

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 861 552**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2016 PCT/FR2016/052052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025687**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2016 E 16763897 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020 EP 3334792**

54 Título: **Uso de una composición de éteres de bis-anhidrohexitol de baja viscosidad como diluyente reactivo para composiciones reticulables de resinas, adhesivos, revestimientos y matrices para materiales compuestos**

30 Prioridad:

13.08.2015 FR 1557712

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2021

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**BUFFE, CLOTHILDE;
PASCAULT, JEAN-PIERRE;
MEIZOSO LOUREIRO, ROI;
PRENDES GONZALEZ, PILAR y
PAZ ABUIN, SENÉN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 861 552 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

Uso de una composición de éteres de bis-anhidrohexitol de baja viscosidad como diluyente reactivo para composiciones reticulables de resinas, adhesivos, revestimientos y matrices para materiales compuestos

La presente invención se refiere a la utilización de éteres de bis-anhidrohexitol como diluyentes reactivos para la preparación de una composición polimerizable y/o reticuable de resina, adhesivo, revestimiento o matriz para materiales compuestos. Estos productos no solo permiten disminuir ventajosamente la viscosidad de las mezclas obtenidas, sino que conducen también a una disminución muy baja de la temperatura de transición vítrea de las mezclas reticuladas, en comparación con otros diluyentes reactivos, y mejora al mismo tiempo de manera espectacular las propiedades mecánicas de estos últimos, tal como el módulo de Young, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y la tenacidad.

Los diluyentes reactivos son productos o mezclas de productos que presentan un punto de ebullición bastante elevado (o una baja presión de vapor saturado) así como una viscosidad relativamente baja. Se hace referencia, en general, a un valor umbral de 500 mPa.s para sus viscosidades Brookfield tal como se mide a 25°C, tal como se indica en el artículo «19.1 Diluents» de la enciclopedia Ullmann (Pham, Ha Q. y Marks, Maurice J., Epoxy Resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000). La gama de diluyentes reactivos comercializada por la compañía Huntsmann bajo el nombre Araldite® ilustra, especialmente, este valor (véase la publicación: Advanced Materials - High Performance Components - Huntsmann; sección 7).

Los diluyentes reactivos actúan como disolventes durante la producción y el conformado de composiciones polimerizables y/o reticulables múltiples para la producción, por ejemplo, de resina, de adhesivos, de revestimientos diversos, tales como pinturas, lacas, barnices, o matrices para materiales compuestos. Con respecto a dichos disolventes, presentan la ventaja de no evaporarse ni migrar, ya que participan en la elaboración de la red tridimensional. En el caso de las composiciones polimerizables y/o reticulables a base de resina epoxi, su función principal es reducir la viscosidad de dicha resina, mejorando así su "mecanizabilidad". Esta mecanizabilidad hace referencia a la capacidad de la resina para utilizarse para producir composiciones reticulables a veces complejas, ya que tienen como base muchos otros aditivos, tales como cargas, pigmentos, biocidas, antiespumantes, etc.

El estado de la técnica es muy rico en diluyentes reactivos, especialmente destinados a matrices orgánicas polimerizables de tipo epoxi o resinas epoxi. Se podrá hacer referencia, especialmente, a la publicación de la compañía Huntsman mencionada anteriormente. La gama Araldite® está disponible allí a través de numerosos productos, tales como los basados en éter diglicídico de butanodiol (Araldite® DY 026), éter glicídico de alquilo (C12-C14) (Araldite® DY-E) o también de éter triglicídico de trimetilolpropano (Araldite® DY-T).

El documento GB 1 002 440 A describe unos diluyentes reactivos a base de éter glicídico de tetrahidrofurfurilo. El documento FR 1 445 942 describe unos diluyentes reactivos a base de 1,3-dioxolano. El documento JP H01 307935 divulga el uso de diluyentes reactivos en composiciones de adhesivo que presentan una baja viscosidad y una temperatura de transición vítrea elevada (Tv), sin embargo, no se precisan los diluyentes reactivos.

No obstante, al mismo tiempo que se busca garantizar un excelente nivel de rendimientos para los diluyentes reactivos que produce, el experto en la materia debe, en la actualidad, integrar nuevas restricciones, especialmente en el plano medioambiental. El desarrollo de materiales poliméricos procedentes de recursos biológicos renovables a corto plazo se ha convertido, en efecto, en un imperativo ecológico y económico principal, frente al agotamiento y al aumento de los precios de los recursos fósiles tales como el petróleo. En este contexto, el uso de dianhidrohexitoles, procedentes de (poli)sacáridos vegetales, parece prometedor para sustituir los monómeros de origen petroquímico.

En tal contexto, la compañía solicitante ha conseguido identificar unos productos que satisfacen estas restricciones medioambientales y que, de manera muy sorprendente, se comportan como excelentes diluyentes reactivos para composiciones polimerizables y/o reticulables, especialmente a base de resina epoxi, reduciendo ventajosamente la viscosidad Brookfield de dichas composiciones.

Además, a diferencia de los diluyentes reactivos clásicos, los productos cuyo uso es objeto de la presente invención permiten reducir de manera muy modesta la temperatura de transición vítrea de las composiciones polimerizadas y/o reticuladas. Los diluyentes reactivos clásicos presentan, en efecto, como inconveniente principal plastificar la composición polimerizada y/o reticulada, y reducir así la temperatura de transición vítrea de dicha composición.

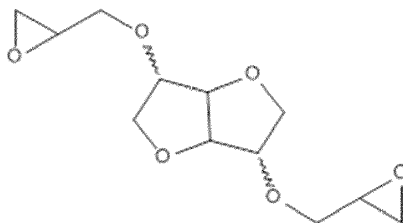
Los productos cuyo uso es objeto de la presente invención, permiten también mejorar las propiedades mecánicas, y especialmente, la resistencia al impacto de las composiciones polimerizadas o reticuladas. Esto es aún más sorprendente y ventajoso ya que es bien conocido que los diluyentes reactivos pueden afectar de manera negativa a estas propiedades, tal como se subraya en el documento "Ullman encyclopedia of industrial chemistry" (Pham, Ha Q. y Marks, Maurice J., Epoxy Resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000) ya discutido.

Como lo demuestran los ejemplos que apoyan la presente solicitud, el nivel de rendimientos alcanzado para las propiedades mecánicas, y especialmente, la resistencia al impacto de las composiciones polimerizadas y/o reticuladas que contienen los productos cuyo uso es objeto de la presente invención es muy superior al obtenido con diluyentes

reactivos comerciales tales como el éter diglicídico de butanodiol, el éter glicídico de alquilo (C12-C14) o también el éter triglicídico de trimetilolpropano.

Los productos en cuestión y cuyo uso es objeto de la presente invención, por otro lado ya conocidos, consisten en unos éteres de bis-anhidrohexitol

5 - de fórmula (I):



(I)

- y que presentan una viscosidad Brookfield medida a 20°C inferior a 500 mPa.s.

Independientemente de su viscosidad, estos productos son, en la actualidad, ampliamente conocidos y descritos en la bibliografía, al igual que su procedimiento de síntesis. Sin embargo, nunca se había considerado, ni sugerido, utilizar tales productos como diluyentes reactivos.

Uno de los procedimientos conocidos para su síntesis se basa en la formación inicial de una disolución de una sal de isohexida en presencia de especies muy reactivas, tales como el hidruro de sodio o el sodio metálico, y después en la reacción con la epiclorhidrina. El documento US 3,272,845 es una ilustración de ello.

El documento US 4,770,871 propone un método alternativo, que evita la necesidad de utilizar el hidruro metálico o el sodio metálico. Este método consiste en hacer reaccionar un bis-anhidrohexitol y un carbonato de alquilo en presencia de un catalizador básico, y en condiciones de temperatura y de presión elevadas (200 a 300°C, 5 MPa).

Se conoce también el documento WO 2008/147472, que describe otro procedimiento que no utiliza los compuestos peligrosos citados anteriormente. Este documento propone un método de síntesis poniendo en disolución un isohexitol en un disolvente, añadiendo una base, llevando a cabo una destilación azeotrópica con el disolvente, añadiendo un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un halogenuro de alquilo o de aralquilo, y un éster sulfonato de alcohol equivalente al alcóxido, y calentando para llevar a cabo la reacción de eterificación y obtener el producto deseado.

El documento US 3,041,300 propone por su parte un procedimiento que consiste en hacer reaccionar, a presión atmosférica y en caliente (aproximadamente 110°C) la isosorbida y la epiclorhidrina, añadir muy lentamente un reactivo básico, tal como una disolución de hidróxido de sodio (durante al menos 4 horas), y llevar a cabo una destilación azeotrópica. Después de la filtración y del aclarado, se recupera entonces el éter de bis-anhidrohexitol así formado.

Más recientemente, el documento WO 2012/157832 propuso una variante de esta técnica, llevando a cabo esta vez la reacción entre la isosorbida y la epiclorhidrina todavía bajo presión atmosférica, pero a una temperatura más moderada (40°C).

Finalmente, el documento WO 2008/147473 describe 3 de los procedimientos anteriores:

- en su ejemplo 1, el método basado en una destilación azeotrópica en presencia de disolvente según el documento WO 2008/147472,
- en su ejemplo 2, el método que utiliza hidruro de sodio según el documento US 3,272,845,
- en su ejemplo 4, el método que se basa en la adición muy lenta de hidróxido de sodio y la destilación azeotrópica según los documentos US 3,041,300 y WO 2012/157832.

Este documento WO 2008/147473 enseña otra vía, que es un procedimiento en 2 etapas, consistiendo la primera en hacer reaccionar el isohexitol con la epiclorhidrina en presencia de trifluoruro de boro, y después añadir una disolución alcalina (ejemplo 3 de este documento).

Se conoce también el documento WO 2013/188253 que describe un método que consiste en:

- hacer reaccionar un estereoisómero de isohexida con una base de Brønsted, cuyo ácido conjugado tiene un pKa superior a 16,
- hacer reaccionar el producto resultante con bromuro de alquilo

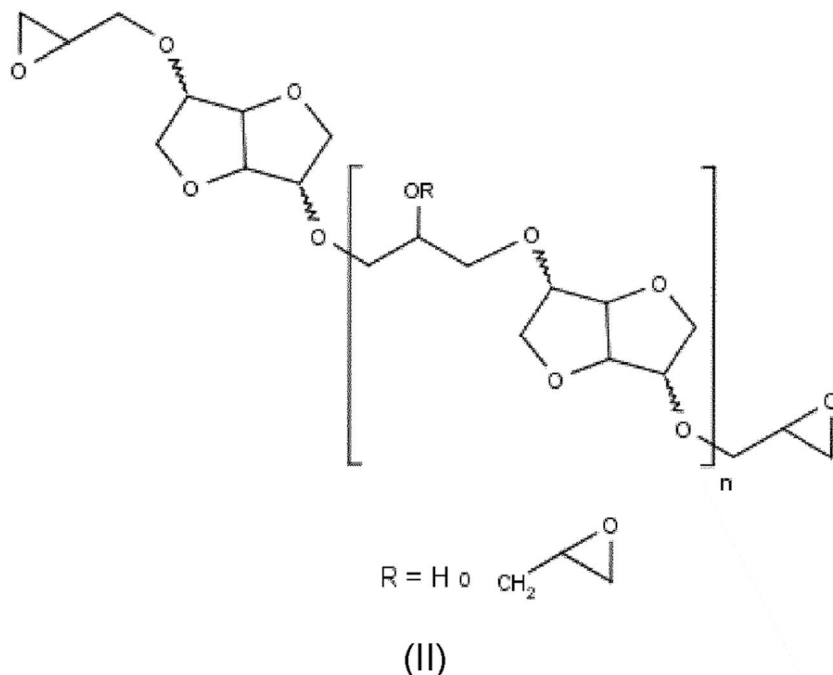
- hacer reaccionar el producto resultante con al menos 2 equivalentes molares de ácido meta-cloroperbenzoico.

La compañía solicitante ha protegido por su parte un procedimiento original de producción de estos productos en la solicitud de patente FR 3 016 631, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

- a) poner en contacto un dianhidrohexitol y un haluro orgánico,
- 5 b) colocar la mezcla así obtenida de dianhidrohexitol y haluro orgánico al vacío para obtener una presión negativa comprendida entre 100 mbares y 1000 mbares,
- c) calentar la mezcla al vacío hasta una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C, y realizar así una destilación azeotrópica,
- 10 d) añadir después a dicha mezcla un reactivo básico durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 10 horas, y continuar entonces la destilación azeotrópica,
- e) recuperar la composición de éteres de bis-anhidrohexitol después de una etapa de filtración, de una concentración del filtrado y eventualmente de una etapa de purificación.

Este procedimiento presenta la ventaja de estar al mismo tiempo libre de disolventes y de otros compuestos potencialmente peligrosos, tal como el hidruro metálico, el sodio metálico, o el trifluoruro de boro.

- 15 La presente invención no está, de ninguna manera, limitada por el procedimiento de obtención de la composición de éteres de bis-anhidrohexitol de fórmula (I). Cabe señalar que el conjunto de los procedimientos antes citado conduce en realidad a mezclas de compuestos de fórmula (II) cuya viscosidad depende especialmente de la presencia y de la cantidad de oligómeros. En este sentido, si la composición obtenida no presentara inmediatamente la característica requerida en términos de viscosidad (viscosidad Brookfield inferior a 500 mPa.s a 20°C), el experto en la materia sabría
- 20 entonces aplicar un tratamiento posterior (como una destilación) a fin de eliminar suficientes especies oligoméricas, y, por lo tanto, reducir la viscosidad del medio.



- 25 En este sentido, y según una variante preferida, el éter de bis-anhidrohexitol de fórmula (I) es el obtenido mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente FR 3 016 631 antes mencionada, con la implementación de la etapa de purificación (a nivel de la etapa e)) en forma de una etapa de fraccionamiento, tal como la llevada a cabo especialmente por destilación.

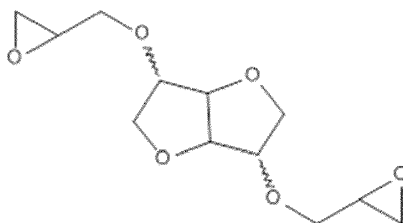
- 30 Nada sugería implementar tal etapa de fraccionamiento y más particularmente una etapa de destilación en la solicitud antes citada para obtener un diluyente reactivo eficaz. A fortiori, nada divulgaba tampoco ni incitaba a llevar a cabo esta etapa de destilación para tener como objetivo una viscosidad Brookfield inferior a 500 mPa.s a 20°C. Pero lo que sigue siendo aún lo más sorprendente es que tal producto sea aún más eficaz que los mejores diluyentes reactivos del mercado, que son los ejemplificados en la presente solicitud y descritos anteriormente, especialmente en términos y marcas no sólo bien conocidos por el experto en la materia, sino también por el público, tal como Araldite®.

A este respecto, los productos cuyo uso es objeto de la presente invención permiten, en efecto, obtener unos materiales polimerizados y/o reticulados que presentan un compromiso aún no igualado en términos de propiedades mecánicas y de mantenimiento de la temperatura de transición vítrea. Se recuerda al respecto que los productos utilizados como comparativos en la solicitud de patente FR 3 016 631 no eran otros que unos productos "idénticos" desde un punto de vista químico, pero obtenidos mediante procedimientos diferentes y, por lo tanto, no conocidos como diluyentes reactivos y, por lo tanto, mucho menos discriminantes en este aspecto.

Otro elemento inesperado se basa en la viscosidad Brookfield "intrínseca" de los productos cuyo uso es objeto de la presente invención. Esta viscosidad es muy superior a la de los diluyentes reactivos de la técnica anterior (tal como se indica en la tabla 1 siguiente). Es perfectamente sorprendente obtener un compromiso nunca antes igualado entre propiedades mecánicas y temperatura de transición vítrea, mientras que la enseñanza general consistiría en disminuir al máximo la viscosidad de un diluyente reactivo para obtener tal rendimiento.

Asimismo, un primer objeto de la presente invención consiste en el uso, como diluyente reactivo para la preparación de una composición polimerizable y/o reticulable de resina, adhesivo, revestimiento, o matriz para material compuesto, de al menos un éter de bis-anhidrohexitol

- de fórmula (I):



(I)

- y que presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, inferior a 500 mPa.s, siendo dicha composición polimerizable y/o reticulable a base de una matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi. Se podrá hablar entonces de composición a base de resina epoxi.

Este uso se caracteriza también por que el compuesto de fórmula (I) presenta una viscosidad Brookfield, preferiblemente inferior a 400 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 300 mPa.s, y aún más preferiblemente entre 50 y 300 mPa.s, y de manera más preferida de todas entre 100 y 300 mPa.s.

La función de "diluyente reactivo" en la presente solicitud cubre la capacidad del producto en cuestión para disminuir la viscosidad de la composición polimerizable y/o reticulable en la que está destinado a incorporarse.

Este uso se caracteriza también por que el compuesto de fórmula (I) presenta un equivalente de epoxi en peso comprendido entre 129 y 145 g/eq., preferiblemente entre 129 y 136 g/eq. Este equivalente se mide según la norma ISO 3001 o ASTM D1652.

Este uso se caracteriza también por que el compuesto de fórmula (I) presenta un contenido másico de cloro inferior al 0,5%, preferiblemente inferior al 0,3%. Este contenido se mide según la norma ISO 21627-3.

La mayoría de las composiciones polimerizables y/o reticulables utilizadas para, especialmente, la producción de resina, adhesivo, revestimiento o matriz de materiales compuestos son unos productos complejos para los que los procedimientos de implementación y las propiedades finales están adaptados a las necesidades del cliente por las competencias de los formuladores.

En el caso de las composiciones polimerizables y/o reticulables a base de matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi, estas composiciones contienen, además de dicha matriz orgánica polimerizable, al menos un endurecedor y/o un acelerador.

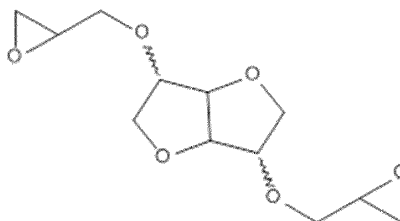
La reticulación se puede efectuar a temperatura ambiente o a temperatura elevada (más de 100°C) y/o bajo radiación (UV o barrido de electrones) por reticulación catiónica.

Por acelerador, se entienden unos compuestos que permiten catalizar la reacción de homopolimerización entre las funciones epoxi o entre las funciones epoxi y el agente acelerador. Los ácidos de Lewis, las bases de Lewis y los fotoiniciadores son ejemplos de ello.

Por endurecedor, se entiende cualquier compuesto que permite formar una red tridimensional por reacción con las funciones epoxi. Los aminados, amidoaminas, bases de Mannich, los ácidos orgánicos o anhídridos, los endurecedores latentes (de tipo diciandiamida, imidazol, etc.), los poliésteres terminados carboxílicos son ejemplos de ello.

- En el ámbito de los sistemas monocomponentes, los aceleradores y/o endurecedores se incorporan directamente en la resina: se habla de un sistema 1K. Mientras que en los sistemas bicomponentes (2K), el agente endurecedor y/o agente endurecedor se formula por separado y la mezcla interviene sólo en el momento de la aplicación y del conformado de la resina. Las composiciones polimerizables y/o reticulables pueden también contener unas cargas orgánicas o inorgánicas (sílice, arena, óxido de aluminio, talco, carbonato de calcio, etc.), pigmentos, plastificantes, estabilizantes, agentes tixotrópicos.
- Al ser la viscosidad de algunas composiciones polimerizables y/o reticulables a base de una matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi demasiado elevada para su conformado, se utilizan diluyentes para mejorar la mecanizabilidad de las composiciones. Se facilita entonces el procesamiento y el conformado de las composiciones polimerizables y/o reticulables a base de matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi o a base de resina epoxi, así como la dispersión de los aditivos o cargas.
- Entre los constituyentes de las resinas epoxi, se pueden citar los éteres glicídicos de bisfenol A (DGEBA), las resinas novolac (de tipo fenol o cresol), las resinas epoxi base bisfenol F, las resinas epoxi cicloalifáticas, las resinas epoxi bromadas, etc. A título de ejemplo, los grados estándar de resinas líquidas DGEBA presentan una viscosidad entre 10 000 y 15 000 mPa.s a 25°C (DER 331, EPON 828) y las resinas Novolac tienen una viscosidad superior a 20 000 mPa.s (Aaldite EPN 1138).
- La cantidad de diluyente reactivo añadido a la composición polimerizable y/o reticulable se adapta en función de la viscosidad final deseada por las especificaciones. Generalmente, se utilizan cantidades del 5 al 50% en peso seco con respecto al peso total (composición polimerizable, preferentemente a base de resina epoxi y diluyente reactivo). Se añade entonces el diluyente reactivo, preferentemente bajo agitación mecánica, a la composición polimerizable y/o reticulable a fin de obtener una mezcla homogénea.
- El éter de bis-anhidrohexitol se añade a dicha composición polimerizable y/o reticulable mediante cualquier técnica bien conocida por el experto en la materia.
- El uso de diluyente reactivo para la preparación de composiciones polimerizables y/o reticulables permite la fabricación de materiales compuestos por colada, revestimiento, infusión, impregnación, estratificación, inyección, pultrusión, devanado de filamentos.
- El uso de diluyente reactivo para la preparación de composiciones polimerizables y/o reticulables permite también facilitar los depósitos de capas finas, el uso de una pistola, de un rodillo, y la humectabilidad suficiente de los soportes o fibras.
- Los campos de aplicación de la presente invención son especialmente los de la construcción y de la ingeniería civil (revestimiento de suelo, hormigón), la reparación o la fabricación de materiales compuestos, adhesivos, tintas, pinturas, y electrónica (revestimiento de carcasas termoplásticas, revestimiento de circuitos impresos).
- Otro objeto de la presente invención consiste en una composición polimerizable y/o reticulable de resina, adhesivo, revestimiento o matriz para material compuesto, comprendiendo dicha composición:
- una resina epoxi como matriz orgánica polimerizable y/o reticulable;
 - al menos un éter de bis-anhidrohexitol

- de fórmula (I):



(I)

- y que presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, inferior a 500 mPa.s.

5 Esta composición polimerizable y/o reticulable se caracteriza también por que el compuesto de fórmula (I) presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, preferiblemente inferior a 400 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 300 mPa.s., y aún más preferiblemente entre 50 y 300 mPa.s., y de manera más preferida de todas entre 100 y 300 mPa.s.

Esta composición polimerizable y/o reticulable se caracteriza también por que el éter de fórmula (I) presenta un equivalente de epoxi en peso comprendido entre 129 y 145 g/eq., preferiblemente entre 129 y 136 g/eq. Este equivalente se mide según la norma ISO 3001 o ASTM D1652.

10 Esta composición polimerizable y/o reticulable se caracteriza también por que el compuesto de fórmula (I) presenta un contenido másico en cloro total inferior al 0,5%, preferiblemente inferior al 0,3%. Este contenido se mide según la norma ISO 21627-3.

La composición reticulable y/o polimerizable comprende además un endurecedor y/o un acelerador.

15 Otro objeto de la presente invención es la composición reticulada y/o polimerizada obtenida por reticulación y/o polimerización de la composición tal como se ha definido anteriormente.

Los ejemplos siguientes permiten comprender mejor el contenido de la presente invención sin por ello limitar su alcance.

Ejemplos

20 Los ejemplos siguientes se refieren a la utilización de diferentes diluyentes reactivos según la invención (éter diglicidílico de isosorbida) o según la técnica anterior (productos comerciales) en una composición reticulable a base de matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi o a base de resina epoxi.

Preparación del éter diglicidílico de isosorbida:

25 Se introducen en un reactor de doble envoltura de 1 litro, calentado mediante un baño termostatzado con fluido portador de calor, provisto de un sistema de agitación mecánica con palas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de un Dean Stark invertido rematado con un refrigerante, 125 g de isosorbida (0,86 moles, 1 equivalente molar), 395,6 g de epiclorhidrina (4,27 moles, 5 equivalentes molares), y después 1,25 g de bromuro de trietilamonio (1% másico con respecto a la isosorbida).

30 El sistema se lleva a una presión relativa de 275 mbares. Se calienta la mezcla de reacción hasta 80°C (Temperatura de ebullición = 80°C a 275 mbares) antes de empezar la adición controlada de 136,9 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (1,71 moles, 2 equivalentes molares). La adición dura en total 2h50. El agua se elimina entonces de forma continua por destilación azeotrópica.

35 El medio de reacción se filtra al vacío a fin de eliminar el cloruro de sodio formado a lo largo del tiempo y el catalizador. Se lavan las sales con la ayuda de epiclorhidrina, que se elimina después por evaporación bajo presión reducida en evaporador rotativo. Se lleva a cabo una etapa de purificación por destilación bajo presión reducida (<1mBar). El destilado obtenido corresponde entonces al éter diglicidílico de isosorbida en forma de un líquido límpido e incoloro (viscosidad Brookfield a 20°C de 218 mPa.s.) que tiene un equivalente de epoxi de 132 g/equivalente, y que presenta un contenido másico en cloro del 0,1% medido según la norma ISO 21627-3.

Características de los diferentes compuestos ensayados:

40 En la tabla 1 se encuentran las principales características de la resina epoxi y de los diferentes diluyentes reactivos ensayados (designando EE el equivalente de epoxi en peso que se mide según la norma ISO 3001 o ASTM D1652).

Tabla 1

	Diluyente 1	Diluyente 2	Diluyente 3	Diluyente 4	Resina epoxi
Nombre químico	Éter diglicídico de isosorbida	Éter triglicídico de trimetilolpropano	Éter diglicídico de 1,4-butanodiol	Éter monoglicídico de alcohol de C12-C14	Éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA)
Nombre comercial	-	Araldite DY-T	Eposir 7107 Araldite DY-D	Polypox R24 Araldite DY-E	Epotec YD128
EE (g/eq.)	132	136	101	291,5	186
Viscosidad a 20°C (mPa.s)	218	168	14	8,3	14445

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la producción de composiciones entre la resina epoxi de éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) y diferentes diluyentes reactivos en proporciones diversas, y en la determinación de la viscosidad Brookfield a 20°C de dichas composiciones.

Para hacer esto, se mezclan 100 de resina epoxi DGEBA a temperatura ambiente con 11,1 g de diluyente reactivo. La mezcla se lleva a 20°C y la viscosidad se mide con la ayuda de un viscosímetro rotativo Brookfield, de tipo DV-II+. La medición se efectúa después de la estabilización del medio mantenido a 20°C con la ayuda de un baño de agua termostatzado. Las mediciones de viscosidad se obtienen con un par (Torque) con el % del par máximo comprendido entre el 10 y el 100%. A lo largo de la presente solicitud no se indica la velocidad a la que se determina la viscosidad Brookfield. En efecto, el experto en la materia sabe cómo adaptarla con respecto a la elección del rotor y para colocarla a un porcentaje del par (Torque) comprendido entre el 10 y el 100%. Cada composición se produce de la misma manera, aumentando la cantidad de diluyente para obtener unas composiciones que comprendan entre el 0 y el 40% en peso de diluyente reactivo. Para los diluyentes comerciales, el % se entiende como el % en el estado actual.

Cada composición es perfectamente homogénea, y las viscosidades a 20°C se reúnen en la tabla 2.

Tabla 2

% de diluyente en peso	diluyente 1	diluyente 2	diluyente 3	diluyente 4
0	14 445	14 445	14 445	14 445
10	6575	5543	2160	1968
20	4343	3287	1032	744
30	3120	2016	431	234
40	1632	1296	211	126

La tabla 2 demuestra que la introducción de un 10% en peso del diluyente reactivo según la invención permite dividir por 2 la viscosidad de la mezcla. Además, se alcanzan unos niveles de viscosidad comparables a los obtenidos con los productos de la técnica anterior.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la reticulación de las composiciones obtenidas anteriormente, y a la determinación de las temperaturas de transición vítrea de las composiciones así reticuladas.

La reticulación de las composiciones reticulables de resinas epoxi se efectúa en presencia de un endurecedor aminado: la isofozona diamina. La cantidad de isofozona diamina introducida se calcula de manera que la relación del número de grupos -NH sobre el número de grupo epoxi sea igual a 1. La isofozona diamina está disponible bajo la marca Vestamid® IPD por Evonik. El equivalente de grupos -NH en peso es de 42,5 g/eq. La fórmula utilizada para calcular las cantidades de diamina a utilizar es la siguiente:

$$M(\text{isofozona diamina}) = \frac{m_{\text{resina epoxi}} \times 42,5}{EE_{\text{resina epoxi}}} + \frac{m_{\text{diluyente reactivo}} \times 42,5}{EE_{\text{diluyente reactivo}}}$$

A modo de ejemplo, se muestra cómo se ha procedido para la reticulación de la mezcla entre la resina y un 10% en peso del diluyente reactivo según la invención, habiéndose llevado a cabo las otras pruebas según el mismo protocolo, adaptando las cantidades de los productos.

- Se mezclan 90 g de resina epoxi a temperatura ambiente con 10 g de diluyente reactivo 1. Después, se añaden $x = 23,7$ g de isoforesina diamina, (calculándose x con la ayuda de la ecuación anterior y dependiendo del EE del diluyente reactivo elegido) y la mezcla se agita durante 1 minuto. La mezcla, que es homogénea y fluye a temperatura ambiente, se coloca en un molde de silicona ($L=43\text{mm}$, $I=20\text{MM}$). La reticulación se efectúa durante 1 día a temperatura ambiente, seguido de 1 día a 90°C y 3 días a 130°C en un horno. Se obtiene entonces un material sólido a temperatura ambiente y que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 149°C . La temperatura de transición vítrea se mide por calorimetría diferencial de barrido (en inglés, differential scanning calorimetry o DSC) en el segundo paso de una rampa de temperatura de -100 a 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Los valores de T_g se dan en la tabla 3.

Tabla 3

% de diluyente en peso	diluyente 1	diluyente 2	diluyente 3	diluyente 4
0	150	150	150	150
10	149	145	123	112
20	146	138	98	88
30	145	131	84	58
40	138	126	33	45

- De manera sorprendente, las temperaturas de transición vítrea son mucho más elevadas con la utilización del diluyente reactivo según la invención. Estos resultados son particularmente ventajosos para una aplicación de las composiciones reticuladas o resinas reticuladas para la fabricación de un objeto, de materiales compuestos, revestimientos, adhesivos, pinturas, tintas, etc. susceptibles de exponerse a temperaturas elevadas, superiores a 120°C , sin pérdida de las propiedades durante su uso.
- La figura 1 representa, para cada diluyente reactivo, la evolución de la temperatura de transición vítrea (T_g en $^\circ\text{C}$) de la resina reticulada o composición reticulada medida en el ejemplo 2, en función de la viscosidad Brookfield de la composición antes de la reticulación (en mPa.s, medida a 20 rpm y a 20°C) medida en el ejemplo 1.

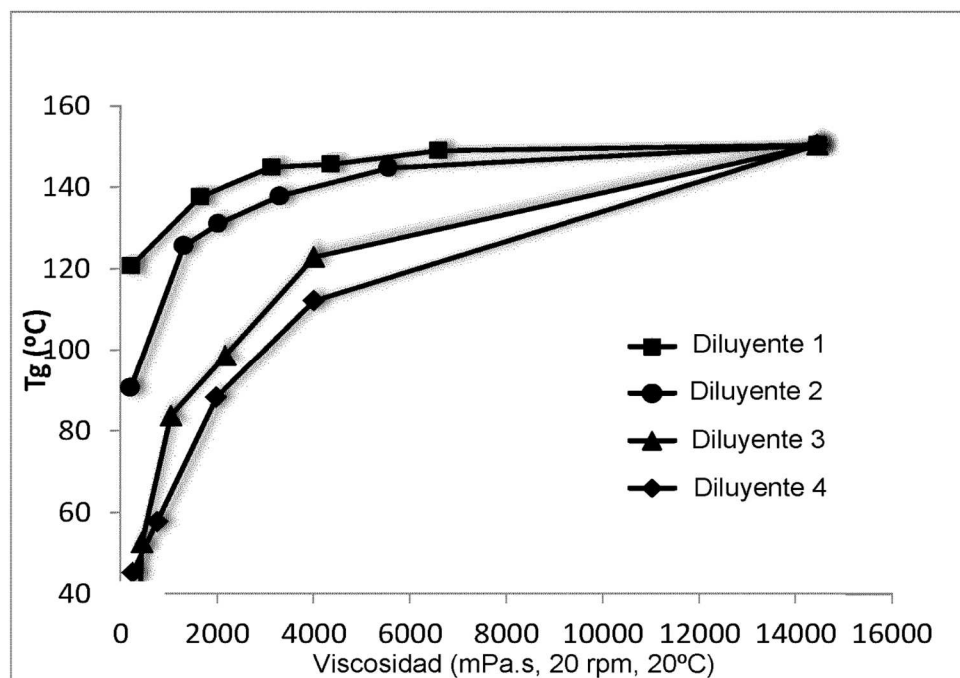


Figura 1

La figura 1 ilustra muy claramente que el diluyente reactivo 1 según la invención ofrece el mejor compromiso entre la viscosidad de la mezcla y la temperatura de transición vítrea de la mezcla reticulada.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo se refiere a la determinación de un cierto número de propiedades mecánicas sobre las muestras obtenidas con la utilización de:

- nada de diluyente reactivo (ensayo nº 1 según la técnica anterior)
- del 40% en peso del diluyente reactivo 1 (ensayo nº 2 según la invención)
- del 40% en peso del diluyente reactivo 2 (ensayo nº 3 según la técnica anterior).

Las propiedades mecánicas se determinan mediante ensayo de tracción en muestras planas:

- 10 - módulo de Young o de elasticidad (MPa): corresponde a la fuerza mecánica que generaría un alargamiento del 100% de la longitud inicial de la muestra hasta su rotura (determinada según el método descrito en la norma ASTM D638)
- resistencia a la tracción (MPa): corresponde a la fuerza mecánica de tracción ejercida sobre una muestra hasta su rotura (determinada según el método descrito en la norma ASTM D638)
- 15 - alargamiento a la rotura: define la capacidad de un material para alargarse antes de su rotura (determinada según el método descrito en la norma ASTM D638)
- tenacidad (K_{IC}): caracteriza la propiedad de un material para resistir a la fractura cuando está fisurado. Cuanto más elevado sea el valor de K_{IC} , más energía puede absorber el material antes de romperse (determinada según el método descrito en la norma ASTM D5045).

20 Los resultados aparecen en la tabla 4. Los números de ensayos se refieren a las composiciones indicadas al principio del ejemplo 3.

Tabla 4

Ensayo nº	Tg (°C)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tenacidad K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
1	150	1744	49.7	3.5	0.79
2	138	1710	57.7	4.4	1.07
3	126	1630	54.5	4.4	0.79

La incorporación de éter diglicidílico de isosorbida permite mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia a los impactos de manera espectacular.

25 El diluyente reactivo según la invención presenta, por lo tanto, numerosas ventajas:

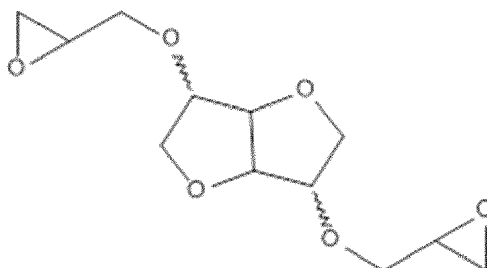
- ofrece el mejor compromiso entre la viscosidad de la mezcla y la temperatura de transición vítrea de la mezcla reticulada;
- conduce a excelentes propiedades mecánicas;

30 - aumenta de manera significativa la tenacidad de la red epoxi, al menos tanto como un 20% de un elastómero líquido de tipo CTBN, manteniendo al mismo tiempo una viscosidad inicial muy baja y sin tener que abordar el problema de separación de fase inducido por la polimerización (la red es homogénea desde un punto de vista termodinámico) que es el lote de todos los aditivos de tipo elastómeros líquidos.

REIVINDICACIONES

1. Uso, como diluyente reactivo para la preparación de una composición polimerizable y/o reticulable de resina, adhesivo, revestimiento, o matriz para material compuesto, de al menos un éter de bis-anhidrohexitol

- de fórmula (I):



(I)

- y que presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, inferior a 500 mPa.s.

siendo dicha composición polimerizable y/o reticulable a base de una matriz orgánica polimerizable de tipo epoxi.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, preferiblemente inferior a 400 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 300 mPa.s, y aún más preferiblemente entre 50 y 300 mPa.s, y de manera más preferida de todas entre 100 y 300 mPa.s.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) presenta un equivalente de epoxi en peso comprendido entre 129 y 145 g/eq., preferiblemente entre 129 y 136 g/eq.

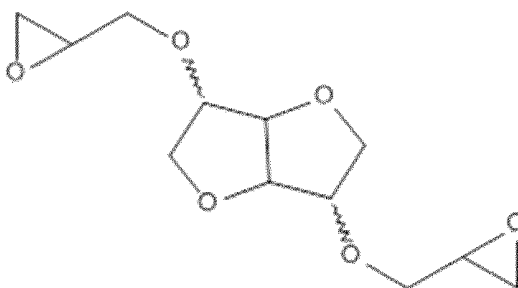
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) presenta un contenido másico en cloro inferior al 0,5%, preferiblemente inferior al 0,3%.

5. Composición polimerizable y/o reticulable de resina, adhesivo, revestimiento o matriz para material compuesto, comprendiendo dicha composición:

- una resina epoxi como matriz orgánica polimerizable y/o reticulable;

- al menos un éter de bis-anhidrohexitol

- de fórmula (I):



(I)

- y que presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, inferior a 500 mPa.s.

6. Composición polimerizable y/o reticulable según la reivindicación 5, caracterizada por que el compuesto de fórmula (I) presenta una viscosidad Brookfield, medida a 20°C, preferiblemente inferior a 400 mPa.s, muy preferiblemente inferior a 300 mPa.s, y aún más preferiblemente entre 50 y 300 mPa.s, y de manera más preferida de todas entre 100 y 300 mPa.s.

7. Composición polimerizable y/o reticulable según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) presenta un equivalente de epoxi en peso comprendido entre 129 y 145 g/eq., preferiblemente entre 129 y 136 g/eq.

8. Composición polimerizable y/o reticulable según una de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) presenta un contenido másico en cloro inferior al 0,5%, preferiblemente inferior al 0,3%.

9. Composición polimerizable y/o reticulable según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada por que contiene al menos un acelerador y/o un endurecedor.

5 10. Composición reticulada obtenida a partir de la composición según una de las reivindicaciones 5 a 9.