mezclar la resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina, el politol, la amina y los aditivos opcionales entre sí y curar la mezcla para obtener el material de respuesta mecánica.
13. Un material de respuesta mecánica obtenido a partir de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o mediante el proceso de la reivindicación 12.
- 15 14. Uso de una composición de dos partes, que comprende, como Parte I, una resina epoxi multifuncional de tetra-glicidil amina representada mediante la Fórmula (I) general y, como Parte II, un politol y, como catalizador, una amina, para producir un material de respuesta mecánica curado.

Figura 1

