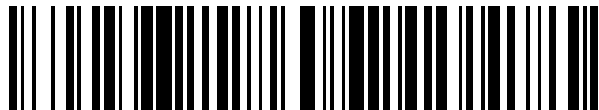


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 873**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015 PCT/FR2015/050951**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15718553 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3134454**

54 Título: **Composición para la fabricación de resinas vitriméricas de tipo epoxi/anhidrido que comprenden un catalizador orgánico**

30 Prioridad:

24.04.2014 FR 1453676

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

07.07.2020

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DUQUENNE, CHRISTOPHE;
MELAS, MICHEL;
GENTILHOMME, PHILIPPE y
DISSON, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 771 873 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 catalizador orgánico

Campo de la invención

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

Antecedentes de la técnica

- 10 Las resinas termoendurecidas (o termoduras) tienen la ventaja de presentar una gran resistencia mecánica, térmica y química y, por esta razón, pueden reemplazar a los metales en algunas aplicaciones. Tienen a ventaja de ser más ligeras que los metales. También se pueden emplear como matrices en materiales compuestos, como adhesivos y como revestimientos. Entre los polímeros termoduros, se pueden citar los poliésteres insaturados, los fenoplastos, los poliepóxidos, los poliuretanos y los aminoplastos.

- 15 Las resinas termoendurecibles clásicas deben implementar, en particular se deben modular, de forma que se obtenga de entrada la forma adecuada para la utilización final. En efecto, una vez que la resina es polimerizada, o termoendurecida, no es ya posible ninguna transformación, excepto el mecanizado que a menudo es suave. Las piezas blandas o duras y los materiales compuestos a base de resinas termoendurecibles no son transformables ni moldeables, no se pueden reciclar ni soldar.

- 20 De forma paralela a las resinas termoendurecibles, se ha puesto a punto una clase de materiales poliméricos, los termoplásticos. Los termoplásticos pueden ser conformados 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, el conformado de los termoplásticos solo se puede realizar en intervalos de temperatura muy estrechos. En efecto, cuando se calientan los termoplásticos se vuelven líquidos cuya fluidez varía abruptamente en la proximidad de las temperaturas de fusión y de transición vítrea, lo que no permite aplicarles toda una variedad de métodos de transformación que existen para el vidrio y para los metales, por ejemplo. Las resinas termoplásticas fundidas tienen, sin embargo, viscosidades generalmente demasiado elevadas para prestarse a la impregnación de los tejidos con el fin de obtener materiales compuestos. El documento US 6.124.381 divulga una composición de epóxido-anhídrido de ácido que comprende una triazina sustituida como catalizador y un anhídrido de ácido carboxílico como agente endurecedor.
- 30

- En este contexto, las resinas vitriméricas han sido concebidas con el objetivo de unir a la vez las ventajas de los termoduros y 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 volver a ser conformados y/o ser reparados de los materiales termoplásticos. Estos materiales poliméricos que son capaces de pasar indefinidamente de un estado sólido a uno líquido viscoelástico, como el vidrio, se han denominado "vitrimeros". Contrariamente a los termoplásticos, la viscosidad de los vitrimeros varía lentamente con la temperatura, lo que permite utilizarlos para la fabricación de objetos que tienen formas particulares incompatibles con un procedimiento de moldeo, sin utilizar molde ni controlar de forma precisa la temperatura de conformado.
- 35

- 40 Las propiedades particulares de los vitrimeros están relacionadas con la capacidad de su red para reorganizarse por encima de una 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 a la vez su integridad y permaneciendo insoluble en cualquier disolvente. Estas reacciones se hacen posibles por la presencia de un catalizador. En el caso de los vitrimeros de tipo epoxi-anhídrido, obtenidos a partir de una resina termoendurecible de tipo epoxi y de un endurecedor de tipo anhídrido, se ha sugerido utilizar como catalizador una sal metálica de zinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio o zirconio, preferentemente el acetilacetato de zinc (WO 2012/101078). Del mismo modo, se han sugerido diferentes catalizadores para una utilización en sistemas híbridos termoduros/supramoleculares obtenidos a partir de una resina termoendurecible, de un endurecedor de tipo anhídrido o preferentemente de tipo ácido y de un compuesto que comprende un grupo asociativo y una función que permita su injerto en la resina termoendurecible (WO 2012/152859). Esos catalizadores pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica y se puede tratar principalmente del triazabiciclododeceno (TBD), aunque se prefiere, incluso en este caso, el acetilacetato de zinc. Además se ha propuesto utilizar el TBD como catalizador en sistemas a base de resina epoxi y endurecedor ácido (M. Capelot *et al.*, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 789-792). En esta solicitud el TBD se utiliza en una proporción de 5% molar con respecto al número de moles de funciones epoxi en la resina termoendurecible. Nada permitía pensar que este catalizador podía ser utilizado en un sistema a base de resina epoxi y de endurecedor de tipo anhídrido y no ácido, en la medida en que las reacciones en el seno de estos dos sistemas son muy diferentes y conducen principalmente a una red diéster y a hidroximonoésteres respectivamente. Además, no era previsible que este catalizador pudiera ser utilizado en los sistemas a base de
- 55

endurecedor de tipo anhídrido en una cantidad mucho menor que en los sistemas a base de endurecedor de tipo ácido. Además, el TBD tiene un punto de ebullición de 125-130°C, y se habría esperado que su incorporación en un sistema epoxi-anhídrido se acompañara de limitaciones en la temperatura de utilización, con el riesgo de ver aparecer fisuras, burbujas o deformaciones.

- 5 Sin embargo, los inventores han demostrado que la utilización de TBD como catalizador en los sistemas epoxi-anhídrido permitía obtener materiales que presentan propiedades vitrímicas mejoradas con respecto a los materiales obtenidos a partir del acetilacetato de zinc, en el sentido que las tensiones desarrolladas en el seno de los materiales se relajaban de forma más completa y más rápida y esto a tasas de catalizador menores. Los materiales utilizados usando el TBD presenta así mejores propiedades de deformación, que son más compatibles con un procedimiento industrial de termomoldeo que requiere una deformación y una relajación de las tensiones muy rápidas a los ritmos industriales utilizados.

Además de esta aptitud para la deformación no se obtiene en perjuicio de la densidad de reticulación y, por lo tanto, de las propiedades mecánicas del material, que pueden por otra parte ser moduladas ajustando la tasa de TBD.

- 15 Además, otro inconveniente del acetilacetato de zinc es el hecho de que a las temperaturas (de 250 a 350°C) requeridas para la transformación, este catalizador no es suficientemente estable, lo que provoca desprendimientos gaseosos durante las manipulaciones en caliente del material, traduciéndose por una pérdida de masa medida principalmente por análisis termogravimétrico (ATG). Se ha observado que el TBD presentaba una estabilidad térmica mejor que el acetilacetato de zinc.

Definiciones

- 20 Por resina "termoendurecible" se entiende un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula apta para ser reticulada químicamente. Se entiende más preferiblemente un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula apta para ser reticulada químicamente cuando se pone a reaccionar con un endurecedor (denominado también reticulante) en presencia de una fuente de energía, por ejemplo calor o radiación, y eventualmente de un catalizador.
- 25 Por resina "termoendurecida" o "en estado termoendurecido" se entiende una resina termoendurecible reticulada químicamente de forma que se alcance o se supere su punto de gel. Por "punto de gel" se entiende el grado de reticulación a partir del que la resina ya no es prácticamente soluble en los disolventes. Se podrá utilizar cualquier método utilizado clásicamente por el experto en la técnica para verificarlo. Por ejemplo, se podrá utilizar el ensayo descrito en la solicitud WO 97/23516, página 20. Una resina se considera como termoendurecida en el sentido de la invención cuando su tasa de gel, es decir el porcentaje de su masa residual después de ponerla en un disolvente con respecto a la masa inicial antes de ponerla en un disolvente es igual o superior a 75%.

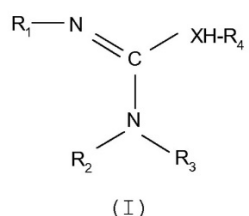
El término "endurecedor" denomina un agente reticulante apto para reticular una resina termoendurecible. Se trata en este caso de un compuesto generalmente polifuncional, portador de funciones anhídrido reactivas capaces de reaccionar con funciones reactivas llevadas por la resina.

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

Resumen de la invención

La invención tiene como primer objetivo una composición que comprende al menos:

- un catalizador que comprende, y preferentemente que está constituido por, un compuesto de fórmula (I):



40

en la que:

X designa un átomo de nitrógeno o un grupo -CH-, preferentemente X es el átomo N,

R₁ designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄,

R₂, R₃ y R₄ designan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄, o un grupo acetilo,

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

- 5 - una resina termoendurecible que comprende al menos una y ventajosamente varias funciones epóxido y opcionalmente al menos una y ventajosamente varias funciones hidroxilo libre y/o éster, y un endurecedor de resina termoendurecible elegido entre los anhídridos de ácido carboxílico.

10 El catalizador anterior se denominará a continuación "catalizador orgánico de efecto vitrimérico" o "catalizador de efecto vitrimérico". El catalizador de efecto vitrimérico facilita las reacciones de intercambio interno en el seno de una resina termoendurecida de forma que la vuelve deformable. Se entiende que este catalizador está presente en la composición de la invención, además de los catalizadores susceptibles de estar ya presentes de forma intrínseca en la resina termoendurecible y/o en el endurecedor, debido a su preparación que puede realizarse en presencia de catalizadores de contenido bajo, o además de los catalizadores clásicos de apertura del ciclo epóxido.

La invención tiene igualmente como objetivo un kit para la fabricación de dicha composición, que comprende al menos:

- 15 - una primera composición que comprende el catalizador, solo o con el endurecedor o la resina termoendurecible;
 - eventualmente una segunda composición que comprende el endurecedor;
 - eventualmente una tercera composición que comprende la resina termoendurecible.

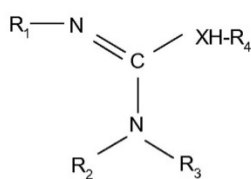
20 Además tiene como objetivo la utilización de la composición citada anteriormente para la fabricación de un objeto de resina termoendurecida deformable en caliente, así como un objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de la composición según la invención.

25 La invención tiene también como objetivo un procedimiento de deformación de un objeto tal como se ha definido anteriormente, tal como un procedimiento de ensamblado, de soldadura, de reparación o de reciclaje, 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, tiene como objetivo la utilización de uno o varios objetos, tal como se han descrito anteriormente, en los campos del automóvil, la aeronáutica, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la edificación, el sector eléctrico, el aislamiento eléctrico, la electrónica, el sector eólico, el embalaje y la imprenta.

Descripción detallada

30 Como se ha indicado anteriormente, la composición según la invención comprende un catalizador de efecto vitrimérico, de fórmula (I):



(I)

en la que:

X designa un átomo de nitrógeno o un grupo -CH-,

35 R₁ designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄,

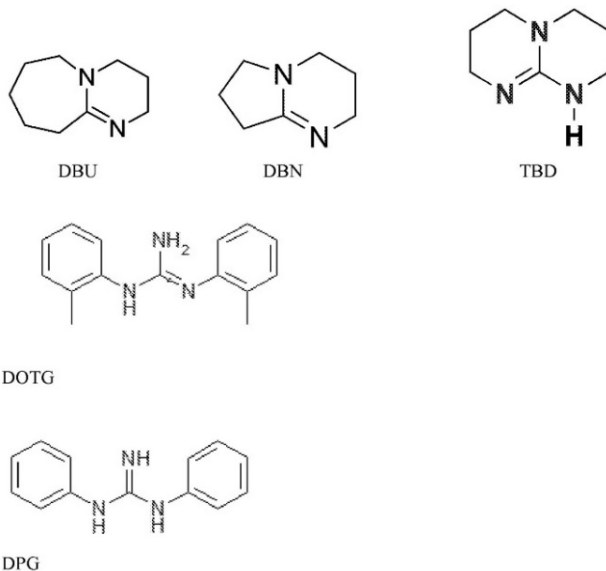
R₂, R₃ y R₄ designan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄, o un grupo acetilo,

40 o R₁ y R₂ forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado y/o R₃ y R₄ forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado.

Se prefiere que R₁ y R₂ formen juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferentemente insaturado, y que R₃ y R₄ formen juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferentemente saturado.

Se prefiere que los grupos alquilo de C₁-C₆ o fenilo no estén sustituidos y que los grupos R₁ y R₂ no contengan ningún átomo de nitrógeno.

Ejemplos de catalizadores de efecto vitrimérico que se pueden utilizar en la presente invención son los siguientes:



- 5 Estos catalizadores podrán ser designados igualmente por catalizadores de tipo guanidina. Preferentemente, el catalizador de efecto vitrimérico es el triazabicyclodeceno (TBD).

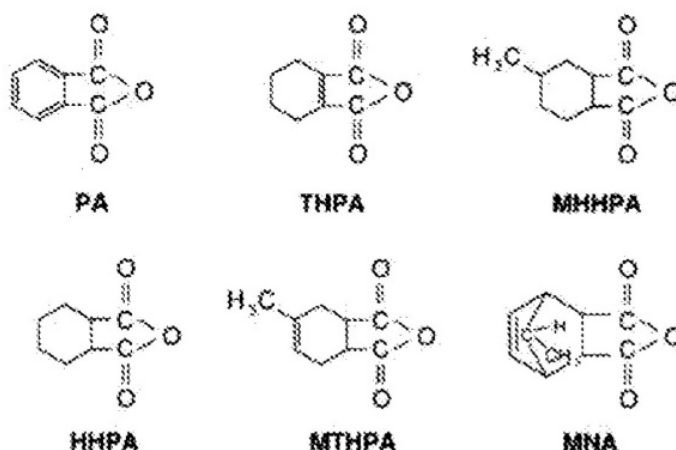
Según un modo de realización de la invención, el catalizador representa de 0,1 a menos de 5% en moles, preferentemente de 0,1 a 4% en moles, más preferentemente de 0,5 a 2% en moles, con respecto a la cantidad molar de funciones epoxi contenidas en dicha resina termoendurecible.

- 10 La composición según la invención comprende al menos un endurecedor de tipo anhídrido de ácido carboxílico (que comprende al menos una función -C(O)-O-C(O)-).

Principalmente se pueden citar como endurecedores de tipo anhídrido los anhídridos cíclicos, como por ejemplo el anhídrido ftálico, el anhídrido nádico o metilnádico, el anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA), el anhídrido glutárico; los anhídridos aromáticos parcial o totalmente hidrogenados, como el anhídrido tetrahidroftálico, o metiltetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico o metilhexahidroftálico; y sus mezclas.

- 15 Se pueden citar también como endurecedores de tipo anhídrido, el anhídrido succínico, el anhídrido maleico, el anhídrido trimetílico, el aducto de anhídrido trimetílico y de etilenglicol, el anhídrido cloréndico, el anhídrido tetracloroftálico, el dianhídrido pirometílico (PMDA), el dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, los polianhídridos de ácidos alifáticos, tales como el polianhídrido poliazelaico, el polianhídrido polisebácico y sus mezclas.

- 20 Se pueden utilizar principalmente, los anhídridos de las fórmulas siguientes y sus mezclas:



y más preferentemente el MTHPA.

También 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.

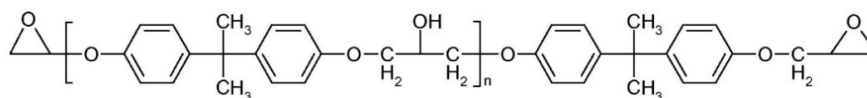
5 Ventajosamente, la cantidad de endurecedor es tal que el número de moles de funciones epóxido de la resina puede ir de 50 a 300%, preferentemente de 100% a 200%, preferentemente de 125 a 150%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido del endurecedor.

La composición según la invención comprende al menos una resina termoendurecible que comprende al menos una y ventajosamente varias funciones epóxido y opcionalmente al menos una y ventajosamente varias funciones hidroxilo libres y/o funciones éster. Dicha resina se denominará "resina epoxi".

10 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 la resina termoendurecible presente en la composición.

15 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 glicidil éter, glicidil éster y glicidil 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 epiclorhidrina. Las resinas epoxi no glicidilo se forman por peroxidación de los dobles enlaces olefínicos de un polímero.

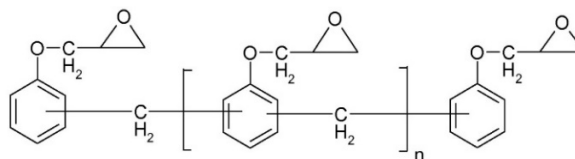
Entre los éteres epoxi glicidilo, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) representado a continuación es el utilizado más habitualmente.



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

25 Las propiedades de las resinas de 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.

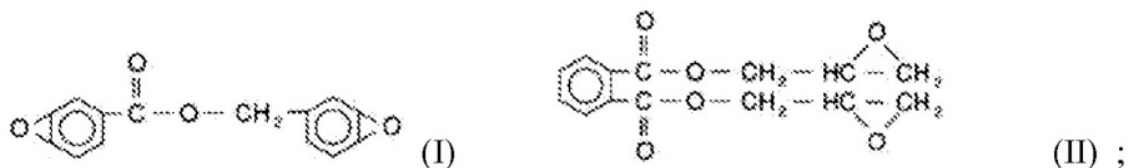
Las resinas epoxi Novolac (cuya fórmula se representa a continuación) son glicidil éteres de resinas fenólicas novolacas. Se obtienen por reacción de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una resina fenólica novolaca seguida de una reacción con epiclorhidrina en presencia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



30 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 se utilizan ampliamente para fabricar materiales para la microelectrónica debido a su resistencia superior a elevada temperatura, por su excelente aptitud para el moldeo y por sus propiedades superiores mecánicas, eléctricas, de resistencia al calor y a la humedad.

35 La resina termoendurecible que se puede utilizar en la presente invención se puede elegir, por ejemplo, entre: las resinas epoxi Novolac, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), el diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado, el diglicidil éter de bisfenol F, la tetraglicidil metilen dianilina, el pentaeritritol tetraglicidil éter, el trimetilol triglicidil éter (TMPTGE), el tetrabromo diglicidil éter de bisfenol A, o el diglicidil éter de hidroquinona, el etilenglicol diglicidil éter, el propilenglicol diglicidil éter, el butilenglicol diglicidil éter, el neopentilglicol diglicidil éter, el 1,4-butanodiol diglicidil éter, el 1,6-hexanodiol diglicidil éter, el ciclohexanodimetanol diglicidil éter, el polietilenglicol diglicidil éter, el polipropilenglicol diglicidil éter, el politetrametilenglicol diglicidil éter, el resorcinol diglicidil éter, el neopentilglicol diglicidil éter, el polietilenglicol diglicidil éter de bisfenol A, el polipropilenglicol diglicidil éter de bisfenol A, el diglicidil éter del ácido tereftálico, el poli(glicidil-acetato), el poli(glicidil-metacrilato), los ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, los aceites vegetales epoxidados principalmente el aceite de soja epoxidado, los aceites de pescado epoxidados y el limoneno epoxidado; los glicidil ésteres del ácido versático, tales como los comercializados con la denominación CARDURA®

E8, E10 o E12 por la sociedad Momentive (CARDURA® E10 de CAS 26761-45-5); las resinas cicloalifáticas epoxidadas comercializadas con la denominación ARALDITE® CY179, CY184, MY0510 y MY720, por la sociedad Huntsman, las resinas CY179 y la CY184 que responden respectivamente a las fórmulas siguientes:



5 el isocianurato de triglicidilo (TGIC); el metacrilato de glicidilo, los (met)acrilatos de glicidilo alcoxilados; los (alquil de C₈-C₁₀) glicidil éteres, los (alquil de C₁₂-C₁₄) glicidil éteres, el glicidil éster del ácido neodecanoico, el butil glicidil éter, el cresil glicidil éter, el fenil glicidil éter, el p-nonifenil glicidil éter, el p-nonilfenil glicidil éter, el p-t-butil fenil glicidil éter, el 2-etilhexil glicidil éter, el neopentil glicol diglicidil éter, el diglicidil éster de dímero de ácido, el ciclohexano dimetanol diglicidil éter, el poliglicidil éter de aceite de ricino; y las mezclas de las resinas citadas anteriormente.

10 Ventajosamente, se elige más particularmente entre: el DGEBA, el diglicidil éter de bisfenol F, las resinas Novolac, el TMPTGE, el 1,4-butanodiol diglicidil éter, el ARALDITE® CY184 de fórmula (II) anterior, el TGIC, el aceite de soja epoxidada y sus mezclas. Más preferentemente todavía, se trata del DGEBA.

15 Según un modo de realización, la composición está constituida por el catalizador de efecto vitrimérico, el endurecedor, y una resina termoendurecible epoxi, tales como se han definido anteriormente. Según este modo de realización, el número de moles de catalizador puede ir de 0,1 a 10%, preferentemente de 0,5 a 5%, preferentemente de 0,5 a 2%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido. El número de moles de funciones epóxido de la resina puede ir de 50 a 300%, preferentemente de 100% a 200%, preferentemente de 125 a 150%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido del endurecedor.

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

25 Ventajosamente, el contenido de resina termoendurecible y de endurecedor va de 10% a 90% en peso, principalmente de 20% a 80% en peso, incluso de 30 a 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, estando aportado el resto hasta el 100% por el catalizador y eventualmente por compuestos adicionales elegidos entre los compuestos citados anteriormente.

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

30 Por pigmentos se entienden partículas coloreadas insolubles en la composición de la invención. Como pigmentos que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar el óxido de titanio, el negro de carbono, los nanotubos de carbono, las partículas metálicas, la sílice, los óxidos metálicos, los sulfuros metálicos o cualquier otro pigmento mineral, igualmente se pueden citar la ftalocianinas, las antraquinonas, las quinacridonas, las dioxazinas, los pigmentos azoicos o cualquier otro pigmento orgánico, los pigmentos naturales (garanza, índigo, púrpura, cochinilla, etc.) y las mezclas de pigmentos

35 Por colorantes se entienden moléculas solubles en la composición de la invención y que tienen la capacidad de absorber una parte de la radiación visible.

Entre las cargas que se pueden emplear en las composiciones de la invención, se pueden mencionar las cargas utilizadas clásicamente en las formulaciones de polímeros. Se pueden citar sin que esto sea limitativo: la sílice, el negro de carbono, el caolín, el talco, el carbonato de calcio, los filamentos metálicos y sus mezclas.

40 Entre las fibras que se pueden emplear en la composición de la invención, se pueden mencionar: las fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras de poliamidas, fibras de aramid, fibras celulósicas y nanocelulósicas o también fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú, ...) y sus mezclas.

45 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 dicha 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 el 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 dicha

composición, por efecto Joule, por inducción o por microondas. Dicho calentamiento puede permitir la realización de un procedimiento de fabricación, de transformación o de reciclaje de un material o de un objeto según un procedimiento que se describirá a continuación.

- 5 Los compuestos adicionales se pueden elegir así entre otro u otros varios catalizadores y/o endurecedores, de cualquier naturaleza conocida por los expertos en la técnica, que desempeñen estas funciones en la medida en que no alteren las propiedades ventajosas que se derivan de la invención. Se denominarán "catalizador suplementario" y "endurecedor suplementario".

Según una forma de realización preferida de la invención, la composición descrita en la presente memoria comprende uno o varios catalizadores suplementarios que son específicos de la apertura de epóxido, tales como:

- 10 - las aminas terciarias, eventualmente bloqueadas, como por ejemplo: el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (por ejemplo comercializado con el nombre Ancamina), el o-(dimetilaminometil)fenol, la bencildimetilamina (BDMA), el 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (DABCO) y el cloruro de metilbencil amonio.
- 15 - los imidazoles, como los 2-metilimidazol (2-MI), 2-fenilimidazol (2-PI), 2-etil-4-metilimidazol (EMI), 1-propilimidazol, cloruro de 1-etil-3-metilimidazol y 1-(2-hidroxipropil)imidazol.
- 15 - los fosfonios: los halogenuros de tetraalquilo y alquiltrifenilfosfonio.
- las sales de amina de poliácidos, los condesados de anilina-formaldehído, las N,N-alcanolaminas, los boratos de trialcanolaminas, los fluoroboratos como la monoetilamina de trifluoruro de boro (BF₃-MEA), las fosfinas organosustituidas, las sales de monoimidazolina cuaternaria, los mercaptanos y los polisulfuros.
- y sus mezclas.

- 20 Preferentemente, el catalizador de apertura de epóxido se elige entre: las aminas terciarias, los imidazoles y sus mezclas.

Las aminas (hetero)aromáticas tales como el 2-metilimidazol y el tris(dimetilaminometil)fenol son más particularmente preferidas para una utilización de esta invención.

- 25 Este catalizador suplementario de apertura de epóxido se utiliza ventajosamente en la composición a razón de 0,1% a 5% molar con respecto al número de moles de funciones epóxido que lleva la resina termoendurecible.

También se puede utilizar uno o varios catalizadores suplementarios de efecto vitrímérico elegidos entre los catalizadores citados en las solicitudes WO2011/151584, WO2012/101078 y WO2012/152859, siempre en la medida en la que su presencia no altere las propiedades ventajosas que se derivan de la invención.

- 30 El catalizador suplementario de efecto vitrímérico puede, por ejemplo, estar presente en la composición de la invención a razón de 0,1 a 10% en peso y preferentemente de 0,1 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

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

- 35 Como ejemplos de endurecedores suplementarios, se pueden mencionar los endurecedores de resina epoxi, en particular los elegidos entre las aminas, las poliamidas, los ácidos policarboxílicos, las resinas fenólicas, los anhídridos (eventualmente distintos de los descritos anteriormente como endurecedores ácidos), los isocianatos, los polimercaptanos, las dicianodiamidas y sus mezclas.

- 40 En particular, se puede elegir un endurecedor suplementario de tipo amina entre las aminas primarias o secundarias que tienen al menos una función -NH₂ o dos funciones -NH y de 2 a 40 átomos de carbono. Estas aminas se pueden elegir, por ejemplo, entre las aminas alifáticas tales como la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina, la dihexilentriamina, la cadaverina, la putrescina, la hexanodiamina, la espermina, la isoformonadiamina, así como las aminas aromáticas, tales como la fenilendiamina, el diaminodifenilmetano, la diaminodifenilsulfona, la metilbisclorodietilanilina, la meta-xililenodiamina (MXDA) y sus derivados hidrogenados, tales como el 1,3-bis(aminometilciclohexano) (1,3-BAC); y sus mezclas.

- 45 Un endurecedor suplementario de tipo amina también se puede elegir entre las poliéter-aminas, por ejemplo las Jeffaminas de Huntsman, eventualmente mezcladas con otros endurecedores suplementarios.

Como endurecedores suplementarios preferidos, se pueden citar la dietilentriamina, la trietilentetramina, la hexanodiamina y sus mezclas.

- 50 Según un modo de realización preferido de la invención, la composición descrita en la presente memoria comprende además al menos un polioliol, es decir un compuesto que comprende al menos dos funciones hidroxilo, en particular un polihidroxialcano lineal o ramificado, tal como el glicerol, el trimetilolpropano o el pentaeritrol. En efecto, se ha observado que la adición de este compuesto a la mezcla de reacción permitía mejorar aún más las propiedades vitríméricas del material, es decir obtener un material capaz de relajar más completamente y más rápidamente las tensiones después de la aplicación de una deformación.

Procedimiento de preparación de la composición

Los compuestos de la composición según la invención bien están disponibles comercialmente o bien pueden ser sintetizados fácilmente por el experto en la técnica a partir de materias primas disponibles comercialmente.

- 5 La composición de la invención se puede obtener simplemente poniendo en contacto los compuestos que comprende. Esta puesta en contacto se realiza preferentemente a una temperatura que va de 15°C a 130°C, principalmente de 50°C a 125°C. La puesta en contacto se puede realizar con o sin medios de homogenización.

- 10 Según un modo de realización particular, el procedimiento comprende una primera etapa en el transcurso de la cual el catalizador de efecto vitrímico se preintroduce en la resina o en el endurecedor, preferentemente en el endurecedor. El catalizador puede estar entonces en forma de dispersión, si se trata de un polvo, o de disolución. Esta dispersión o disolución se puede realizar a temperatura ambiente o en caliente para obtener las características de viscosidad deseadas.

Kits

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

- 15 - una primera composición que comprende el catalizador, solo o con el endurecedor o la resina termoendurecible;
 - eventualmente, una segunda composición que comprende el endurecedor;
 - eventualmente, una tercera composición que comprende la resina termoendurecible.

Igualmente, es posible prever un kit para la fabricación de un objeto según la invención que comprende al menos:

- 20 - una primera composición que comprende el catalizador, solo o con el endurecedor o la resina termoendurecible;
 - eventualmente, una segunda composición que comprende el endurecedor;
 - eventualmente, una tercera composición que comprende la resina termoendurecible.

- 25 Las diferentes composiciones se pueden almacenar juntas o separadamente. También es posible almacenar juntas algunas de las composiciones manteniéndolas separadas de las otras composiciones.

Las diferentes composiciones se almacenan generalmente a temperatura ambiente.

Preferentemente, cuando la segunda y tercera composición están ambas 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 operador.

- 30 El envase puede consistir en un recipiente que comprende dos o incluso tres compartimentos internos que permiten el almacenamiento separado de cada una de las composiciones. Según una variante, el kit puede consistir en un único recipiente que contiene una mezcla de las cantidades apropiadas de las dos o tres composiciones. En este último caso, la intervención de operador se limita ventajosamente a un calentamiento.

- 35 Puede estar previsto un medio que permita poner en contacto los contenidos de los diferentes compartimentos, ventajosamente de forma que se permita iniciar la reticulación en el recipiente.

También se puede prever un kit que consiste en varios frascos diferentes asociados en un mismo embalaje y que comprende 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 utilizador las operaciones de pesada y/o de dosificación.

Utilizaciones

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

La resina termoendurecida obtenida a partir de la composición según la invención es deformable en caliente.

Por deformable "en caliente" se entiende a una temperatura (T) superior a la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoendurecida.

- 45 La resina termoendurecida obtenida a partir de la composición según la invención presenta ventajosamente:
 - una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida entre 60 y 170°C, preferentemente entre 80 y 150°C, más preferentemente entre 100 y 140°C,

- un tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de tensión normalizada igual a $1/e$ a una temperatura igual a $T_g+100^\circ\text{C}$ y/o a 200°C , que es inferior a 5.000 segundos, preferentemente inferior a 2.000 segundos, más preferentemente inferior a 1.000 segundos,
- un porcentaje de tensiones σ liberadas al cabo de 5.000 segundos a una temperatura igual a $T_g+100^\circ\text{C}$ y/o a 200°C , que es de al menos 80%, preferentemente de al menos 90%, más preferentemente de al menos 95%, incluso de 100%,
- un módulo de conservación (G') en la meseta plástica, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C , superior a 5 MPa, preferentemente superior o igual a 10 MPa, incluso superior o igual a 15 MPa,

midiéndose estos valores según los protocolos indicados en los ejemplos siguientes.

10 **Objetos y sus procedimientos de preparación**

La invención se refiere igualmente a un objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de al menos una composición según la invención.

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. Los objetos según la invención pueden consistir principalmente en revestimientos depositados sobre un soporte, como una capa de protección, una pintura o también una película adhesiva. Se incluyen igualmente los polvos, los gránulos, etc.

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

- a) preparar o suministrar una composición según la invención,
- b) dar forma a la composición resultante de la etapa a)
- c) aplicar una energía que permita el endurecimiento de la resina,
- d) enfriar la resina termoendurecida.

La preparación de la composición se puede hacer en un mezclador de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica. Principalmente, se puede hacer poniendo en contacto las composiciones descritas en relación con el kit de manera que se forme una composición según la invención.

El conformado se puede realizar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica en el campo de las resinas termoendurecibles, principalmente por moldeo. Notablemente, la invención permite prever igualmente otros modos de conformado tales como colada, enrollamiento de filamentos, moldeo en continuo o entre películas, infusión, pultrusión, moldeo por transferencia de resina o RTM (por "*resin transfer molding*"), reacción-inyección-moldeo (o RIM) o cualquier método conocido por los expertos en la técnica, tales como las descritas en los trabajos "*Epoxy Polymer*", editado por J. P. Pascault y R. J. J. Williams, Wiley-VCH, Weinheim 2010 o "*Chimie Industrielle*" por R. Perrin y J. P. Scharff, Dunod, París 1999.

El conformado puede consistir en dar forma de polvo o de gránulos mediante cualquier técnica conocida por el experto de la técnica. Igualmente se puede realizar una trituración mecánica a la salida de la etapa d).

En lo que se refiere al conformado de la composición en forma de revestimiento, se puede utilizar ventajosamente cualquier método conocido en la materia, en particular: la aplicación de la composición con brocha o con rodillo; la inmersión de un soporte que se quiere revestir en la composición; la aplicación de la composición en forma de polvo.

Si se intenta conformar una composición de resina termoendurecida de la técnica anterior de la misma forma que se ha descrito anteriormente, el material o el objeto obtenido no es deformable ni reparable, ni reciclable después de que se alcanza o se supera el punto de gel de la resina. La aplicación de una temperatura moderada a dicho objeto según la técnica anterior no lleva a ninguna transformación observable o medible, y la aplicación de una temperatura muy elevada lleva a la degradación de este objeto.

Por el contrario, los objetos de la invención, debido al hecho de que están fabricados a partir de una composición según la invención, se pueden deformar, soldar, reparar o reciclar mediante una elevación de su temperatura.

Por "aplicación de una energía que permita 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, por ejemplo, consistir en un calentamiento a una temperatura que va de 50 a 250°C , por ejemplo de 50 a 120°C . También se puede realizar una activación por radiaciones, por ejemplo mediante radiación UV o haz de electrones, 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.

Un objeto según la invención puede ser compuesto. Puede resultar principalmente del ensamblado de al menos dos objetos, de los que al menos uno y ventajosamente los dos comprende al menos una resina termoendurecida obtenida a partir de una composición según la invención.

Se trata, por ejemplo, de un material estratificado, que comprende una superposición en alternancia de capas de resina termoendurecida obtenida a partir de al menos una composición según la invención y capas de madera, de metal o de vidrio.

- 5 Un objeto de la invención puede comprender igualmente uno o varios componentes adicionales elegidos entre los citados anteriormente y, en particular: los polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, agentes retardantes de la llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio y metales. Cuando dicho objeto está fabricado según uno de los procedimientos de fabricación descritos anteriormente, los compuestos adicionales se pueden introducir antes, durante o después de la etapa a).

Procedimiento de deformación

- 10 Las resinas termoendurecidas obtenidas como se ha descrito en la presente memoria tienen la ventaja de presentar una variación lenta de la viscosidad en un amplio intervalo de temperaturas, lo que hace que el comportamiento de un objeto según la invención sea comparable al de los vidrios inorgánicos y permite aplicarles procedimientos de deformación que no son aplicables generalmente a los termoduros clásicos.

Así, se le puede dar forma aplicando tensiones del orden de 1 a 10 MPa sin que colapse por su propio peso.

- 15 De la misma forma, se puede deformar este objeto a una temperatura superior a la temperatura Tg y después en una segunda fase eliminar las tensiones internas a una temperatura mayor.

- 20 La pequeña viscosidad de estos objetos a estas temperaturas permite principalmente la inyección o el moldeo a presión. Hay que señalar que no se ha constatado ninguna despolimerización a temperatura elevada y los objetos de la invención conservan su estructura reticulada. Esta propiedad permite la reparación de un objeto de la invención que se encontrara fracturado en al menos dos partes mediante una soldadura sencilla de estas partes entre sí. No es necesario ningún molde para mantener la forma de los objetos de la invención durante el procedimiento de reparación a temperaturas elevadas. De la misma forma, se puede transformar un objeto de la invención por aplicación de una tensión mecánica a solo una parte del objeto sin recurrir a un molde ya que los objetos de la invención no colapsan. Sin embargo, los objetos grandes que tienen mayor tendencia a desmoronarse se podrán mantener mediante un
25 armazón, como en el trabajo del vidrio.

- Así, el objeto tal como se ha descrito anteriormente se puede deformar según un procedimiento que comprende la aplicación al objeto de una tensión mecánica a una temperatura (T) superior a la temperatura Tg. El ensamblado, la soldadura, la reparación y el reciclado constituyen un caso particular de este procedimiento de deformación. Preferentemente, para permitir la deformación durante un tiempo compatible con una aplicación industrial, el
30 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.

- Habitualmente, dicho procedimiento de deformación está seguido por una etapa de enfriamiento hasta temperatura ambiente, eventualmente con aplicación de al menos una tensión mecánica. Por "tensión mecánica" se entiende en el
35 sentido de la presente invención, la aplicación de una fuerza mecánica, localmente o sobre todo o parte del objeto, tendiendo esta fuerza mecánica a un conformado o a una deformación de objeto. Entre las tensiones mecánicas que se pueden emplear se pueden mencionar: la presión, el moldeo, el mezclamiento, la extrusión, el soplado, la inyección, el estampado, la torsión, la flexión, la tracción y el cizallamiento. Se puede tratar, por ejemplo, de una torsión aplicada al objeto de la invención en forma de cinta. Se puede tratar de una presión aplicada por medio de una placa o de un molde sobre una o varias caras de un objeto de la invención, del estampado de un patrón en una placa o una lámina.
40 Se puede tratar también de una presión ejercida paralelamente sobre dos objetos de la invención en contacto uno con otro de forma que se provoque la soldadura de estos objetos. En el caso en el que el objeto de la invención consista en gránulos, la tensión mecánica puede consistir en un mezclamiento, por ejemplo en el seno de un mezclador o alrededor del tornillo de una extrusora. También puede consistir en una inyección o una extrusión. La tensión mecánica puede igualmente consistir en un soplado, que puede por ejemplo ser aplicado a una lámina del objeto de la invención.
45 La tensión mecánica puede consistir igualmente en una variedad de tensiones distintas, de la misma naturaleza o no, aplicadas de forma simultánea o sucesiva a todo o parte del objeto de la invención, o de forma localizada.

- Este procedimiento de deformación puede incluir una etapa de mezcla o de aglomeración del objeto de la invención con uno o varios componentes adicionales, elegidos entre los citados anteriormente y, en particular: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, agentes retardantes de la llama, agentes antioxidantes y lubricantes.
50

- La elevación de la temperatura en el procedimiento de deformación se puede realizar por cualquier medio conocido como el calentamiento por conducción, convección, inducción, puntual, infrarrojo, microondas o radiante. Los medios que permiten provocar una elevación de temperatura para la utilización de los procedimientos de la invención comprenden: un horno, un horno microondas, una resistencia calefactora, una llama, una reacción química exotérmica,
55 un haz láser, una plancha, una pistola de aire caliente, una cubeta de ultrasonidos, un punzón calentador,... La elevación de la temperatura se puede realizar por etapas o no y su duración está adaptada al resultado esperado.

Aunque la resina no colapsa durante su deformación, gracias a las reacciones de intercambio, eligiendo la temperatura, la duración del calentamiento y las condiciones de enfriamiento apropiadas, la nueva forma puede estar exenta de cualquier tensión residual. Por lo tanto, el objeto no es fragilizado ni fracturado por la aplicación de la tensión mecánica. Y si el objeto deformado se recalienta posteriormente no volverá a su forma primera. En efecto, las reacciones de intercambio que se producen a temperatura elevada 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 de calentamiento suficiente permite anular completamente estas tensiones mecánicas internas del objeto que han sido causadas por la aplicación de la tensión mecánica externa.

Este método permite obtener, por lo tanto, formas complejas estables, difíciles incluso imposibles de obtener por moldeo, a partir de formas elementales más sencillas. Principalmente, es muy difícil de obtener por moldeo formas que resultan de una torsión. De forma complementaria, la elección de las condiciones de temperatura, de duración del calentamiento en tensión y de enfriamiento apropiadas permite transformar un objeto de la invención controlando a la vez la persistencia de algunas tensiones mecánicas internas en el seno de este objeto, después, si el objeto transformado de esta forma se recalienta posteriormente, se puede realizar una nueva deformación controlada de este objeto por liberación controlada de las tensiones.

Procedimientos de reciclado

El objeto obtenido según la invención puede igualmente ser reciclado:

- bien por tratamiento directo del objeto: por ejemplo un objeto de la invención roto o deteriorado se repara mediante un procedimiento de deformación tal como se ha descrito anteriormente y puede así recuperar su función de utilización anterior u otra función
- o bien el objeto es reducido a partículas por aplicación de una trituración mecánica y las partículas así obtenidas se utilizan a continuación en un procedimiento de fabricación de un objeto según la invención. Principalmente, según este procedimiento, las partículas se someten simultáneamente a una elevación de temperatura y a una tensión mecánica que permite su transformación en un objeto según la invención.

La tensión mecánica que permite la transformación de las partículas en objeto puede comprender, por ejemplo, una comprensión en un molde, un mezclado y/o una extrusión. Este método permite principalmente, por aplicación de una temperatura suficiente y de una tensión mecánica apropiada, moldear nuevos objetos a partir de los objetos de la invención.

Otra ventaja de la invención es permitir fabricar objetos a base de resina termoendurecida a partir de materias primas sólidas. Estas materias primas sólidas son por lo tanto objeto de 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 transformación posterior en objeto, como por ejemplo: partículas, granulados, bolas, bastoncillos, placas, láminas, películas, cintas, varillas, tubos, etc.

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.

Para este fin se puede emplear cualquier procedimiento conocido por el experto de la técnica. Estas piezas elementales se pueden transformar a continuación, por la acción conjunta del calor y de una tensión mecánica, en objetos de la forma adecuada: por ejemplo, las cintas se pueden cortar por estampación en piezas más pequeñas de la forma elegida, las láminas pueden superponerse y ensambladas por compresión. Estas piezas elementales a base de resina termoendurecida se pueden almacenar, transportar y manipular más fácilmente que las formulaciones líquidas de las que se obtienen. En efecto, la etapa de transformación de las piezas elementales según la invención puede ser realizada por el utilizador final sin equipo de química (sin toxicidad, sin fecha de caducidad, sin COV, sin pesada de reactivos).

Un caso particular del procedimiento de deformación ya descrito comprende, por lo tanto:

- a) utilizar como materia prima un objeto de la invención en forma de una unidad elemental o de un conjunto de unidades elementales,
- b) aplicar simultáneamente una tensión mecánica y una elevación de la temperatura para dar forma al objeto para formar un nuevo objeto,
- c) enfriar el objeto resultante en la etapa b).

Otra ventaja de este procedimiento es permitir el reciclado del nuevo objeto fabricado, pudiendo este ser reacondicionado en forma de unidades o piezas elementales que pueden a su vez volver a ser conformadas, según la invención.

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

- a) utilizar un objeto de la invención como materia prima,
- b) aplicar simultáneamente una tensión mecánica y eventualmente una elevación de la temperatura para transformar este objeto en un conjunto de unidades elementales,
- c) enfriar este conjunto de unidades elementales.

5 Aplicaciones

Los campos de aplicación de la presente invención son principalmente los de las resinas termoendurecibles, en particular los de las resinas epoxi, principalmente el automóvil (lo que reagrupa cualquier tipo de vehículo motorizado, incluyendo los camiones), la aeronáutica, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la edificación, el sector eléctrico, el aislamiento eléctrico, la electrónica, el sector eólico, el embalaje y la imprenta.

- 10 Las composiciones, materiales y objetos de la invención se pueden incorporar, por ejemplo, en las formulaciones, principalmente con aditivos típicos tales como las cargas, antioxidantes, retardantes de la llama, protectores frente a la radiación UV, pigmentos y colorantes. Las formulaciones pueden servir, por ejemplo, para el revestimiento de papel, la fabricación de tintas y de pinturas. Los materiales u objetos de la invención se pueden utilizar en forma de polvos, gránulos o también incorporarse en los materiales compuestos, en particular estos comprenden fibras de vidrio, de carbono, de aramida, o de origen vegetal (fibras de lino, de cáñamo, ...). Estas fibras pueden ser fibras largas o fibras cortas, tejidas o no. Las composiciones de la invención también pueden aplicarse como revestimientos, por ejemplo como barnices de protección de metales, protección de tuberías o protección de suelos.

- 15 Las composiciones de la invención también pueden servir para fabricar adhesivos ventajosamente los termorreticulables o fotorreticulables, para encapsular conectores (pudiendo aplicarse la composición de la invención por encapsulado (*potting*) o por inyección), para realizar piezas de aislantes eléctricos o también para realizar prototipos.

20 EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Métodos de caracterización

- 25 **Análisis mecánico:** las muestras de los ejemplos 1 a 4 se han sometido a un análisis mecánico dinámico (DMA). De forma precisa, se ha fijado una barra de dimensiones 10x30x3 mm entre dos pinzas y se ha sometido a torsión rectangular (deformación impuesta de 0,05%) en un dispositivo RDA3 de Rheometric Scientific, con una frecuencia de 1 Hz, efectuando un barrido en temperatura de 25 a 250°C con una rampa de temperatura de 3°C/min. El valor de T_{α} ha sido determinado en el máximo del pico de la curva de $\tan \delta$ y se considera a continuación como la T_g de la muestra, mientras que el módulo de conservación G' ha sido determinado en la meseta plástica a 200°C.

Ejemplo 1: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 1% de catalizador orgánico

Se preparan cuatro muestras de material vitrímico (respectivamente 1a, 1b, 1c y 1d) en presencia de 1% de TBD, según el método siguiente

- 35 En un matraz 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 matraz se coloca en un baño de aceite termostatzado a 100-120°C hasta la disolución de catalizador en la resina para obtener una mezcla homogénea y transparente. Se añade entonces a esta mezcla, fuera del baño, anhídrido metil-tetrahidroftálico (MTHPA) (PM = 166,18 g/mol) y después el conjunto se ha homogenizado durante varios minutos en el baño antes de verterlo en un molde metálico hueco de 70x140x3 mm ligeramente recubierto de silicona. El molde se ha adherido solidariamente mediante una junta de silicona a una placa metálica recubierta de un revestimiento de teflón, después el conjunto se ha introducido en una prensa calefactora previamente regulada a una temperatura de 140°C y se ha colocado al inicio del calentamiento a una presión de 10 bares. El calentamiento se ha realizado durante 17 horas.

- 45 Para fabricar estas muestras se ha usado una relación molar entre las funciones epóxido de la resina y las funciones anhídrido del endurecedor respectivamente igual a 1/0,5; 1/0,8; 1/1; y 1/0,8 para las muestras 1a, 1b, 1c y 1d.

Se ha medido la T_g y el módulo de conservación de los materiales así obtenidos.

Estos materiales presentarían respectivamente una T_g de 130°C, 148°C, 148°C y 114°C y un módulo de conservación a 200°C de 15 MPa, 14 MPa, 15 MPa y 7,5 MPa.

- 50 Se han preparado dos muestras de material vitrímico de forma idéntica, reemplazando el TBD por DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) o por DOTG (diortotoluidinaguanidina) para una relación molar entre las funciones epóxido de la resina y las funciones anhídrido del endurecedor igual a 1/1. Estos materiales presentaban respectivamente una T_g de 132°C y 125°C y un módulo de conservación a 200°C de 14 MPa y 10 MPa.

Ejemplo comparativo 2: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de 10% de acetilacetato de zinc

Se han preparado tres muestras de material (respectivamente 2a, 2b y 2c) de forma idéntica al ejemplo 1, excepto que el catalizador fue remplazado por acetilacetato de zinc o $Zn(acac)_2$ con un contenido de 10% molar de Zn con respecto a las funciones epoxi.

- 5 Estos materiales presentaban respectivamente una Tg de 124°C, 142°C y 130°C y un módulo de conservación a 200°C de 14,3 MPa, 14,5 MPa y 13,5 MPa.

Ejemplo comparativo 3: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de catalizadores nitrogenados

- 10 Se han preparado cinco muestras 3a a 3e de material de manera idéntica al ejemplo 1, utilizando cantidades variables de diferentes catalizadores nitrogenados de apertura de epóxido que no responden a la fórmula (I) descrita en la presente memoria, a saber: la metilimidazolina (o 2-MIA), el 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol (denominado en la parte siguiente de esta memoria "Anc" por Ancamina K54 de Air Products) y el 1,4-diazabicyclooctano (o DABCO). La relación molar entre las funciones epóxido de la resina y las funciones anhídrido de endurecedor se fijó a 1/0,8. Las características de estos materiales se recogen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

	3a	3b	3c	3d	3e
Catalizador	2-MIA	Anc	DABCO	DABCO	DABCO
Catalizador/epóxido (% molar)	2,5	2	1	5	10
G (MPa)	15	10	7	11	10
Tg (°C)	144	130	110	130	130

15

Ejemplo 4: Síntesis de una red epoxi-anhídrido en presencia de TBD y de poliol

Se han preparado tres muestras de forma idéntica a la muestra 1b del ejemplo 1, excepto que se ha añadido un poliol en forma líquida al endurecedor a temperatura ambiente.

- 20 Se ha medido la Tg y el módulo de conservación G' de los materiales así obtenidos, que se recogen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Muestra	4a	4b	4c
Poliol	Glicerol	Glicerol	TMP*
% molar $OH/epoxi$	10	20	10
Tg (°C)	146	144	144
G' (MPa)	15	15	16,7

*trimetilolpropano

Ejemplo 5: Estudio de las propiedades vitriméricas de diferentes materiales

- 25 Las muestras de los ejemplos 1 a 4 se han sometido a un experimento que consiste en imponer a una probeta de material de 40x20x2 mm una deformación bajo flujo de nitrógeno, en flexión de 3 puntos, por medio de un dispositivo Metravib de tipo DMA50N, después de que la muestra se ha llevado a una temperatura igual a Tg+100°C o a 200°C, y se ha estabilizado durante 5 minutos a esta temperatura. La evolución de las tensiones inducidas en el material para mantener la deformación constante se sigue durante 5.000 segundos y se mide por medio de una sonda. A continuación se somete a esta muestra a una fuerza igual a cero y se mide la deformación (recuperación) de la muestra durante 5.000 segundos suplementarios. Cuando el material conserva la deformación que se le ha impuesto se considera que todas las tensiones se han relajado. A continuación se traza la tensión normalizada (σ/σ_0) en función de tiempo y se encuentra, para cada ensayo, el tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de la tensión normalizada igual a 1/e, así como el porcentaje de tensiones relajadas a los 5.000 segundos, denominada en la parte siguiente de la presente memoria $\sigma_{5.000s}$.

- 35 Los resultados se recogen en la tabla 3 siguiente.

Como se observa en la tabla, los catalizadores según la invención (muestras 1a a 1d) permiten obtener materiales capaces de relajar sus tensiones de forma más completa, y generalmente más rápida, que los materiales obtenidos a partir de catalizadores a base de acetilacetato de zinc con un contenido de 10% (muestras 2a a 2c). Estas propiedades vitriméricas se pueden mejorar aún más añadiendo un polioli a la mezcla de reactivos (ejemplos 4a a 4c). Además, estas no se obtienen con perjuicio de las propiedades mecánicas de material, que presenta un módulo de conservación (G') en la meseta plástica superior o igual a 5 MPa (véase el ejemplo 1).

Por el contrario, los materiales de los ejemplos 3a a 3e no presentan propiedades vitriméricas, salvo que se utilice una tasa de catalizador muy elevada (ejemplo 3e). Incluso en este caso, las propiedades obtenidas siguen siendo mediocres.

Tabla 3

Muestra	1a	1b	1c	1d	2a (comp)	2b (comp)	2c (comp)
τ (s)	345	1.015	1.655	1.555	1.600	2.400	1.565
$\sigma_{5.000s}$ (%)	96	100	100	93	100	87	84
Muestra	3a (comp)	3b (comp)	3c (comp)	3d (comp)	3e (comp)		
τ (s)	> 5.000	> 5.000	> 5.000	> 5.000	2.350		
$\sigma_{5.000s}$ (%)	0	0	28	54	82		
Muestra	4a	4b	4c				
τ (s)	385	315	670				
$\sigma_{5.000s}$ (%)	100	100	93				

Ejemplo 6: Estudio de la estabilidad térmica de diferentes materiales vitriméricos

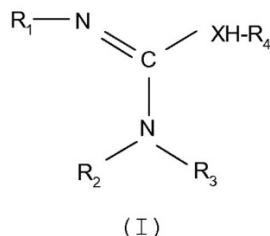
Se ha evaluado la estabilidad térmica de un material idéntico al del ejemplo 1b, excepto que se había obtenido usando una cantidad de catalizador igual a 0,5% molar con respecto al número de moles de funciones epóxido en la resina (denominado a continuación, ejemplo 1d). Los resultados se han comparado con los obtenidos con el material del ejemplo comparativo 2b. La medida se ha realizado por ATG con un dispositivo Perkin Elmer de tipo TGA7, realizando un barrido de temperatura de 25°C a 500°C según una rampa de 10°C/min. La temperatura que lleva a una pérdida de materia de 1% fue de 176°C en caso del material del ejemplo comparativo 2b y de 305°C en caso del material del ejemplo 1d. Además, la pérdida de material después de 1 hora a 250°C se elevaba a 8,4% en el caso del material del ejemplo comparativo 2b y solo a 1,5% en el caso del material del ejemplo 1d. Estos resultados confirman el mejor comportamiento térmico de los materiales según la invención a las temperaturas de conformado y de reciclado.

Los ensayos realizados con los materiales obtenidos en el ejemplo 1 con DBU y DOTG han mostrado que la temperatura que lleva a una pérdida de materia de 1% era respectivamente de 315°C y 295°C, y la pérdida de material después de 1 hora a 250°C se elevaba a 4,1 para el DBU.

REIVINDICACIONES

1.- Composición que comprende:

- un catalizador que comprende, y preferentemente que está constituido por, un compuesto de fórmula (I):



5 en la que:

X designa un átomo de nitrógeno o un grupo -CH-,

R₁ designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄,

10 R₂, R₃ y R₄ designan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo, que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo de C₁-C₄, o un grupo acetilo,

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

- una resina termoendurecible que comprende al menos una y ventajosamente varias funciones epóxido y opcionalmente al menos una y ventajosamente varias funciones hidroxilo libre y/o éster, y

15 - un endurecedor de resina termoendurecible elegido entre los anhídridos de ácido carboxílico.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que R₁ y R₂ forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferentemente insaturado, y por que R₃ y R₄ forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, preferentemente saturado.

3.- Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el catalizador es el triazabiciclododeceno (TBD).

20 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el catalizador representa de 0,1 a menos de 5% en moles, preferentemente de 0,1 a 4% en moles, más preferentemente de 0,5 a 2% en moles, con respecto a la cantidad molar de funciones epoxi contenidas en dicha resina termoendurecible.

5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la resina termoendurecible es un diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA).

25 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cantidad de endurecedor es tal que el número de moles de funciones epóxido de la resina puede ir de 50 a 300%, preferentemente de 100% a 200%, preferentemente de 125 a 150%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido del endurecedor.

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

35 8.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un poliol.

9.- Composición según la reivindicación 8 caracterizada por que el poliol es el glicerol, el trimetilolpropano o el pentaeritritol.

40 10.- Kit para la fabricación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos:

- una primera composición que comprende el catalizador, solo o con el endurecedor o la resina termoendurecible;
- eventualmente una segunda composición que comprende el endurecedor;
- eventualmente una tercera composición que comprende la resina termoendurecible.

5 11.- Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de un objeto en resina termoendurecida deformable en caliente.

12.- Objeto que comprende una resina termoendurecida obtenida a partir de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

10 13.- Procedimiento de deformación de un objeto, tal como un procedimiento de ensamblado, de soldadura, de reparación o de reciclado, que comprende la aplicación a un objeto según 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 según la reivindicación 12 en los campos del automóvil, la aeronáutica, la náutica, el sector aeroespacial, el deporte, la edificación, el sector eléctrico, el aislamiento eléctrico, la electrónica, el sector eólico, el embalaje y la imprenta.

15