

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 311**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/FR2015/050998**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15720384 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3134455**

54 Título: **Composición para la fabricación de resinas vitriméricas de tipo epoxi/anhídrido que comprenden un poliol**

30 Prioridad:

24.04.2014 FR 1453678

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

20.06.2019

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
Colombes , FR**

72 Inventor/es:

**DUQUENNE, CHRISTOPHE;
MELAS, MICHEL y
BEAUDRAIS, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 311 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 para la fabricación de resinas vitriméricas de tipo epoxi/anhídrido que comprenden un poliol

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que contiene, además de una resina termoendurecible de tipo epoxi y un endurecedor, al menos un poliol y al menos un catalizador de efecto vitrímero. Esta composición permite la fabricación de resinas vitriméricas, es decir, de resinas deformables en estado termoendurecido.

Antecedentes de la técnica

10 Las resinas termoendurecidas tienen la ventaja de presentar una resistencia mecánica, térmica y química elevada y por esta razón pueden reemplazar a los metales en ciertas aplicaciones. Tienen la ventaja de ser más ligeras que los metales. Pueden también emplearse como matrices en materiales compuestos, como adhesivos y como revestimientos. Entre los polímeros termoendurecidos, se pueden citar los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los poliepóxidos, los poliuretanos y los aminoplastos.

15 Las resinas termoendurecibles clásicas deben ser conformadas cuando se producen, en particular deben ser moldeadas de forma que se obtenga de entrada la forma adecuada para su utilización final. En efecto, ya no es posible ninguna transformación una vez que la resina se polimeriza, excepto el mecanizado, que con frecuencia es delicado. Las piezas flexibles o duras y los compuestos a base de resinas termoendurecibles no son ni transformables ni moldeables, no se pueden reciclar ni soldar.

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

25 Además, la conformación de los termoplásticos no puede realizarse más que en gamas de temperaturas muy estrechas. En efecto, cuando se calientan, los termoplásticos se transforman en líquidos cuya fluidez varía abruptamente en la cercanía de las temperaturas de fusión y de transición vítrea, lo cual no permite aplicarles una amplia variedad de métodos de transformación que existen para el vidrio y los metales, por ejemplo. Las resinas termoplásticas fundidas tienen, sin embargo, viscosidades generalmente demasiado elevadas como para prestarse a la impregnación de tejidos con vistas a la obtención de materiales compuestos.

30 En este contexto, se han concebido nuevas resinas con el objetivo de unir a la vez las ventajas de los termoendurecidos y de los termoplásticos. Estos materiales presentan a la vez las propiedades mecánicas y de resistencia a los disolventes de las resinas termoendurecidas y la capacidad de ser remodelables y/o de ser reparados de los materiales termoplásticos. Estos materiales poliméricos que son capaces de pasar indefinidamente de un estado sólido a uno de líquido viscoelástico, como el vidrio, se han denominado "vitrímeros". Al contrario que los termoplásticos, la viscosidad de los vitrímeros varía lentamente con la temperatura, lo cual permite utilizarlos para la fabricación de objetos que tienen formas particulares incompatibles con un procedimiento de moldeo, sin utilizar molde ni controlar de manera precisa la temperatura de conformado.

35 Las propiedades particulares de los vitrímeros están relacionadas con la capacidad de su red de reorganizarse más allá de una cierta temperatura, sin modificar el número de enlaces intramoleculares ni despolimerizarse, bajo el efecto de reacciones de intercambio interno. Estas reacciones suponen una relajación de las tensiones en el seno del material que se hace maleable, conservando su integridad y permaneciendo insoluble en todos los disolventes. Estas reacciones son posibles por la presencia de un catalizador. En el caso de los vitrímeros de tipo epoxy-anhídrido, al igual que en los vitrímeros de tipo epoxi-ácido, obtenidos a partir de una resina termoendurecible de tipo epoxi y de un endurecedor de tipo anhídrido o ácido, respectivamente, se ha sugerido utilizar como catalizador una sal metálica de zinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio o zirconio, preferiblemente el acetilacetato de zinc (documento de las patentes WO 2012/101078; WO 2011/151584). Se ha propuesto además utilizar el triazabicyclodeceno (TBD) como catalizador en sistemas a base de resina epoxi y endurecedor ácido (M. Capelot et al., *ACS Macro Lett.*, 2012, 1, 789-792).

40 Si bien estos materiales presentan efectivamente propiedades vitriméricas ventajosas, se ha puesto en evidencia que éstas podrían mejorarse aún más añadiendo un poliol a las composiciones utilizadas para su preparación, en el sentido en que las tensiones desarrolladas en el seno de los materiales se relajan de forma más completa y más rápida, a tasa de catalizador constante, sin que se vea afectada su estabilidad térmica. Igualmente, se ha observado que en ciertas condiciones la introducción de un poliol en la formulación vitrimérica no modifica, o modifica poco, las temperaturas de transición vítrea: estos resultados no se esperaban, en la medida en que la adición de un poliol en formulaciones termoendurecibles tiene más bien, generalmente, un efecto plastificante. Estos materiales presentan así mejores propiedades de deformación, que son más compatibles con un procedimiento industrial de termoformado.

55

La presencia de poliol en composiciones de resinas epoxi se ha descrito ya en la técnica anterior, por ejemplo, en los documentos de las patentes WO 2009/089145, CA 1 338 243 o US 2013/184379. Sin embargo, no se trata de composiciones vitrimeras del tipo epoxi/anhídrido en el sentido de la presente invención, es decir, de resinas termoendurecibles que se han hecho deformables en el estado termoendurecido por la presencia de un catalizador de efecto vitrimérico.

5

En el documento de la patente WO 2010/121392, un poliol, en particular un diol, reacciona previamente con un anhídrido cíclico, de forma que se obtiene un semi-éster utilizable como endurecedor en la formulación de resina epoxi.

Definiciones

10 Se entiende por resina "termoendurecible" un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula apta para ser reticulada químicamente. Más preferiblemente se entiende un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula apta para ser reticulada químicamente cuando se ha puesto a reaccionar con un endurecedor (también denominado reticulador) en presencia de una fuente de energía, por ejemplo, calor o radiación, y eventualmente de un catalizador.

15 Se entiende por resina "termoendurecida" o "en estado termoendurecido o termoendurecida" una resina termoendurecible reticulada químicamente de tal forma que se haya alcanzado o sobrepasado su punto de gel. Por "punto de gel" se entiende el grado de reticulación a partir del cual la resina ya no es prácticamente nada soluble en los disolventes. Para verificar ello se podrá utilizar cualquier método utilizado de forma clásica por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se podrá emplear el ensayo descrito en el documento de la solicitud de patente WO 97/23516, página 20. Una resina se considera como termoendurecida en el sentido de la invención desde el momento en que su tasa de gel, es decir el porcentaje de su masa residual después de ponerla en un disolvente respecto de su masa inicial antes de ponerla en el disolvente, es igual o superior a 75 %.

20

El término "endurecedor" designa un agente reticulador capaz de reticular una resina termoendurecible. Se trata aquí de un compuesto generalmente polifuncional, portador de funciones de tipo anhídrido y/o ácido capaces de reaccionar con funciones reactivas que lleva la resina.

25

Por "catalizador de efecto vitrimérico" se entiende un catalizador que facilita las reacciones de intercambio interno en el seno de una resina termoendurecida de forma que la hace deformable.

Este catalizador podrá satisfacer, en particular, el ensayo descrito en la publicación de la patente WO2012/101078, en las páginas 14-15.

30 Por "poliol" se entiende, en el sentido de la presente invención, un compuesto que tiene al menos dos funciones hidroxilo, en particular un alcano lineal, ramificado o cíclico que tiene al menos dos funciones hidroxilo.

Cuando se hace referencia a intervalos, las expresiones del tipo "que va de... a..." incluyen los extremos del intervalo. Las expresiones del tipo "comprendido entre...y..." excluyen los extremos del intervalo.

Compendio de la invención

35 La invención tiene como primer objeto una composición que comprende:

- una resina termoendurecible de tipo epoxi y un endurecedor;
- al menos un poliol, y
- al menos un catalizador de efecto vitrimérico;

40 caracterizada porque el poliol es un compuesto que tiene al menos dos funciones hidroxilo escogido entre: dioles, y en particular los glicoles; polialquilenglicoles; trioles; tetraoles; alcoholes polivinílicos y sus mezclas;

y porque el catalizador de efecto vitrimérico se escoge entre:

- piridinas;
- fosfacenos;
- compuestos de tipo guanidina;

45 - sales o complejos metálicos orgánicos o inorgánicos o compuestos organometálicos, de metales escogidos entre tierras raras, metales alcalinos y metales alcalinotérreos y, en especial, los compuestos de Al, Sc, Ti, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Hf, Pb, Bi, Sb, In, Li, Na, K;

- y sus mezclas.

Según la invención, el endurecedor se escoge entre los anhídridos de ácido carboxílico que tienen al menos una función $-C(O)-O-C(O)-$ y los ácidos que tienen al menos dos funciones de ácido carboxílico $-C(O)OH$.

5 Según la invención, el poliol se escoge entre 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, butadien-diol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, neopentilglicol; polietilenglicoles (PEG); polipropilenglicoles (PPG); glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano (TMP), trimetilolbutano, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, pentaeritritol, y sus mezclas.

Se entiende que la composición no comprende compuestos que tienen un grupo asociativo y una función que permite su injerto sobre la resina termoendurecible.

10 Además, la invención tiene por objeto la utilización de la composición previamente citada para la fabricación de un objeto de resina termoendurecida deformable en caliente, así como un objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de la composición según la invención.

15 Asimismo, tiene por objeto un procedimiento de deformación de un objeto tal como se define previamente, tal como un procedimiento de montaje, de soldadura, de reparación o de reciclado, que comprende la aplicación a este objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoendurecida.

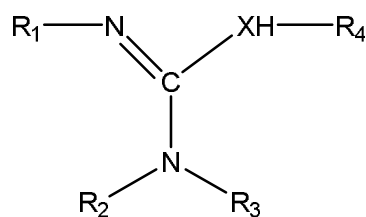
Por último, la invención tiene por objeto la utilización de uno o varios objetos tales como los descritos previamente en los campos de la automoción, la aeronáutica, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la construcción, el sector eléctrico, el sector de los aislamientos eléctricos, la electrónica, el sector eólico, el embalaje o la imprenta.

Descripción detallada

20 Como se ha indicado precedentemente, la composición según la invención tiene al menos un catalizador de efecto vitrimérico. Se entiende que este catalizador está presente, en la composición de la invención, además de los catalizadores que pueden estar ya presentes, de forma intrínseca, en la resina termoendurecible y/o en el endurecedor, como consecuencia de que su preparación se puede realizar en presencia de catalizadores en pequeñas cantidades, o además de catalizadores clásicos de apertura del ciclo epóxido.

25 Este catalizador de efecto vitrimérico se escoge, en especial, entre catalizadores orgánicos, compuestos metálicos y sus mezclas.

Se pueden citar como compuestos preferidos como catalizadores orgánicos de efecto vitrimérico la 4-pirrolidinopiridina y la dimetilaminopiridina, los compuestos de tipo guanidina que responden a la fórmula (I) y sus mezclas:



30 (I)

en la cual:

X designa un átomo de nitrógeno o un grupo $-CH-$;

35 R_1 designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

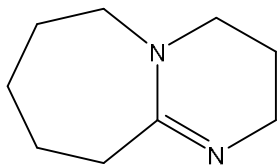
R_2 , R_3 y R_4 designan, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo acetilo;

40 o R_1 y R_2 forman juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado y/ o R_3 y R_4 forman juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado.

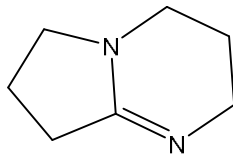
Se prefiere que R_1 y R_2 formen juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferiblemente insaturado, y que R_3 y R_4 formen juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferiblemente saturado.

Se prefiere que los grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o el grupo fenilo no estén sustituidos y que no contengan átomos de nitrógeno.

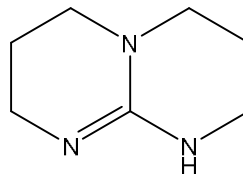
Ejemplos de catalizadores de tipo guanidina utilizables en la presente invención son los siguientes:



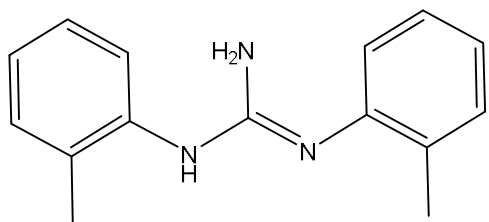
DBU



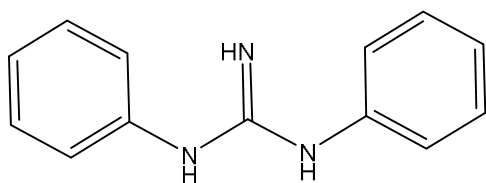
DBN



TBD



DOTG

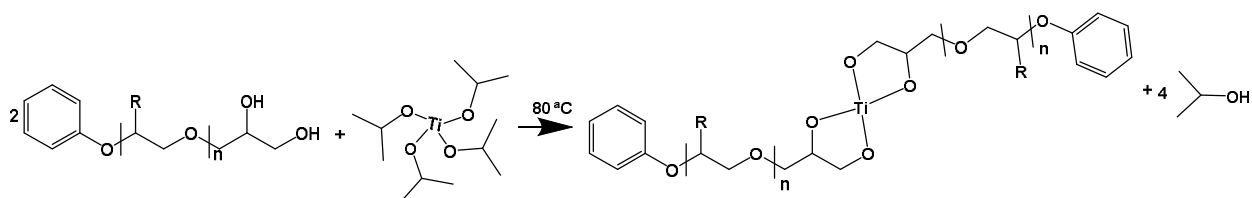


DPG

5 Preferentemente, el catalizador de tipo guanidina es el triazabicyclodeceno (TBD).

Como sales o complejos metálicos orgánicos o inorgánicos, se pueden citar en particular los fosfatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfuros, carboxilatos, alcoholatos, acetilacetatos o dicetiminatos, o compuestos organometálicos, de metales escogidos entre Ti, Zn, Zr y Bi.

10 Más preferiblemente, se utiliza como catalizador metálico de efecto vitrímérico el acetilacetato de zinc o $Zn(acac)_2$ y los alcoholatos de titanio, tales como el propóxido de titanio, el isopropóxido de titanio, el butóxido de titanio y los compuestos resultantes de la reacción de estos alcoholatos con glicoles, tales como los compuestos obtenidos según la siguiente reacción:



Con R = H, metilo

15 n va de 0 a 100,

en particular el bis(3-fenoxi-1,2-propandióxido) de titanio, designado aquí por "Ti(PPD)₂", obtenido con n = 0 en la reacción anterior.

20 Según un modo de realización de la invención, el catalizador representa de 0,1 a 50 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 15 % en moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en moles, respecto de la cantidad molar de funciones epoxi contenidas en dicha resina termoendurecible.

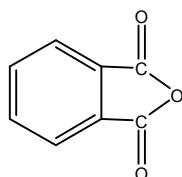
La composición según la invención comprende al menos un endurecedor de resina termoendurecible, denominado "endurecedor ácido" que puede ser del tipo anhídrido de ácido carboxílico, es decir, que tiene al menos una función $-C(O)-O-C(O)-$, o de tipo ácido, que tiene al menos dos funciones de ácido carboxílico $-C(O)OH-$. Según un modo de realización, el endurecedor ácido comprende al menos tres funciones ácido (ya estén en forma de ácido carboxílico libre o de anhídrido de ácido). Esto permite crear una red tridimensional cuando se emplea tal endurecedor para reticular una resina termoendurecible.

Según la invención, se prefiere utilizar un endurecedor de tipo anhídrido de ácido carboxílico.

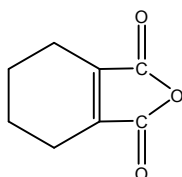
En especial, se pueden utilizar como endurecedores de tipo anhídrido los anhídridos cíclicos, como por ejemplo el anhídrido ftálico, el anhídrido náutico o metilnáutico, el anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA), el anhídrido glutárico; los anhídridos aromáticos parcial o totalmente hidrogenados tales como el anhídrido tetrahidroftálico, o metiltetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico o metilhexahidroftálico, y sus mezclas.

Se pueden citar también como endurecedores de tipo anhídrido el anhídrido succínico, el anhídrido maleico, el anhídrido trimelítico, el aducto de anhídrido trimelítico y de etilenglicol, el anhídrido cloréndico, el anhídrido tetracloroftálico, el dianhidrido piromelítico (PMDA), el dianhidrido de ácido 1,2,3,4 ciclopentanotetracarboxílico, los polianhidridos de ácidos alifáticos tales como el polianhidrido poliazelaico, el polianhidrido polisebácico y sus mezclas.

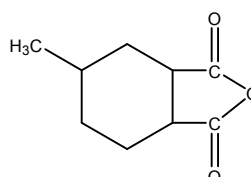
En particular, se pueden usar los anhídridos con las fórmulas siguientes, y sus mezclas:



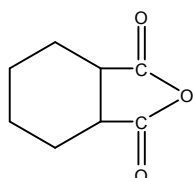
PA



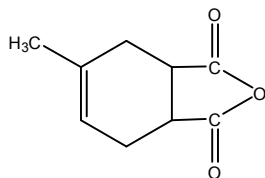
THPA



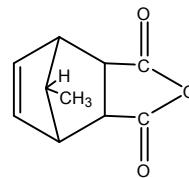
MHHPA



HHPA



MTHPA



MNA

y más preferiblemente el MTHPA.

Asimismo, se puede citar como endurecedor de tipo anhídrido el endurecedor de referencia comercial HY905® vendido por Huntsman, que es una mezcla líquida de varios anhídridos.

Como endurecedores ácidos utilizables según la invención se pueden citar los ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono, los derivados de ácidos grasos, así como sus mezclas.

Se pueden también utilizar como endurecedores ácidos diácidos lineales tales como los ácidos glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, succínico, dodecanodioico y sus homólogos de masas superiores; y sus mezclas.

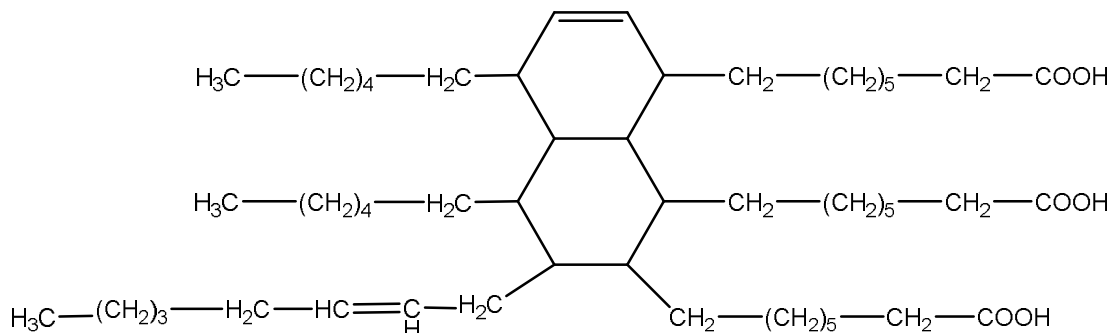
También se pueden usar como endurecedores ácidos diácidos aromáticos tales como los ácidos orto-, meta- o paraftálico, el ácido trimelítico, el ácido tereftálico o el ácido naftalendicarboxílico, así como sus derivados más o menos alquilados y/o parcialmente hidrogenados, por ejemplo, el ácido (metil)tetrahidroftálico, el ácido (metil)hexahidroftálico, el ácido (metil)náutico; y sus mezclas.

Por "derivado de ácido graso", en referencia al endurecedor ácido, se entiende preferiblemente un ácido graso, un éster de ácido graso, un triglicérido, un éster de ácido graso y de alcohol graso, un oligómero de ácido graso, un especial un dímero de ácido graso (oligómero de 2 monómeros idénticos o diferentes) o un trímero de ácido graso (oligómero de 3 monómeros idénticos o diferentes), y sus mezclas.

Se pueden también utilizar como endurecedores ácidos trímeros de ácidos grasos o una mezcla de dímeros y trímeros de ácidos grasos que comprenden, de forma ventajosa, de 2 a 40 átomos de carbono, ventajosamente de origen vegetal. Estos compuestos resultan de la oligomerización de ácidos grasos insaturados tales como: el ácido undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linoléico, ricinoleico, eicosenoico, docosenoico, que se

encuentran habitualmente en los aceites de pino, colza, maíz, girasol, soja, pepitas de uva, lino, yoyoba, así como los ácidos eicosapentaenoico y docosahexaenoico que se encuentran en los aceites de pescado; y sus mezclas.

- 5 Se puede citar como ejemplo de trímero de ácido graso el compuesto de fórmula siguiente, que ilustra un trímero cíclico procedente de ácidos grasos de 18 átomos de carbono, sabiendo que los compuestos disponibles en el comercio son mezclas de isómeros estéricos y de isómeros de posición de esta estructura, eventualmente parcial o totalmente hidrogenados.



Trímero de ácido de 18 átomos de carbono

- 10 Se puede, por ejemplo, utilizar una mezcla de oligómeros de ácidos grasos que contienen dímeros, trímeros y monómeros de ácidos grasos de 18 átomos de carbono lineales o cíclicos, siendo dicha mezcla mayoritaria en dímeros y trímeros y conteniendo un porcentaje bajo (habitualmente menos de 5 %) de monómeros. Preferiblemente, dicha mezcla comprende:
- de 0,1 a 40 %, en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, de monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
 - de 0,1 a 99 % en peso, preferiblemente de 18 a 85 % en peso, de dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
 - de 0,1 a 90 % en peso, preferiblemente de 5 a 85 % en peso, de trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes.
- 20 Se pueden citar, como ejemplos de mezclas dímeros/trímeros de ácidos grasos (% en peso) las siguientes composiciones:
- Pripol® 1017 de Croda, mezcla de 75-80 % de dímeros y 18-22 % de trímeros con del orden de 1-3 % de ácidos grasos monómeros;
 - Pripol® 1048 de Croda, mezcla 50/50 % de dímeros y trímeros;
 - Pripol® 1013 de Croda, mezcla de 95-98 % de dímeros y de 2-4 % de trímeros con 0,2 % máximo de ácidos grasos monómeros;
 - Pripol® 1006 de Croda, mezcla de 92-98 % de dímeros y de un máximo de 4 % de trímeros con 0,4 % máximo de ácidos grasos monómeros;
 - Pripol® 1040 de Croda, mezcla de dímeros y de trímeros de ácidos grasos con al menos 75 % de trímeros y menos de 1 % de ácidos grasos monómeros;
 - Unidyne® 60 de Arizona Chemicals, mezcla de 33 % de dímeros y de 67 % de trímeros con menos de 1 % de ácidos grasos monómeros;
 - Unidyne® 40 de Arizona Chemicals, mezcla de 65 % de dímeros y de 35 % de trímeros con menos de 1 % de ácidos grasos monómeros;
 - Unidyne® 14 de Arizona Chemicals, mezcla de 94 % de dímeros y de 5 % de trímeros y otros oligómeros superiores con del orden de 1 % de ácidos grasos monómeros;
 - Empol® 1008 de Cognis, mezcla de 92 % de dímeros y de 3 % de oligómeros superiores, esencialmente trímeros, con del orden de 5 % de ácidos grasos monómeros;

- Empol® 1018 de Cognis, mezcla de 81 % de dímeros y de 14 % de oligómeros superiores, de los cuales la mayoría son trímeros, con del orden de 5 % de ácidos grasos monómeros;
- Radiacid® 0980 de Oleon, mezcla de dímeros y trímeros con al menos 70 % de trímeros.

5 Los productos Pripol®, Unidyme®, Empol® y Radiacid® comprenden monómeros de ácidos grasos que tienen 18 átomos de carbono y oligómeros de ácidos grasos que corresponden a los múltiplos de los grupos de 18 átomos de carbono.

10 Se pueden citar también como endurecedores ácidos los polioxoalquilenos (polioxoetileno, polioxopropileno,...) que tienen funciones de ácido carboxílico en los extremos, los polímeros que tienen funciones de ácido carboxílico en los extremos, tengan o no una estructura ramificada, escogidos de manera ventajosa entre poliésteres y poliamidas y, preferiblemente, entre poliésteres; y sus mezclas.

También se puede citar como endurecedor ácido el ácido fosfórico.

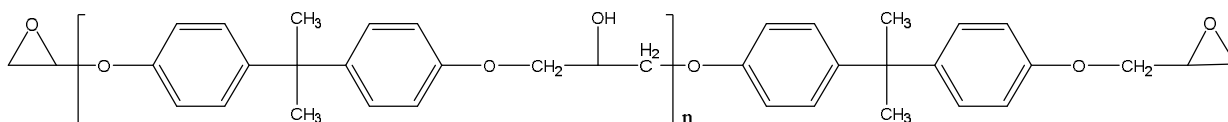
La cantidad de endurecedor es tal que el número de moles de funciones epóxido de la resina puede ir de 50 a 300 %, preferiblemente de 100 a 200 %, preferiblemente de 125 a 150 %, respecto del número de moles de funciones ácido o anhídrido del endurecedor.

15 La composición según la invención puede comprender también al menos una resina termoendurecible que tiene al menos una y, de manera ventajosa, varias funciones epóxido y opcionalmente al menos una y ventajosamente varias funciones hidroxilo libres y/o funciones éster. Se designará tal resina como "resina epoxi".

20 De forma ventajosa, la resina epoxi representa al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso, al menos 40 % en peso, al menos 60 % en peso, incluso 100 % en peso, del peso total de resina termoendurecible presente en la composición.

25 Existen dos grandes categorías de resinas epoxi: las resinas epoxi de tipo glicidilo y las resinas epoxi de tipo no glicidilo. Las resinas epoxi de tipo glicidilo se clasifican a su vez en glicidilo éter, glicidilo éster o glicidilo amina. Las resinas epoxi no glicidilo son de tipo alifático o cicloalifático. Las resinas epoxi glicidilo se preparan mediante una reacción de condensación de un diol, diácido o diamina con epíclorhidrina. Las resinas epoxi no glicidilo se forman por peroxidación de los dobles enlaces olefínicos de un polímero.

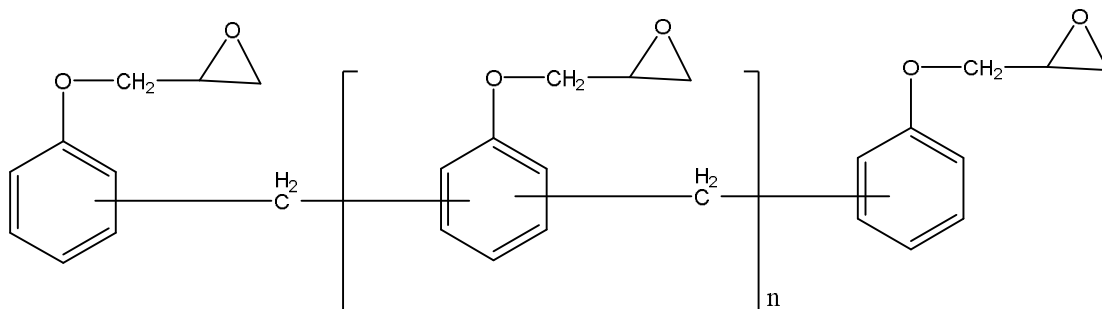
Entre los éteres epoxi glicidilo, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), representado a continuación, es el que se usa más habitualmente.



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

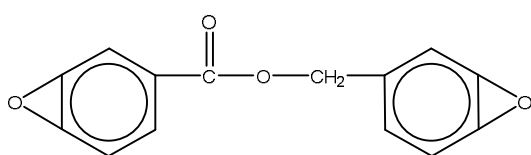
Las propiedades de las resinas DGEBA dependen del valor del grado de polimerización, n, que a su vez depende de la estequiometría de la reacción de síntesis. Por regla general, n varía de 0 a 25.

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

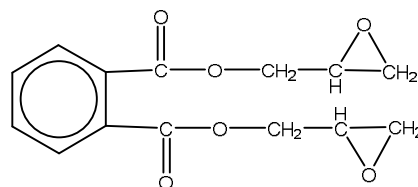


Las resinas epoxi Novolac contienen generalmente varios grupos epóxido. Los múltiples grupos epóxido permiten realizar resinas termoendurecidas de alta densidad de reticulación. Las resinas epoxi Novolac son ampliamente utilizadas para fabricar materiales para microelectrónica debido a su resistencia superior a temperaturas elevadas, a su excelente aptitud para el moldeo y a sus propiedades superiores mecánicas, eléctricas y de resistencia al calor y a la humedad.

La resina termoendurecible utilizable en la presente invención puede por ejemplo escogerse entre los siguientes productos: resinas epoxi Novolac, bisfenol A diglicidiléter (DGEBA), bisfenol A diglicidiléter hidrogenado, bisfenol F diglicidiléter, tetraglicidil metilendianilina, pentaeritritol tetraglicidiléter, trimetilol triglicidiléter (TMPTGE), tetrabromo bisfenol A diglicidiléter, o hidroquinona diglicidiléter, etilenglicol diglicidiléter, propilenglicol diglicidiléter, butilenglicol diglicidiléter, neopentilglicol diglicidiléter, 1,4-butanodiol diglicidiléter, 1,6-hexanodiol diglicidiléter, ciclohexanodimetanol diglicidiléter, polietilenglicol diglicidiléter, polipropilenglicol diglicidiléter, politetrametilenglicol diglicidiléter, resorcinol diglicidiléter, neopentilglicol diglicidiléter, bisfenol A polietilenglicol diglicidiléter, bisfenol A polipropilenglicol diglicidiléter, el éster glicidílico del ácido tereftálico, poli(glicidil-acrilato), poli(glicidil-metacrilato), ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados, en especial aceite de soja epoxidado, aceite de pescado epoxidado, limoneno epoxidado; los ésteres glicidílicos del ácido versático, tales como los comercializados con la denominación CARDURA® E8, E10 y E12 por la empresa Momentive (CARDURA® E10 de CAS 26761-45-5); las resinas cilcoalifáticas epoxidadas comercializadas con la denominación ARALDITE® CY179, CY184, MY0510 y MY720 por la empresa BASF, siendo respectivamente las fórmulas siguientes las de las resinas CY179 y CY184:



(I)



(II)_{el}

isocianurato de triglicidilo (TGIC); metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de glicidilo alcoxilados; alquil glicidil éteres en los que el grupo alquilo tiene de 8 a 10 átomos de carbono; alquil glicidil éteres en los que el grupo alquilo tiene de 12 a 14 átomos de carbono; el éster glicidílico del ácido neodecanoico, butil glicidil éter, cresil glicidil éter, fenil glicidil éter, p-nonifenil glicidil éter, p-nonilfenil glicidil éter, p-t-butilfenil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, neopentilglicol diglicidil éter, el éster diglicidílico de dímero de ácido, ciclohexano dimetanol diglicidil éter, poliglicidil éter de aceite de ricino; y las mezclas de las resinas citadas previamente.

De manera ventajosa, se escoge más particularmente entre: el DGEBA, el bisfenol F diglicidil éter, las resinas Novolac, el TMPTGE, el 1,4-butanodiol diglicidil éter, el ARALDITE® CY184 de fórmula (II) previa, el TGIC, el aceite de soja epoxidado y sus mezclas. Más preferiblemente todavía, se trata de DGEBA.

La composición según la invención comprende además al menos un poliol, es decir, un compuesto que tiene al menos dos funciones hidroxilo. Ejemplos de tales compuestos son, en especial, polihidroxicarbonos lineales o ramificados que no tienen funciones aminadas.

Entre los dioles se pueden escoger los siguientes: 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol y butanodiol. Entre los glicoles se pueden escoger los siguientes: etilenglicol, 1,2-propilenglicol, neopentilglicol; los polialquilenglicoles se escogen preferiblemente entre polietilenglicoles (PEG) o propilenglicoles (PPG); los trioles preferidos son el glicerol, el trimetiloetano, el trimetilolpropano (TMP), el trimetilolbutano y el 1,2,6-hexanotriol; asimismo, se puede utilizar un tetraol, por ejemplo el eritritol o el pentaeritritol.

Se prefieren utilizar como poliol: el glicerol, el trimetilolpropano o el pentaeritritol.

El poliol puede representar de 0,5 % a 40 % y preferiblemente de 2 % a 25 % en moles de funciones hidroxilo, respecto del número de moles de funciones epóxido de la resina termoendurecible.

La composición de la invención puede, eventualmente, comprender uno o varios compuestos adicionales, en la medida en que su presencia no altere las propiedades ventajosas que se derivan de la invención. Ejemplos de tales compuestos adicionales son: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, agentes retardantes de las llamas, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales y sus mezclas.

De manera ventajosa, el contenido de resina termoendurecible y/o de endurecedor va de 10 a 90 % en peso, en especial de 20 % a 80 % en peso e incluso de 30 a 70 % en peso, respecto del peso total de la composición, siendo aportada la cantidad restante hasta el 100 % por el catalizador, el poliol y eventualmente compuestos adicionales escogidos entre los compuestos citados previamente.

Entre los polímeros que se pueden emplear mezclados con la composición de la invención se pueden mencionar: elastómeros termoendurecidos, termoplásticos, elastómeros termoplásticos, aditivos antichoque y sus mezclas.

- 5 Por pigmentos se entiende partículas coloreadas insolubles en la composición de la invención. Como pigmentos utilizables en la composición de la invención se pueden citar los siguientes: óxido de titanio, negro de carbono, nanotubos de carbono, partículas metálicas, sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y cualquier otro pigmento mineral; se pueden citar también las ftalocianinas, las antraquinonas, las quinacridonas, las dioxazinas, los pigmentos azoicos y cualquier otro pigmento orgánico; pigmentos naturales (granza(rubia), índigo, púrpura, cochinilla, etc) y las mezclas de pigmentos.
- Por colorantes, se entienden las moléculas solubles en la composición de la invención y que tienen la capacidad de absorber una parte de la radiación visible.
- 10 Entre las cargas que se pueden emplear en la composición de la invención, se pueden mencionar las cargas usadas de manera clásica en las formulaciones de polímeros. Se pueden citar, sin que la relación sea limitadora: sílice, arcillas, negro de carbono, caolín, talco, carbonato de calcio, filamentos metálicos y sus mezclas.
- Entre las fibras que se pueden emplear en la composición de la invención se pueden mencionar: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras de poliamidas, fibras de aramid, fibras celulósicas y nanocelulósicas o incluso fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú...) y sus mezclas.
- 15 La presencia, en la composición de la invención, de pigmentos, de colorantes o de fibras capaces de absorber la radiación, o sus mezclas, puede servir para asegurar el calentamiento de un material o de un objeto fabricado a partir de tal composición, por medio de una fuente de radiación tal como un láser.
- La presencia, en la composición de la invención, de pigmentos, de fibras o de cargas conductoras de la electricidad tales como negro de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, polvos metálicos, partículas magnéticas o sus mezclas, se puede utilizar para asegurar el calentamiento de un material o de un objeto fabricado a partir de tal composición, por efecto Joule, por inducción o por microondas. Tal calentamiento puede permitir el empleo de un procedimiento de fabricación, de transformación o de reciclado de un material o de un objeto siguiendo un proceso que se describirá más adelante en este texto.
- 20 Los compuestos adicionales se pueden escoger también entre uno o varios otros catalizadores y/o endurecedores, de cualquier naturaleza, conocidos por el experto en la técnica, que desempeñan estos papeles, en la medida en que no alteren las propiedades ventajosas que se derivan de la invención. Se denominarán "catalizador adicional" y "endurecedor adicional".
- 25 Según una forma de ejecución preferida de la invención, la composición aquí descrita contiene uno o varios catalizadores adicionales que son específicos para la apertura del epóxido, tales como:
- 30 - aminas terciarias, eventualmente bloqueadas, como, por ejemplo: el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (comercializado por ejemplo con el nombre Ancamine), el o-(dimetilaminometil)fenol, la bencildimetilamina (BDMA), el 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (DABCO), el cloruro de metiltribencilamonio;
- imidazoles, como 2-metilimidazol (2-MI), 2-fenilimidazol (2-PI), 2-etil-4-metilimidazol (EMI), 1-propilimidazol, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(2-hidroxipropil)imidazol;
- 35 - fosfonios: los halogenuros de tetraalquil y alquiltrifenilfosfonio;
- sales de amina de poliácidos, condensados anilina-formaldehído, N,N-alcanolaminas, boratos de trialcanolaminas, fluoroboratos como la monoetilamina de trifluoruro de boro (BF₃-MEA), fosfinas organosustituidas, sales de monoimidazolina cuaternaria, mercaptanos, polisulfuros;
- y sus mezclas.
- 40 Preferiblemente, el catalizador de apertura de epóxido se escoge entre: aminas terciarias, imidazoles y sus mezclas.
- Las aminas (hetero)aromáticas tales como el 2-metilimidazol y el tris(dimetilaminometil)fenol son las más especialmente preferidas para usar en esta invención.
- El catalizador adicional de apertura de epóxido se emplea, de manera ventajosa, en la composición, en cantidades de 0,1 % a 5 % en moles respecto del número de moles de funciones epóxido que lleva la resina termoendurecible.
- 45 Se pueden emplear también uno o varios catalizadores adicionales de efecto vitrimérico escogidos entre los catalizadores citados en las solicitudes de patentes WO2011/151584, WO2012/101078 y WO2012/152859, siempre en la medida en que su presencia no altere las propiedades ventajosas que se derivan de la invención.
- El catalizador adicional de efecto vitrimérico puede por ejemplo estar presente en la composición de la invención a razón de cantidades de 0,1 a 10 % en peso y preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, respecto del peso total de la composición.
- 50

Además, la utilización de un endurecedor adicional permite obtener, para los materiales fabricados *in fine*, una amplia gama de propiedades mecánicas a temperatura ambiente (por ejemplo, control de la temperatura de transición vítrea y/o del módulo de una resina termoendurecida).

5 Como ejemplos de endurecedores adicionales se pueden mencionar los endurecedores de resina epoxi, en particular los esogidos entre aminas, poliamidas, resinas fenólicas, isocianatos, polimercaptanos, dicianodiamidas y sus mezclas.

10 En particular, se puede escoger un endurecedor adicional de tipo amina entre a las aminas primarias o secundarias que tienen al menos una función $-NH_2$ o dos funciones $-NH$ y de 2 a 40 átomos de carbono. Estas aminas se pueden escoger, por ejemplo, entre aminas alifáticas tales como la dietiltriamina, la trietil-tetraamina, la tetraetilen-pentamina, la dihexil-tri-aminina, la cadaverina, la putrescina, la hexanodiamina, la espermina, la iso-foronad-iamina, así como aminas aromáticas tales como la fenilendiamina, el diaminodifenilmetano, la diaminodifenilsulfona, la metilén-bis-cloro-dietil-anilina, la meta-xililéndiamina (MXDA) y sus derivados hidrogenados tales como el 1,3-bis(aminometilciclohexano) (1,3-BAC); y sus mezclas.

15 Un endurecedor adicional de tipo amina se puede escoger también entre las polieteramias, por ejemplo las JEFFAMINE® de Huntsman, eventualmente en mezclas con otros endurecedores adicionales.

Como endurecedores adicionales preferidos, se pueden citar la dietil-tri-aminina, la trietil-tetra-aminina, la hexanodiamina y sus mezclas.

Procedimiento de preparación de la composición

20 Los compuestos de la composición según la invención pueden estar disponibles comercialmente o bien se pueden sintetizar fácilmente por el experto en la técnica a partir de materias primas disponibles comercialmente.

La composición de la invención se puede obtener simplemente poniendo en contacto los compuestos que contiene. Preferiblemente, esta puesta en contacto se efectúa a una temperatura que va de 15 °C a 130 °C, en especial de 50 °C a 125 °C. La puesta en contacto se puede efectuar con o sin medio de homogeneización.

25 Según un modo de realización particular, el procedimiento comprende una primera etapa en el curso de la cual el catalizador se preintroduce en la resina o el endurecedor, preferiblemente en el endurecedor. Entonces, el catalizador puede estar en forma de dispersión si se trata de un polvo, o de una disolución. Esta dispersión o disolución se puede realizar a temperatura ambiente o en caliente para obtener las características de viscosidad deseadas.

30 Generalmente el poli-ol se introduce con uno de los componentes de la disolución, en particular se incorpora en el endurecedor, y puede facilitar así la solubilización del catalizador en el endurecedor.

Kits

La composición conforme a la invención se puede preparar a partir de un kit que tiene al menos:

- una primera composición que comprende el catalizador, solo, o con el endurecedor o la resina termoendurecible o el poli-ol;
- 35 - llegado el caso, una segunda composición que comprende el poli-ol;
- llegado el caso, una tercera composición que comprende el endurecedor;
- llegado el caso, una cuarta composición que comprende la resina termoendurecible.

Las diferentes composiciones se pueden almacenar juntas o por separado. También es posible almacenar juntas algunas de estas composiciones manteniéndolas a la vez separadas de las otras composiciones.

40 Generalmente, las diferentes composiciones se almacenan a temperatura ambiente.

Preferiblemente, la composición que comprende el catalizador comprende también el endurecedor y el poli-ol.

Preferiblemente, cuando la tercera y la cuarta composición están las dos presentes en el kit, están en un envase adaptado para impedir que se produzca una reacción de reticulación entre la resina termoendurecible y el endurecedor sin intervención de un operario.

45 El envase puede consistir en un recipiente que tiene dos o incluso tres o cuatro compartimentos internos que permiten el almacenamiento separado de cada una de las composiciones. Según una variante, el kit puede consistir en un solo y único recipiente, que contiene una mezcla de cantidades apropiadas de dos o tres composiciones. En este último caso, la intervención del operario se limita, de manera ventajosa, a calentar la mezcla.

Se puede prever un medio que permite poner en contacto los contenidos de los distintos compartimentos, de manera ventajosa de forma que se permita iniciar la reticulación en el recipiente.

- 5 Se puede también prever un kit que consiste en varios frascos distintos asociados en un mismo embalaje y que tiene cada uno las cantidades adaptadas de cada una de las composiciones para la preparación de la composición de la invención, de forma que se eviten al usuario operaciones de pesada y/o de dosificación.

Utilizaciones

La composición descrita precedentemente se puede utilizar para la fabricación de un objeto de resina termoendurecida deformable en caliente.

La resina termoendurecida obtenida a partir de las composiciones según la invención presenta de manera ventajosa:

- 10 - un tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de tensión normalizada igual a $1/e$ a una temperatura igual a $T_g + 100$ °C y/o a 200 °C, que es inferior a 5000 segundos, preferiblemente inferior a 2000 segundos y más preferiblemente inferior a 1000 segundos;
- 15 - un porcentaje de tensiones σ relajadas al cabo de 5000 segundos a una temperatura igual a $T_g + 100$ °C y/o a 200 °C, que es de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 90 %, más preferiblemente de al menos 95 % e incluso de 100 %,

siendo medidas estas magnitudes según los protocolos indicados en los ejemplos que van más adelante en el texto.

Objetos y sus procedimientos de fabricación

La invención trata también sobre un objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de al menos una composición según la invención.

- 20 Por "objeto" se entiende, en el sentido de la presente invención, una pieza de tres dimensiones. Se incluyen en esta definición los revestimientos, las películas, las láminas, las cintas etc. En especial, los objetos según la invención pueden consistir en revestimientos depositados sobre un soporte, como una capa de protección, una pintura o incluso una película adhesiva. Se incluyen también polvos, granulados, etc...

El objeto según la invención se puede fabricar según un procedimiento de fabricación que comprende:

- 25 a) la preparación o la puesta a disposición de una composición que contiene una resina termoendurecible de tipo epoxi, un endurecedor, un catalizador de efecto vitrímico y un polioliol, a partir de la composición conforme a la invención;
- b) la conformación de la composición obtenida en la etapa a);
- c) la aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina;
- 30 d) el enfriamiento de la resina termoendurecida.

Las etapas a), b) y c) del procedimiento pueden ser sucesivas o simultáneas.

La preparación de la composición se puede hacer en un mezclador, de cualquier tipo de los conocidos por los expertos en la técnica. En especial, se puede hacer poniendo en contacto composiciones como las descritas en relación con el kit para formar una composición según la invención.

- 35 La conformación se puede efectuar mediante cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica de las resinas termoendurecibles, en especial por moldeo. En especial, la invención permite prever, asimismo, otros modos de conformación tales como la preparación mediante colada, el enrollamiento filamentario o bobinado, el moldeo continuo o entre películas, la infusión, la pultrusión, el moldeo por transferencia de resina o RTM (del inglés "resin transfer molding"), la reacción-inyección-moldeo (o RIM), o cualesquiera otros métodos conocidos por los expertos en la técnica, tales como se describen en las obras "Epoxy Polymer", ("Polímeros Epoxi") editada por J. P. Pascault y R. J. J. Williams, Wiley-VCH, Weinheim 2010 o "Chimie Industrielle" ("Química Industrial") por R. Perrin y J. P. Scharff, Dunod, Paris, 1999.
- 40

La conformación puede consistir en una conformación en forma de polvo o de gránulos mediante cualquier técnica conocida por los expertos de la técnica. Asimismo, se puede efectuar una molienda mecánica al final de la etapa d).

- 45 En lo que se refiere a la conformación de la composición en forma de revestimiento, se puede, de manera ventajosa, emplear cualquier método conocido en la materia, en particular: la aplicación de la composición con brocha o con rodillo; la puesta en remojo de un soporte a revestir dentro de la composición; la aplicación de la composición en forma de polvo.

5 Si se prueba a conformar una composición de resina termoendurecida de la técnica anterior de la misma forma que se describe previamente, el material o el objeto obtenido ya no es deformable ni reparable, ni reciclable, una vez que se alcanza o sobrepasa el punto de gel de la resina. La aplicación de una temperatura moderada a tal objeto según la técnica anterior no conduce a ninguna transformación observable o medible y la aplicación de una temperatura muy elevada conduce a la degradación de este objeto.

Al contrario, los objetos de la invención, debido al hecho de que se fabrican a partir de una composición conforme a la invención, se pueden deformar, soldar, reparar y reciclar mediante una elevación de su temperatura.

10 Por “aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina” se entiende generalmente una elevación de temperatura. La aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina puede consistir por ejemplo en un calentamiento a una temperatura que va de 50 a 250 °C, por ejemplo, de 50 a 120 °C. Se puede también efectuar una activación por radiaciones, por ejemplo, por rayos UV o haces electrónicos, o por vía química, en particular radicalica, por ejemplo, por medio de peróxidos.

El enfriamiento de la resina termoendurecida se realiza habitualmente dejando que el material o el objeto vuelva a la temperatura ambiente, con o sin utilización de un medio de enfriamiento.

15 Un objeto conforme a la invención puede ser compuesto. En especial, puede resultar del montaje de al menos dos objetos, de los cuales al menos uno, y ventajosamente los dos, tiene al menos una resina termoendurecida obtenida a partir de al menos una composición conforme a la invención.

20 Se trata, por ejemplo, de un material estratificado, que tiene una superposición de capas de resina termoendurecida obtenida a partir de al menos una composición conforme a la invención que se alternan con capas de madera, de metal, o de vidrio.

25 Un objeto de la invención puede comprender también uno o varios componentes adicionales escogidos entre los citados previamente y, en particular, polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no tejidas, agentes retardantes de las llamas, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales. Cuando tal objeto se fabrica conforme a uno de los procedimientos de fabricación descritos anteriormente en el texto, los compuestos adicionales se pueden introducir antes, durante o después de la etapa a).

Procedimiento de deformación

30 Las resinas termoendurecidas obtenidas como se describe aquí presentan la ventaja de presentar una variación lenta de viscosidad dentro de una amplia gama de temperaturas, lo que hace el comportamiento de un objeto de la invención comparable al de los vidrios inorgánicos y permite aplicarle procedimientos de deformación que no son generalmente aplicables a los plásticos termoduros clásicos.

De este modo, se puede mecanizar aplicando tensiones del orden de 1 a 10 MPa sin que sin embargo fluya bajo su propio peso.

De la misma manera, se puede deformar este objeto a una temperatura superior a la temperatura Tg y luego en un segundo momento eliminar las tensiones internas a una temperatura más elevada.

35 La baja viscosidad de estos objetos a estas temperaturas permite, en especial, la inyección o el moldeo en una prensa. Es preciso apreciar que no se ha constatado ninguna despolimerización a temperaturas elevadas y que los objetos de la invención conservan su estructura reticulada. Esta propiedad permite la reparación de un objeto de la invención que estuviera fracturado en al menos dos partes mediante la simple soldadura de estas dos partes entre sí. No se necesita ningún molde para mantener la forma de los objetos de la invención durante el proceso de reparación a temperaturas elevadas. De la misma forma, se puede transformar un objeto de la invención por aplicación de una tensión mecánica a una parte solamente del objeto sin recurrir a un molde, ya que los objetos de la invención no fluyen. No obstante, los objetos de gran tamaño, que además tienen tendencia a desmoronarse, se podrán mantener mediante un soporte como se hace en el trabajo con el vidrio.

45 De este modo, un objeto tal como el descrito previamente se puede deformar según un procedimiento que comprende la aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea. El montaje, la soldadura, la reparación y el reciclado constituyen un caso particular de este procedimiento de deformación. Preferiblemente, para permitir la deformación con una duración compatible con una aplicación industrial, el procedimiento de deformación comprende la aplicación al objeto de la invención de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea Tg de la resina termoendurecida que contiene.

50 Habitualmente, tal procedimiento de deformación es seguido por una etapa de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, eventualmente con aplicación de al menos una tensión mecánica. Por “tensión mecánica” se entiende, en el sentido de la presente invención, la aplicación de una fuerza mecánica, localmente, o sobre toda una parte del objeto, de tal forma que esta fuerza mecánica tienda a una conformación o deformación del objeto. Entre las tensiones mecánicas que se pueden emplear se pueden mencionar: la presión, el moldeo, el mezclado, la extrusión,

55

5 el soplado, la inyección, el estampado, la torsión, la flexión, la tracción y el cizallamiento. Puede tratarse por ejemplo de una torsión aplicada al objeto de la invención en forma de cinta. Puede tratarse de una presión aplicada con ayuda de una placa o de un molde sobre una o varias caras de un objeto de la invención, o del estampado de un motivo en una placa o una lámina. También puede tratarse de una presión ejercida paralelamente sobre dos objetos de la invención en contacto uno con el otro de forma que se provoque la soldadura de esos dos objetos. En el caso en el que el objeto de la invención consista en granulados, la tensión mecánica puede consistir en un proceso de mezcla, por ejemplo, en el seno de un mezclador o alrededor del husillo de una extrusora. También puede consistir en una inyección o en una extrusión. La tensión mecánica puede también consistir en un soplado, que puede por ejemplo aplicarse a una lámina del objeto de la invención. Asimismo, la tensión mecánica puede consistir en múltiples tensiones distintas, de la misma o diferente naturaleza, aplicadas de forma simultánea o sucesiva a todo el objeto de la invención o a parte de él, o de forma localizada.

10 Este procedimiento de deformación puede incluir una etapa de mezcla o de aglomeración del objeto de la invención con uno o con varios componentes adicionales escogidos entre los citados previamente y, en particular, polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no tejidas, agentes retardantes de las llamas, agentes antioxidantes, lubricantes.

15 La elevación de la temperatura en el procedimiento de deformación se puede realizar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica, como calentamiento por conducción, convección, inducción, por punto, infrarrojos, microondas o radiante. Los medios que permiten provocar una elevación de temperatura para emplear los procedimientos de la invención comprenden: un horno, un horno microondas, una resistencia de calentamiento, una llama, una reacción química exotérmica, un haz láser, una plancha, una pistola de aire caliente, una cuba de ultrasonidos, un punzón calentador, etc. La elevación de temperatura se puede hacer por etapas o no y su duración se adapta al resultado esperado.

20 Si bien la resina no fluye durante su deformación, gracias a las reacciones de intercambio interno, escogiendo una temperatura, una duración de calentamiento y condiciones de enfriamiento adecuadas, la nueva forma puede estar exenta de cualquier tensión residual. En consecuencia, el objeto no se fragiliza o fractura por la aplicación de la tensión mecánica. Y si el objeto deformado se recalienta posteriormente, no volverá a su primera forma. En efecto, las reacciones de intercambio interno que se producen a alta temperatura favorecen una reorganización de los puntos de reticulación de la red de la resina termoendurecida, de forma que se anulen las tensiones mecánicas. Una duración suficiente del calentamiento permite anular completamente estas tensiones mecánicas internas en el objeto, las cuales han sido causadas por la aplicación de la tensión mecánica externa.

25 Este método permite, en consecuencia, obtener formas complejas estables, difíciles e incluso imposibles de obtener por moldeo, a partir de formas elementales más simples. En especial, es muy difícil obtener por moldeo formas resultado de una torsión. De manera complementaria, la elección de condiciones de temperatura, de duración de calentamiento bajo tensión y de enfriamiento apropiadas permite transformar un objeto de la invención controlando a la vez la persistencia de ciertas tensiones mecánicas internas en el seno de este objeto; si el objeto así transformado se recalienta posteriormente, se puede realizar una nueva deformación controlada de este objeto por liberación controlada de las tensiones.

Procedimientos de reciclaje

Asimismo, el objeto obtenido según la invención se puede reciclar:

- 40 - ya sea por tratamiento directo del objeto: por ejemplo, un objeto de la invención roto o dañado se repara mediante un procedimiento de deformación tal como el que se acaba de describir en este texto y puede, de esta forma, volver a encontrar su función de uso anterior u otra función;
- 45 - ya sea porque el objeto se reduce a partículas por aplicación de molienda mecánica, y las partículas así obtenidas se emplean a continuación en un procedimiento de fabricación de un objeto conforme a la invención. En especial, según este procedimiento, las partículas se someten, simultáneamente, a una elevación de temperatura y a una tensión mecánica que permiten su transformación en un objeto según la invención.

50 La tensión mecánica que permite la transformación de las partículas en objeto puede incluir, por ejemplo, una compresión en un molde, un proceso de mezcla, y/o una extrusión. Este método permite, en especial, mediante la aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica adecuada, moldear nuevos objetos a partir de los objetos de la invención.

Otra ventaja de la invención es la de permitir fabricar objetos a base de resina termoendurecida a partir de materias primas sólidas. Estas materias primas sólidas son así objetos según la invención en forma de piezas, de una unidad elemental o de un conjunto de unidades elementales.

Por “unidades elementales” se entienden piezas que tienen una forma y/o un aspecto adaptado a su posterior transformación en objeto, como, por ejemplo: partículas, gránulos, bolitas, bastoncillos, placas, hojas o láminas, películas, cintas, varillas, tubos, etc.

5 Por “conjunto de unidades elementales” se entiende al menos 2 unidades elementales, por ejemplo, al menos 3, al menos 5, al menos 10, incluso al menos 100 unidades elementales. Con este objetivo se puede emplear cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Estas piezas elementales son transformables luego, bajo la acción conjunta del calor y de una tensión mecánica, en objetos de la forma deseada: por ejemplo, se pueden cortar cintas por estampación en piezas de la forma escogida más pequeñas, se pueden superponer láminas y se pueden montar por compresión. Estas piezas elementales a base de resina endurecida se pueden almacenar, transportar y manipular más fácilmente que las formulaciones líquidas de las cuales proceden. En efecto, la etapa de transformación de las piezas elementales según la invención puede ser realizada por el usuario final sin equipo químico (no toxicidad, sin fecha de caducidad, sin emisiones de COV, sin pesada de reactivos).

De este modo, un caso particular del procedimiento de deformación ya descrito comprende:

- 15 a) la utilización como materia prima de un objeto de la invención en forma de una unidad elemental o de un conjunto de unidades elementales;
- b) la aplicación simultánea de una tensión mecánica y de una elevación de temperatura para conformar el objeto para formar un nuevo objeto;
- c) el enfriamiento del objeto resultante de la etapa b).

20 Otra ventaja de este procedimiento es que permite el reciclado del nuevo objeto fabricado, de forma que éste se puede reacondicionar en forma de unidades o piezas elementales, las cuales, a su vez, se puede conformar de nuevo, según la invención.

El procedimiento de reciclado de un objeto de la invención puede comprender:

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

Aplicación

30 Los campos de aplicación de la presente invención son principalmente los de las resinas termoendurecibles, en particular los de las resinas epoxi, en especial el sector del automóvil (que agrupa cualquier tipo de vehículo motorizado, incluyendo los vehículos pesados), el sector aeronáutico, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la construcción, el sector eléctrico, el sector de los aislamientos eléctricos, la electrónica, el sector eólico, el embalaje y la impresión.

35 Las composiciones, materiales y objetos de la invención se pueden incorporar, por ejemplo, en formulaciones, en especial con aditivos típicos como cargas, antioxidantes, retardantes de llama, protectores UV, pigmentos, colorantes. Las formulaciones pueden servir, por ejemplo, en el estucado del papel, la fabricación de tintas, de pinturas. Los materiales u objetos de la invención se pueden utilizar en forma de polvos, de granulados, o incluso se pueden incorporar en materiales compuestos, en particular los que tienen fibras de vidrio, de carbono, de aramida, o de origen vegetal (fibras de lino, de cáñamo,...). Estas fibras pueden ser fibras largas o cortas, tejidas o no tejidas. Las composiciones de la invención se pueden aplicar también como revestimientos, por ejemplo, como barnices de protección de metales, en protección de tuberías, para protección de suelos.

40 Asimismo, las composiciones de la invención pueden servir para fabricar adhesivos, de forma ventajosa los que son termoreticulables o fotoreticulables, para encapsular conectores (la composición de la invención se puede aplicar mediante inyección o el método de relleno conocido por “potting”), para realizar piezas de aislantes eléctricos o incluso para realizar prototipos.

45 Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo de comparación 1: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 1 % de TBD

Se ha preparado un material vitrímero tal como se describe a continuación.

50 A un vaso de precipitados se añaden una resina epoxi de tipo DGEBA (DER332 de DOW, masa epoxi equivalente: 174 g/eq), en forma de líquido viscoso, así como TBD (ALDRICH) a razón de 1 % molar de catalizador por mol de

- funciones epóxido. El vaso de precipitados se coloca en un baño de aceite termostatzado a 100 – 120 °C hasta disolución del catalizador en la resina, para obtener una mezcla homogénea y transparente. Se añade a continuación, a esta mezcla, fuera del baño, anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) (peso molecular = 166,18 g/mol), en una proporción molar de funciones epóxido de la resina a funciones anhídrido del endurecedor de 1/0,8 y luego se homogeneiza el conjunto durante algunos minutos en el baño, antes de verterlo en un molde metálico hueco de 70 x 140 x 3 mm ligeramente siliconado. El molde se solidariza mediante una junta de silicona a una placa metálica recubierta de un revestimiento de Teflon y luego se introduce el conjunto en una prensa calentadora regulada previamente a una temperatura de 140 °C y puesta, en el inicio de la cocción, a una presión de 10 bares. La cocción se realiza durante 17 horas.
- Se ha medido la Tg y el módulo de conservación del material así obtenido. Para hacerlo, se ha sometido una muestra de este material (denominada a partir de ahora “muestra 1”) a un análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés). Más precisamente, se ha fijado entre dos pinzas una barra de dimensiones 10 x 30 x 3 mm y se ha sometido a torsión rectangular (deformación impuesta de 0,05 %) en un aparato RDA3 de RHEOMETRIC SCIENTIFIC, con una frecuencia de 1 Hz, efectuando un barrido de temperaturas de 25 a 250 °C con una rampa de temperaturas de 3 °C/min. Se ha determinado el valor de T α en la punta del pico de la curva de tan δ y se ha considerado a continuación como la Tg de la muestra, mientras que el módulo de conservación G' se ha determinado en la meseta cauchótica a 200 °C.

Este material presentaba una Tg de 148 °C y un módulo de conservación G' de 14 MPa.

Ejemplo 2: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 1 % de TBD y de un polioli

- Se han preparado tres muestras de manera idéntica a la muestra del ejemplo 1, excepto por el hecho de que se ha añadido un polioli a la mezcla de reacción, incorporado en forma líquida al anhídrido. Se han medido igualmente la Tg y el módulo de conservación G' de los materiales así obtenidos, datos que se recogen en la tabla 1 que va a continuación.

Tabla 1

| Muestra | 2a | 2b | 2c |
|------------------|----------|----------|------|
| Polioli | Glicerol | Glicerol | TMP* |
| % moles OH/epoxi | 10 | 20 | 10 |
| Tg (°C) | 146 | 144 | 144 |
| G' (MPa) | 15 | 15 | 16,7 |

*trimetilopropano

Se aprecia que estos polioles permiten aumentar ligeramente el módulo de conservación de los materiales, que traduce su densidad de reticulación, sin afectar de forma sensible a su Tg. Esto muestra que los polioles se han incorporado a la red polimérica y que no se comportan como plastificantes, contrariamente a lo que cabría esperar.

Ejemplo de comparación 3: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 1 % de DBU

- Se preparó una muestra de material (3) de manera idéntica a la del ejemplo 1, excepto por el hecho de que el catalizador fue reemplazado por DBU (diazabicycloundeceno). Este material presenta una Tg de 132 °C y un módulo de conservación a 200 °C de 13,6 MPa.

Ejemplo 4: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 1 % de DBU y de un polioli

- Se preparó una muestra de material (4) de manera idéntica a la muestra del ejemplo 3, excepto por el hecho de que se añadió un polioli (TMP) en forma líquida a la mezcla de reacción. Este material presenta una Tg de 132 °C y un módulo de conservación a 200 °C de 12,4 MPa.

Ejemplo de comparación 5: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 10 % de acetilacetato de zinc

- Se preparó una muestra de material (5) de manera idéntica a la del ejemplo 1, excepto por el hecho de que el catalizador fue reemplazado por acetilacetato de Zn o Zn(acac)₂, con una proporción molar de las funciones epóxido de la resina a las funciones anhídrido del endurecedor de 1/1. Este material presenta una Tg de 130 °C y un módulo de conservación a 200 °C de 13,5 MPa.

Ejemplo 6: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 10 % de acetilacetato de zinc y de un polioli

Se preparó una muestra de material (6) de manera idéntica a la muestra del ejemplo 5, excepto por el hecho de que se añadió un polioliol (TMP) en forma líquida a la mezcla de reacción. Este material presenta una Tg de 125 °C y un módulo de conservación a 200 °C de 11 MPa.

5 La Tg y el módulo de conservación G' de los materiales así obtenidos en los ejemplos 3 a 6 se recogen en la tabla 2 que va a continuación.

Tabla 2

| Muestra | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------|------|------|------|-----|
| Polioliol | - | TMP | - | TMP |
| % moles OH/epoxi | 0 | 20 | 0 | 15 |
| Tg (°C) | 132 | 132 | 130 | 125 |
| G' (MPa) | 13,6 | 12,4 | 13,5 | 11 |

Ejemplo 7: propiedades mecánicas

Se han evaluado las propiedades vitriméricas de los materiales de los ejemplos 1 a 6.

10 En concreto, se han sometido las muestras 1, 2a a 2c, y 3 a 6 a una experiencia que consiste en imponer a una probeta de 40 x 20 x 2 mm una deformación bajo flujo de nitrógeno, en flexión 3 puntos, con ayuda de un aparato Metravib del tipo DMA50N, después de que la muestra haya sido llevada a una temperatura igual a Tg + 100 °C o a 200 °C y estabilizada durante 5 minutos a esta temperatura. Se sigue la evolución de las tensiones inducidas en el material para mantener la deformación constante, durante 5000 segundos y se mide con ayuda de un captador. A
 15 continuación, se impone a la muestra una fuerza igual a cero y se mide la deformación (recuperación) de la muestra durante 5000 segundos adicionales. Cuando el material conserva la deformación que se le ha impuesto, se considera que todas las tensiones se han relajado. Se sigue entonces la tensión normalizada (σ/σ_0) en función del tiempo y se obtiene, para cada ensayo, el tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de tensión normalizada igual a 1/e, así como el porcentaje de tensiones relajadas al cabo de 5000 segundos, designado a
 20 continuación como σ_{5000s} .

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3 que va a continuación.

Tabla 3

| Muestra | 1 (comparación) | 2a | 2b | 2c | 3 (comparación) | 4 | 5 (comparación) | 6 |
|----------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----------------|------|-----------------|-----|
| τ (s) | 1015 | 385 | 315 | 670 | >5000 | 1560 | 1565 | 860 |
| σ_{5000s} (%) | 100 | 100 | 100 | 93 | 51 | 91 | 84 | 100 |

25 Como puede observarse en esta tabla, los catalizadores según la invención (muestras 2a a 2c, 4 y 6) permiten obtener materiales capaces de relajar sus tensiones de manera también completa, y más rápida, que el material obtenido en ausencia de polioliol en la mezcla de reacción (muestras 1, 3 y 5). Por lo tanto, presentan mejores propiedades vitriméricas.

Ejemplo 8: Estudio de estabilidad térmica

30 Se ha evaluado la estabilidad térmica del material de los ejemplos 2a y 2b. Los resultados se han comparado con los obtenidos con el material del ejemplo de comparación 1. La medida se ha efectuado por ATG en un aparato Perkin Elmer de tipo TGA7, efectuando un barrido de temperaturas de 25 °C a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

35

Tabla 4

| | 1 | 2a | 2b |
|-----------------------------|-----|-----|-----|
| % de pérdida (1 h a 250 °C) | 3,2 | 3,3 | 4,2 |
| T (°C) a 1 % de pérdida | 288 | 283 | 287 |

Estos resultados confirman que la adición de polioli no afecta a la estabilidad térmica de los materiales vitriméricos.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- 5
- una resina termoendurecible de tipo epoxi y un endurecedor escogido entre los anhídridos de ácido carboxílico que tienen al menos una función $-C(O)-O-C(O)-$ y los ácidos que tienen al menos dos funciones de ácido carboxílico $-C(O)OH$.
 - al menos un poliol, y
 - al menos un catalizador de efecto vitrimérico;

10 caracterizada porque el poliol es un compuesto que tiene al menos dos funciones hidroxilo escogido entre: 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, butadienodiol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, neopentilglicol; polietilenglicoles (PEG); polipropilenglicoles (PPG); glicerol, trimetiletano, trimetilopropano (TMP), trimetilolbutano, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, pentaeritritol, y sus mezclas,

y porque el catalizador de efecto vitrimérico se escoge entre:

- 15
- piridinas;
 - fosfacenos;
 - compuestos de tipo guanidina;
 - sales o complejos metálicos orgánicos o inorgánicos o compuestos organometálicos, de metales escogidos entre tierras raras, metales alcalinos y metales alcalinotérreos y, en especial, los compuestos de Al, Sc, Ti, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Hf, Pb, Bi, Sb, In, Li, Na, K;
- 20
- y sus mezclas.

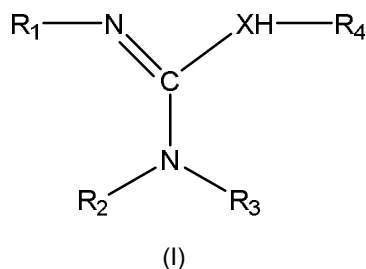
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliol es el glicerol, el trimetilopropano o el pentaeritritol.

3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el poliol representa de 0,5 % a 40 % y, preferiblemente, de 2 % a 25 % en moles de funciones hidroxilo, respecto del número de moles de funciones epóxido de la resina termoendurecible.

25

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el catalizador se escoge entre:

- la 4-pirrolidinopiridina y la dimetilaminopiridina;
- los compuestos de tipo guanidina de fórmula (I):



en la cual:

X designa un átomo de nitrógeno o un grupo $-CH-$;

35 R_1 designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

R_2 , R_3 y R_4 designan, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo acetilo;

o R₁ y R₂ forman juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado y/ o R₃ y R₄ forman juntos y con los átomos a los cuales están unidos un heterociclo saturado o insaturado;

- 5 - los fosfatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfuros, carboxilatos, alcoholatos, acetilacetatos o dicetiminatos metálicos, o los compuestos organometálicos, de metales escogidos entre Ti, Zn, Zr y Bi, preferiblemente el acetilacetato de zinc o los alcoholatos de titanio;
- y sus mezclas.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el catalizador se escoge entre los compuestos triazobicyclodeceno (TBD), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononeno (DBN), diortotoluidinaguanidina (DOTG) o 1,3-difenilguanidina (DPG).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el catalizador se escoge entre propóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio y compuestos que resultan de la reacción de estos alcoholatos con glicoles, tal como el bis(3-fenoxi-1,2-propandióxido) de titanio.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el catalizador representa de 0,1 a 50 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 15 % en moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 % en moles, respecto de la cantidad molar de funciones epoxi contenidas en dicha resina termoendurecible.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la resina termoendurecible es un diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el endurecedor se escoge entre anhídridos de ácidos carboxílicos.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido de resina termoendurecible y de endurecedor va de 10 % a 90 % en peso, en especial de 20 % a 80 % en peso e incluso de 30 a 70 % en peso, respecto del peso total de la composición, siendo aportado el resto de la composición hasta el 100 % por el catalizador, el polioliol y, eventualmente, por compuestos adicionales escogidos entre: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no tejidas, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales y sus mezclas.

11. Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de un objeto de resina termoendurecida deformable en caliente.

12. Objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Procedimiento de deformación de un objeto, tal como un procedimiento de montaje, de soldadura, de reparación o de reciclaje, que comprende la aplicación a un objeto conforme a la reivindicación 12 de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoendurecida.

14. Utilización de uno o varios objetos conformes a la reivindicación 12 en los campos de la automoción, la aeronáutica, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la construcción, el sector eléctrico, el sector de los aislamientos eléctricos, la electrónica, el sector eólico, el embalaje y la impresión.