

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 208**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2011 PCT/GB2011/050011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11083329**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011 E 11700865 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.06.2021 EP 2521747**

54 Título: **Nuevos agentes de curado de resina**

30 Prioridad:

**22.03.2010 GB 201004722**  
**07.01.2010 GB 201000182**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2021**

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)**  
**Duxford**  
**Cambridge CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**CAWSE, JOHN**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 881 208 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

Nuevos agentes de curado de resina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a nuevas resinas y agentes de curado capaces de proporcionar resinas curadas con buena dureza y alta temperatura de transición vítrea.

10 Antecedentes

Los sistemas de resina curable son ampliamente conocidos y tienen una amplia gama de usos en una variedad de campos técnicos. Estos sistemas funcionan por reacción entre moléculas de resina y agentes de curado. Tras la activación, por ejemplo, por mezcla o calentamiento, los grupos funcionales del agente de curado reaccionan con los grupos funcionales de la molécula de resina para formar una red polimérica extendida, que es el proceso conocido como curado.

La resina curada resultante tiene propiedades físicas que dependen en gran parte o en su totalidad de la elección de la resina, la elección del agente de curado y el régimen de curado empleado. Se puede obtener una amplia variedad de propiedades físicas mediante la alteración de una o más de estas variables.

Una propiedad física particularmente útil es que la resina curada sea mecánicamente resistente y capaz de resistir un impacto sin fractura por la fragilidad. Tales resinas son particularmente útiles cuando están implicadas en la fabricación de una estructura.

25 Sin embargo, se conoce que las resinas curadas que son duras generalmente tienden a tener una temperatura de transición vítrea baja, lo que puede hacerlas inadecuadas para usarlas en las estructuras. Los métodos conocidos para aumentar la temperatura de transición vítrea generalmente implican que el material se vuelva más frágil, lo que de nuevo no es apropiado para su uso en estructuras. Adicionalmente, los métodos conocidos para endurecer una resina frágil comúnmente también reducen la temperatura de transición vítrea.

30 Por lo tanto, parece que los sistemas de resina curada que son mecánicamente resistentes y sin embargo, tienen una temperatura de transición vítrea alta, de modo que pueden usarse en aplicaciones estructurales, no se pueden conseguir fácilmente con los sistemas conocidos. Los agentes de curado de amina aromática para resinas epoxi se conocen en, por ejemplo en el documento GB-A-1141206.

Resumen de la invención

40 En un primer aspecto, la invención refiere a una resina curable que comprende un agente de curado como se describe en las presentes reivindicaciones.

Pueden fabricarse resinas que comprenden una unidad estructural ajustable de este tipo que tienen buena dureza y altas temperaturas de transición vítrea.

45 Se cree que esto se logra mediante la unidad ajustable que proporciona un entorno de curado rígido y de tipo sólido porque cada una de sus formas, en cadena y en anillo, son estables, proporcionando así una alta temperatura de transición vítrea. Sin embargo, cuando la resina curada se somete a una tensión suficiente, por ejemplo, mediante los modos de tracción, cizallamiento, impacto o flexión, la unidad ajustable es capaz de ajustarse por sí misma de una forma u otra (por ejemplo, en dependencia de si el entorno local está bajo compresión o tensión) lo que permite que la resina curada responda sin fractura, lo que se manifiesta como una mayor dureza y posiblemente un comportamiento de rendimiento de la resina curada.

50 Típicamente, la unidad estructural ajustable forma un componente integral de la cadena principal del agente de curado. Como la cadena principal es más propensa a soportar las tensiones de la compresión o tensión local, esto permite que la unidad ajustable se ajuste por sí misma en condiciones de tensión local para proporcionar el beneficio anterior.

55 Es importante que la interacción química de atracción sea más débil que un enlace covalente, de modo que sea la primera en romperse cuando la resina curable o el agente de curado se someta a tensión. La interacción química de atracción puede adoptar una variedad de formas y puede ser, pero no se limita a, un enlace de hidrógeno, una sal interna, una betaína, una interacción de transferencia de carga, una interacción electrostática u otra interacción no covalente capaz de dar estabilidad a la disposición en forma de anillo.

60 Preferentemente la interacción química de atracción es un enlace de hidrógeno. Tal enlace implica un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, tal como nitrógeno, oxígeno o flúor, en donde el hidrógeno forma entonces un enlace de hidrógeno con un átomo de nitrógeno, oxígeno o flúor cercano.

65

Para que la unidad ajustable forme un enlace de hidrógeno en su disposición en forma de anillo, preferentemente la unidad estructural ajustable comprende un hidrógeno disponible unido a un nitrógeno, oxígeno o flúor y un constituyente nitrógeno, oxígeno o flúor disponible, el hidrógeno disponible y el nitrógeno, oxígeno o flúor disponible están separados por 3 a 10 constituyentes atómicos. Así, puede formarse una disposición en forma de anillo que tiene de 5 a 12 constituyentes atómicos mediante la formación de un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno disponible y el nitrógeno, oxígeno o flúor disponible.

En una modalidad preferida, el nitrógeno, oxígeno o flúor disponible es oxígeno. El oxígeno disponible está típicamente unido a una o dos unidades atómicas de carbono, pero preferentemente está doblemente unido a una sola unidad atómica de carbono. Cuando está doblemente unido a un carbono, el oxígeno no será un constituyente de la cadena principal.

En una modalidad preferida, el hidrógeno disponible está unido a una unidad atómica de nitrógeno. Claramente, el hidrógeno no será un constituyente de la cadena principal.

Ejemplos adecuados de grupos estructurales que pueden ser un componente de la unidad estructural ajustable incluyen -CO-NH-, -CO-O-, -CHOH-, -CH<sub>2</sub>NH-, -CHSH-. Un grupo particularmente útil es -CO-, y más particularmente -CO-NH- y -CO-O-.

Una modalidad particularmente preferida implica la unidad estructural ajustable que comprende una unidad -CO- y una unidad -NH-, en donde C y N están separados por una cadena de 1 a 8 constituyentes atómicos.

Teniendo en cuenta lo anterior, la fuerza de la interacción química de atracción debe ser suficiente para proporcionar estabilidad a la disposición en forma de anillo, pero no tan fuerte como para no romperse cuando se somete a tensión. Así, preferentemente la interacción química de atracción tiene una fuerza de 1 a 200 kJmol<sup>-1</sup>, con mayor preferencia de 2 a 50 kJmol<sup>-1</sup> y con la máxima preferencia de 5 a 30 kJmol<sup>-1</sup>.

La disposición en forma de anillo puede estar bien definida y tener una interacción química de atracción entre dos especies interactuantes claramente identificable. Sin embargo, la estructura en forma de anillo puede estabilizarse por más de una interacción identificable y, en este caso, cada una de estas interacciones puede tener una fuerza como se describió anteriormente.

En un entorno de resina curada, las moléculas de resina curable y de agente de curado están bastante próximas entre sí y, por lo tanto, pueden obstaculizar el movimiento de la unidad ajustable de una disposición a otra. Por lo tanto, se ha encontrado que es ventajoso que el agente de curado pueda formar más de una disposición en forma de anillo, cada una a partir de una disposición en forma de cadena correspondiente. Por ejemplo, se prefieren las modalidades es que pueden formar dos disposiciones en forma de anillo a partir de dos disposiciones en forma de cadena diferentes.

Puede ser que algunos de los constituyentes del agente de curado pertenezcan a más de una estructura en forma de cadena y, por tanto, pueden pertenecer a más de una estructura en forma de anillo. En esta situación, el agente de curado típicamente solo puede formar una de tales disposiciones en forma de anillo a la vez. En otras palabras, puede haber dos unidades ajustables, pero solo una puede estar dispuesta en forma de anillo a la vez. Sin embargo, esto sigue siendo ventajoso, ya que la capacidad de formar una de las dos disposiciones en forma de anillo disponibles significa que la molécula tiene una mayor probabilidad estadística que una disposición en forma de anillo no se obstaculice por las moléculas vecinas.

A medida que el agente de curado pasa de su estructura en forma de cadena a su estructura en forma de anillo, la molécula sufre un acortamiento significativo de su longitud. Por ejemplo, si los grupos reactivos funcionales incluyen un nitrógeno, entonces la distancia entre dos nitrógenos puede aumentar entre un 5 y un 150 %, preferentemente entre un 20 y un 120 %, a medida que el agente de curado o la resina curable se mueve de su disposición en forma de anillo a su disposición en forma de cadena.

La invención se aplica igualmente a una amplia gama de resinas y agentes de curado. Las resinas curables adecuadas incluyen epoxi, benzoxazina, poliéster, poliuretano, poliurea, bismaleimida, éster de cianato, poliimida, azometina, éster de vinilo y policarbonato.

El agente de curado puede tener una amplia variedad de grupos reactivos funcionales para reaccionar con un grupo funcional de resina curable que sea adecuado. Los ejemplos de grupos funcionales de agentes de curado adecuados incluyen amina, isocianato, cianato, epóxido, haluro de acilo, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, aldehído, nitrilo, clorosulfonilo, ceteno.

Se prefieren los sistemas de curado de resina epoxi y, por tanto, el agente de curado tiene preferentemente un grupo amina funcional.

Los agentes de curado están representados por

## ES 2 881 208 T3

### X1 - B - X2

en donde X1 y X2 comprenden cada uno al menos un grupo reactivo funcional, como se discutió anteriormente, que puede estar unido a una unidad rígida no funcional en forma de anillo, por ejemplo un grupo aromático cicloalifático o heterocíclico. Los ejemplos son benceno, naftaleno, antraceno, ciclohexano, piridina, furano, tiofeno, preferentemente benceno. La unidad en forma de anillo puede tener a su vez funcionalidades no reactivas adicionales que incluyen alquilo, halógeno, éster y éter. La secuencia B está unida a la unidad en forma de anillo en cada uno de X1 y X2, la secuencia B comprende además al menos dos grupos -CO- y un grupo cicloalifático.

Los grupos reactivos funcionales en los grupos X1 y X2 pueden ser orto, meta o para con respecto a la secuencia B. Las posiciones meta y para son más preferidas, y la de máxima preferencia es meta.

En una modalidad preferida, el agente de curado es de la forma X1 - B - X2, en donde cada uno de X1 y X2 es un anillo de benceno con un grupo reactivo -NH<sub>2</sub> funcional meta o para respecto a la secuencia B

La secuencia B comprende la unidad estructural ajustable y puede adoptar una amplia variedad de formas. Comprende una cadena principal, que es una cadena de constituyentes atómicos que unen X1 a X2. Parte o toda la unidad ajustable está presente en la cadena principal. La cadena principal puede variar en longitud hasta cierto grado y, de manera adecuada, comprende una cadena de 4 a 12 constituyentes atómicos, preferentemente de 5 a 10 constituyentes atómicos.

Típicamente, los constituyentes atómicos de la secuencia B se seleccionan entre los constituyentes atómicos que consisten en carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo y flúor. En una modalidad preferida, la secuencia B comprende al menos dos grupos -CO-.

Se prefiere una secuencia B que comprende dos grupos -CO-NH- separados por 1 a 8 constituyentes atómicos, con la máxima preferencia de 2 a 5 constituyentes atómicos.

Se prefiere una secuencia B que comprende dos grupos -CO-O-, separados por 1 a 8 constituyentes atómicos, con la máxima preferencia de 2 a 5 constituyentes atómicos.

También se ha encontrado que es muy beneficioso que la secuencia B comprenda un grupo cicloalifático, particularmente ciclohexano. Tal grupo puede estabilizar la disposición en forma de anillo debido a la naturaleza restringida de los estados conformacionales del grupo cicloalifático. Como tal, se encuentra típicamente entre los dos constituyentes terminales que presentan una interacción química de atracción.

Es particularmente ventajoso que la cadena principal incluya dos carbonos adyacentes en el grupo cicloalifático. En otras palabras, el resto de la cadena principal y la secuencia B, están unidos a dos carbonos adyacentes en el grupo cicloalifático. En esta disposición, el resto de la cadena principal y la secuencia B se unen preferentemente al grupo cicloalifático en los carbonos tanto en posiciones ecuatoriales como en ambas posiciones axiales.

Los agentes de curado son particularmente útiles para aplicaciones estructurales. En tales aplicaciones, es ventajoso que los materiales tengan un punto de fusión moderadamente alto. Así, en una modalidad preferida, los agentes de curado tienen un punto de fusión de 130 °C a 260 °C, con mayor preferencia de 150 °C a 240 °C.

Dado que los materiales son útiles en aplicaciones estructurales, son particularmente adecuados como componente de un preimpregnado. Un preimpregnado comprende una estructura de fibra preimpregnada con resina curable y agente de curado, entre otros materiales. Típicamente, varias capas de tales preimpregnados se "colocan" según se desee y el laminado resultante se cura para producir un laminado compuesto curado.

Así, la invención también se refiere a un preimpregnado que comprende fibras estructurales y una resina curable que comprende un agente de curado como se describe en la presente descripción.

El curado se puede llevar a cabo mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, típicamente mediante exposición a temperaturas elevadas y opcionalmente a presión elevada.

Sin embargo, los agentes de curado pueden ser líquidos a temperatura ambiente o cerca de ella, lo que es particularmente útil para aplicaciones de moldeo por transferencia de resina.

La resina curada resultante tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea superior a 100 °C, preferentemente superior a 120 °C, con mayor preferencia a 140 °C.

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos y con referencia a las siguientes figuras, en las que:

La Figura 1 es una imagen de un agente de curado de acuerdo con la invención en una disposición en forma de anillo. La Figura 2 es una imagen del agente de curado que se muestra en la Figura 1 en una disposición en forma de cadena.

La Figura 3 es una imagen de otro agente de curado de acuerdo con la invención en una primera forma de anillo con un grupo ciclohexano en su forma de cadena.

La Figura 4 es una imagen del agente de curado de la Figura 3 en donde el grupo ciclohexano está en forma de bote.

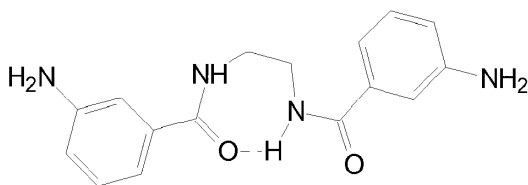
La Figura 5 es una imagen del agente de curado de las Figuras 3 y 4 en una disposición en forma de cadena.

5

Ejemplos

Se preparó una variedad de agentes de curado epoxi de acuerdo con la invención y se muestran más abajo.

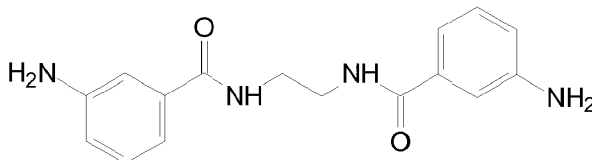
10



15

Agente de curado A en disposición en forma de anillo (no es de la invención)

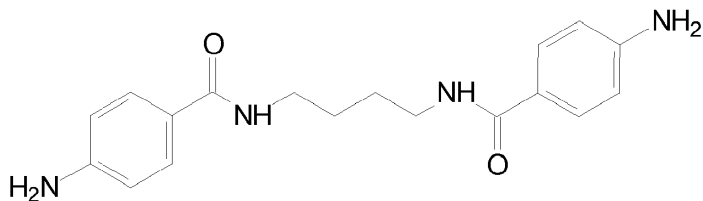
20



25

Agente de curado A en disposición en forma de cadena (no es de la invención)

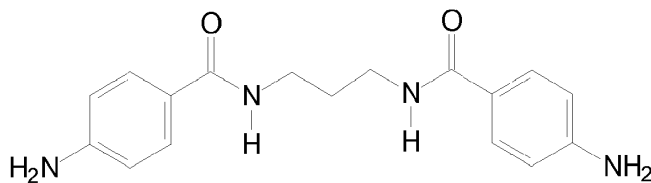
30



35

Agente de curado B en disposición en forma de cadena (no es de la invención)

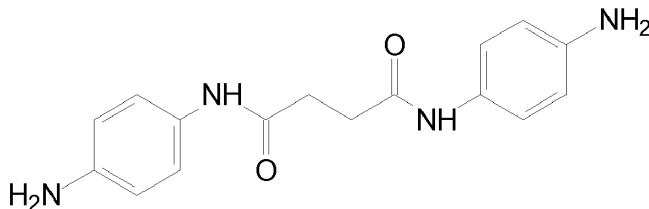
40



45

Agente de curado C en disposición en forma de cadena

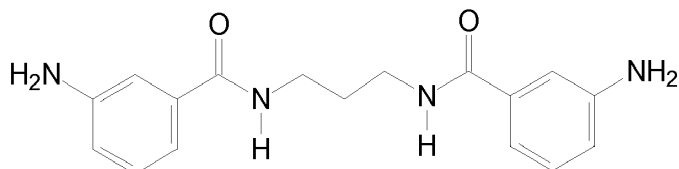
50



55

Agente de curado D en disposición en forma de cadena (no es de la invención)

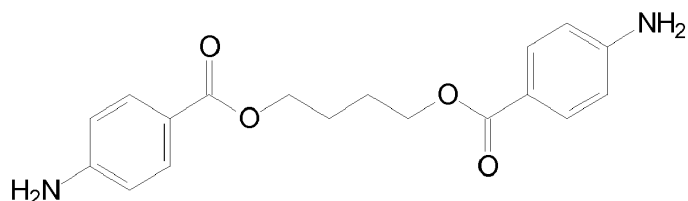
60



65

Agente de curado E en disposición en forma de cadena (no es de la invención)

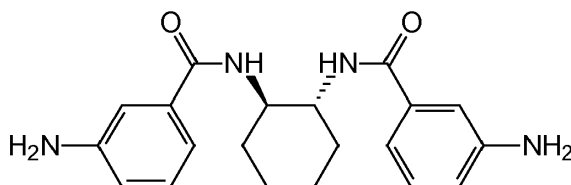
5



10

Agente de curado F en disposición en forma de cadena (no es de la invención)

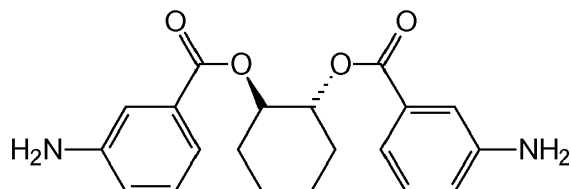
15



20

Agente de curado G en disposición en forma de cadena (invención)

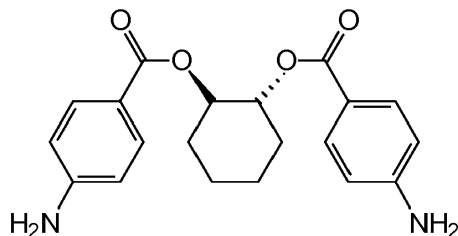
25



30

Agente de curado H en disposición en forma de cadena (invención)

35



40

Agente de curado I en disposición en forma de cadena (invención)

45

La Figura 1 muestra una imagen del agente de curado A generada por el software de simulación de código abierto "Avogadro" mediante el uso del campo de fuerza MM94. El agente de curado está en su disposición en forma de anillo y se mostró en el software de simulación como una disposición estable. La distancia entre los nitrógenos es de 12,85 angstroms.

50

La Figura 2 muestra otra imagen del agente de curado A generada por el mismo software de simulación. El agente de curado está en su disposición en forma de cadena y también se demostró que es una disposición estable. La distancia entre los nitrógenos es de 13,73 angstroms.

55

La Figura 3 muestra una imagen del agente de curado G generada por el mismo software de simulación. El agente de curado está en una primera disposición en forma de anillo, en donde el grupo ciclohexano está en su forma de silla, y también se demostró que es una disposición estable. La estructura tiene una energía potencial (campo de fuerza MMFF94) de 31,05 kJ/mol. La distancia entre los nitrógenos es de 7,8 angstroms.

60

La Figura 4 muestra una imagen del agente de curado G generada por el mismo software de simulación. El agente de curado está en una segunda disposición en forma de anillo, en donde el grupo ciclohexano está en su forma de bote, y también se demostró que es una disposición estable. La estructura tiene una energía potencial (campo de fuerza MMFF94) de 55,19 kJ/mol. La distancia entre los nitrógenos es de 11 angstroms.

65

La Figura 5 muestra una imagen del agente de curado G generada por el mismo software de simulación. El agente de curado está en su disposición en forma de cadena y también se demostró que es una disposición estable. La estructura

tiene una energía potencial (campo de fuerza MMFF94) de 61,4 kJ/mol y la distancia entre los nitrógenos es de 16 angstroms.

#### Preparación del agente de curado A

Se añadieron 100 gramos de cloruro de 3-nitrobenzoilo triturado a temperatura ambiente durante 30 minutos a un recipiente que contiene 15,43 g de diaminoetano y 27,2 g de trietilamina en 500 ml de clorobenceno. Se registró una exotermia a 38 °C. La temperatura se elevó a 50 °C durante 1 hora. El producto se enfrió, se filtró, se lavó con acetona y agua y se secó al vacío para producir 66 g de un polvo amarillo muy pálido (72,5 %). Se tomaron 65 g de este compuesto dinitro y se redujeron por dispersión en 250 ml de alcohol metilado industrial en un matraz de 1 litro con mezcla de nitrógeno y adición de 3 g de paladio al 10 % sobre carbón activado y, gota a gota durante 2 horas, 50 ml de hidrato de hidrazina. La mezcla produjo exotermia a 40 °C y se volvió más oscura a medida que se disolvió el compuesto nitro. Luego se elevó la temperatura a 70 °C donde se mantuvo durante 90 minutos y luego se dejó enfriar.

La mezcla, que ahora contiene el compuesto amino A deseado, se filtró y el producto retenido en el filtro se suspendió en agua y el sólido se acidificó con ácido clorhídrico diluido hasta que se disolvió por completo. Esta solución se filtró para eliminar el Pd/C y el filtrado se neutralizó con una solución de amoníaco. Se separó un sólido blanco que se filtró y se lavó con agua destilada. El producto se secó al vacío para producir 44 g de polvo, 81 % del teórico, que funde a 210 °C.

Otros agentes de curado se prepararon de manera similar: agente de curado B, pf 240 °C; agente de curado C, pf 246 °C; agente de curado D, pf 140 °C; agente de curado E, pf 120 °C.

Los agentes de curado B a E se prepararon de la misma manera que el agente de curado A. El agente de curado F se preparó mediante transesterificación de 4-aminobenzoato de etilo y 1,4-butanodiol y se obtuvo como un polvo blanco, pf 208 °C, pero igualmente podría prepararse mediante un método similar al de los agentes de curado A a E, mediante hidrogenación catalítica del compuesto nitro correspondiente.

#### Preparación del agente de curado G

Primero se preparó el precursor dinitro. Se pesó una porción de 28,44 g de trans-1,2-diaminociclohexano en un matraz de 1000 ml junto con 26,4 g de trietilamina y 300 g de clorobenceno. Con agitación mecánica, se añadió cloruro de 3-nitrobenzoilo en polvo, 97 g, a temperatura ambiente durante 1 hora y se añadió más clorobenceno según fuera necesario para mantener la movilidad. La mezcla produjo exotermia a 30 °C. La mezcla se enfrió, se filtró y se lavó con IMS y agua. Después del secado a 80 °C se obtuvo un polvo blanco, 71 g, rendimiento del 69 %, que funde a 266 °C.

La amina se preparó a partir del compuesto dinitro anterior como sigue. En un matraz de 1 litro se colocaron 68 g del compuesto dinitro, 250 ml de IMS y 2,7 g de paladio al 10 % sobre carbón (previamente humedecido con 50 ml de IMS). Con agitación eficaz bajo nitrógeno, se añadieron gota a gota 45 ml de hidrato de hidrazina durante 1 hora y luego se elevó la temperatura a 60 °C durante 2 horas. El producto se enfrió, se filtró y se lavó con IMS y agua. El sólido bruto se trató mediante disolución en ácido clorhídrico diluido caliente y luego se filtró para eliminar el carbón. El filtrado de color amarillo pálido se neutralizó con una solución de hidróxido de amonio y el sólido blanco resultante se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío. Se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento del 90 % (52,3 g) y que funde a 274-276 °C.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,24-1,93 (multipletes, 8H, ciclohexano -CH<sub>2</sub>-); 3,84 (2H, -CH); 5,19 (singlete, 4H, -NH<sub>2</sub>); 6,65 (m, 2H, 5-H en anillo aromático); 6,85 (m, 2H, 4-H en anillo aromático); 7,0 (m, 4H, anillo aromático); 8,00 (d, 2H amida H?).

#### Preparación del agente de curado H

El precursor dinitro se preparó a partir de trans-1,2-ciclohexanodiol (20 g) y trietilamina (36,5 g) en clorobenceno (500 ml) mediante la adición de cloruro de 3-nitrobenzoilo (67,09 g) lentamente durante 1 hora. La temperatura se elevó a 50 °C durante 2 horas. El producto se filtró para eliminar el clorhidrato de trietilamina. El filtrado se sometió a evaporación rotatoria para producir un aceite amarillo que tras la cristalización se filtró y se lavó con IMS lo que dio un polvo blanco, 41 g (58 %), punto de fusión 102-104 °C.

La amina se preparó como antes a partir de 40 g del precursor dinitro, 150 ml de IMS, 1,53 g de Pd sobre carbón y 26 ml de hidrato de hidrazina añadidos durante 1,5 horas. La efervescencia fue vigorosa. Se mantuvo una exotermia máxima a 25 °C. A continuación, la mezcla se calentó a 60 °C durante 2 horas. Comenzó a depositarse un producto blanco después de 1 hora y después de enfriar se filtró. El sólido se extrajo en HCl diluido y se filtró para eliminar el Pd/C. La solución ácida se neutralizó con amoníaco. Se obtuvo un sólido blanco después del secado, 27 g (79 %), que funde a 137-139 °C.

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,41-2,51 (multipletes, 8H, ciclohexano -CH<sub>2</sub>-); 5,08 (2 H, -CH); 5,34 (singlete, 4H, -NH<sub>2</sub>); 6,75 (m, 2H, anillo aromático); 7,03 (m, 6H en anillo aromático).

## Preparación del agente de curado I

Se intentó preparar este compuesto mediante la transesterificación del diol con p-aminoetilbenzoato como para los ésteres-aminas anteriores<sup>1</sup>. No se aisló ningún producto y se supone que el diol está demasiado impedido estéricamente o que es demasiado volátil para reaccionar a presión ambiente. Por tanto, fue necesario emplear la reacción habitual de esterificación de cloruro de ácido/alcohol.

El precursor dinitro se preparó a partir de trans-1,2-ciclohexanodiol (50 g) y trietilamina (91,25 g) en clorobenceno (500 ml) en un matraz de 1 litro mediante la adición de cloruro de 4-nitrobenzoilo (167,7 g) lentamente durante 1 hora con agitación eficaz. La temperatura se elevó a 50 °C. Después de calentar más a 50 °C durante 90 minutos, la mezcla se enfrió y se filtró para eliminar el clorhidrato de trietilamina. El filtrado se sometió a evaporación rotatoria para producir un sólido amarillo que se lavó con IMS y agua lo que dio un polvo blanco, que después del secado al vacío pesó 170 g (96 %), punto de fusión 124-126 °C.

La amina se preparó como antes a partir de 80 g del precursor dinitro en 300 ml de IMS en un matraz de 1 litro, con 3 g de Pd sobre carbón y 52 ml de hidrato de hidrazina añadidos gota a gota durante 1,5 horas. La efervescencia fue vigorosa. La reacción produjo exotermia a 43 °C. A continuación, la mezcla se calentó a 60 °C durante 1,5 horas. Comenzó a depositarse un producto blanco después de 30 minutos y, después de enfriar, se filtró. El sólido se extrajo en HCl diluido caliente y se filtró para eliminar el Pd/C. La solución ácida se neutralizó con amoníaco con trituración. Se obtuvo un polvo blanco que funde a 175-178 °C después de lavar con agua y secar, 59,2 g (87 %).  
<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,38-2,04 (multipletes, 8H, ciclohexano -CH<sub>2</sub>-); 4,99 (2H, -CH); 5,94 (singlete, 4H, -NH<sub>2</sub>); 6,5 (m, 4H, 2-H en un anillo aromático); 7,56 (m, 3-H en anillo aromático).

## Propiedades de la resina curada

Se ensayó la reacción de los agentes de curado anteriores con resinas epoxi. Las siguientes mezclas se prepararon y curaron a 180 °C durante 2 horas. La prueba se llevó a cabo en un DMA de TA Instruments por calentamiento de 25 °C a 250 °C a 5 °C/minuto y uso de una frecuencia de 1 Hz.

Todas las formulaciones tienen un peso equivalente de epoxi (EW): amina EW constante de unidad para permitir una comparación entre diferentes sistemas, y las relaciones se basan en los valores teóricos del peso equivalente de epoxi y el peso equivalente de amina.

Agente de curado, gramo	Resina Epoxi				Tg de probeta curada, °C
	MY0600, g	DER 332, g	Rutapox 0158, g	MY721, g	
C, 4,0	4,74	0	0	0	166
B, 5,0	0	10,4	0	0	156
E, 5,0	5,92	0	0	0	185
A, 5,0	6,2	0	0	0	166
A, 3,72	4,0	0	1,0	0	174
A, 7,45	0	0	0	10,5	206
A, 6,6	0	0	2,0	8,0	193
A, 3,72	0	8,51	0	0	155
F, 6,0	6,76	0	0	0	144
F, 6,56	0	0	0	8,44	197
G, 3,52	0	0	0	2,11*	181
H, 4,42	0	0	0	5,28	207
H, 4,42	4,62	0	0	0	167
I, 4,42	0	0	0	5,28	206
I, 4,42	4,62	0	0	0	191

La tabla muestra las proporciones de las distintas resinas usadas y la Tg de las probetas curadas. La Tg se registra como el inicio de la caída en el módulo de almacenamiento.

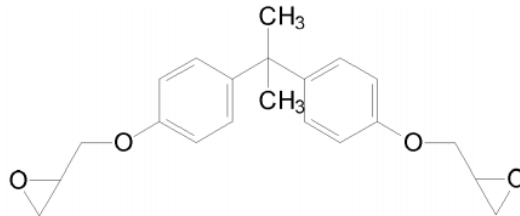
\*El MY721 se mezcló en este caso con 2,84 g de diglicidil-1,2-ciclohexanocarboxilato.

## ES 2 881 208 T3

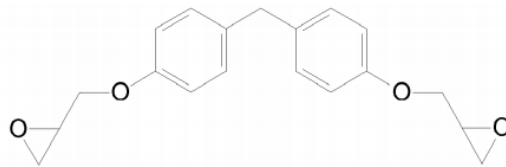
Las resinas curadas resultantes tienen una naturaleza flexible mientras se obtienen Tg útiles.

Araldite MY0600 es una resina epoxi de triglicidilo derivada de 3-aminofenol y MY 721 es un derivado de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano. Ambos son suministrados por Huntsman. DER 332 es un diglicidiléter de bisfenol A suministrado por Dow. Rutapox 0158 es un diglicidiléter de bisfenol F suministrado por Hexion.

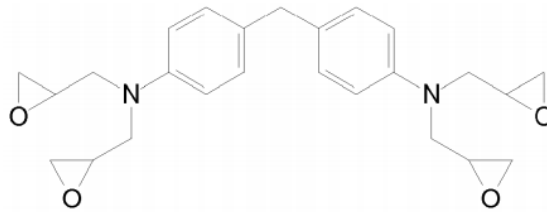
Las resinas curables usadas tienen las siguientes estructuras:



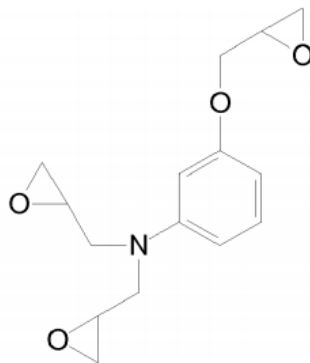
Diglicidiléter de Bisfenol A (por ejemplo, DER 332)



Diglicidiléter de Bisfenol F (por ejemplo, Rutapox 0158)



TGDDM (por ejemplo, MY721)



Derivado de triglicidilo de m-aminofenol (por ejemplo, MY0600)

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina curable que comprende un agente de curado, en donde el agente de curado comprende una unidad estructural ajustable que tiene una disposición en forma de cadena que es ajustable a una disposición en forma de anillo, en donde la disposición en forma de anillo comprende los constituyentes de la disposición en forma de cadena con al menos dos constituyentes terminales que presentan un enlace más débil que un enlace covalente, y es retroajutable desde la disposición en forma de anillo a la disposición en forma de cadena mediante la separación de los dos constituyentes terminales; y además en donde el agente de curado tiene la fórmula X1 - B - X2, en donde X1 y X2 comprenden cada uno al menos un grupo reactivo funcional que está unido a una unidad en forma de anillo rígido no funcional, y la secuencia B comprende una cadena principal unida a una unidad en forma de anillo en cada uno de X1 y X2, la secuencia B comprende además al menos dos grupos -CO- y un grupo cicloalifático.
- 10
- 15 2. Una resina curable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el enlace es un enlace de hidrógeno.
- 20 3. Una resina curable de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la unidad estructural ajustable comprende un hidrógeno disponible unido a un nitrógeno, oxígeno o flúor y un constituyente nitrógeno, oxígeno o flúor disponible, el hidrógeno disponible y el nitrógeno, oxígeno o flúor disponible están separados por 3 a 10 constituyentes atómicos.
- 25 4. Una resina curable de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el nitrógeno, oxígeno o flúor disponible es oxígeno y el hidrógeno disponible está unido a un nitrógeno.
- 30 5. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la unidad estructural comprende una estructura -CO-NH- o -CO-O-.
- 35 6. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la unión tiene una fuerza de 1 a 200 kJmol<sup>-1</sup>, preferentemente de 2 a 50 kJmol<sup>-1</sup>, con mayor preferencia de 5 a 30 kJmol<sup>-1</sup>.
- 40 7. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de curado puede formar más de una disposición en forma de anillo, cada una a partir de una disposición en forma de cadena correspondiente.
- 45 8. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina curable es una resina epoxi y el agente de curado tiene un grupo amina funcional.
- 50 9. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada uno de X1 y X2 son anillos de benceno con grupos reactivos -NH<sub>2</sub> funcionales meta o para respecto a la secuencia B.
- 55 10. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los al menos dos grupos -CO- de la secuencia B son estructuras -CO-NH- o -CO-O- separadas por 1 a 8 constituyentes atómicos.
- 60 11. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo cicloalifático es ciclohexano.
12. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el resto de la secuencia B distinta del grupo cicloalifático está unido a dos carbonos adyacentes en el grupo cicloalifático.
13. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cadena principal comprende una cadena de 4 a 12 constituyentes atómicos.
14. Una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un punto de fusión de 130 °C a 260 °C.
15. Una resina curada obtenible mediante el proceso de curado de una resina curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 100 °C medida por el método mencionado en la descripción.

FIG. 1

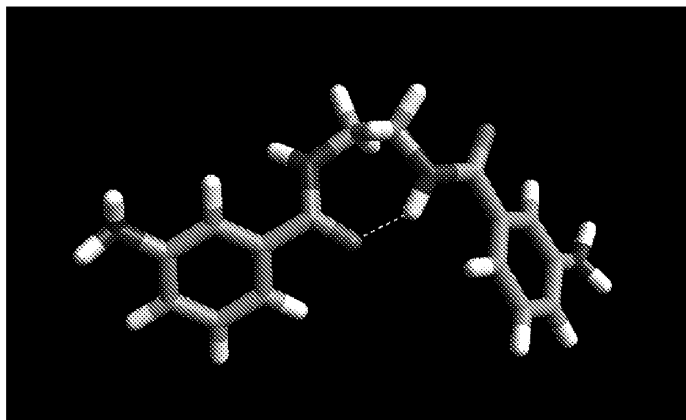
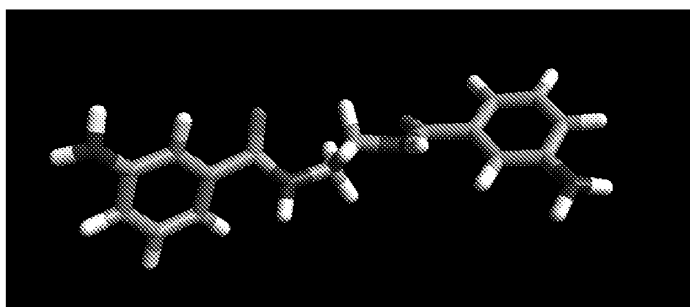
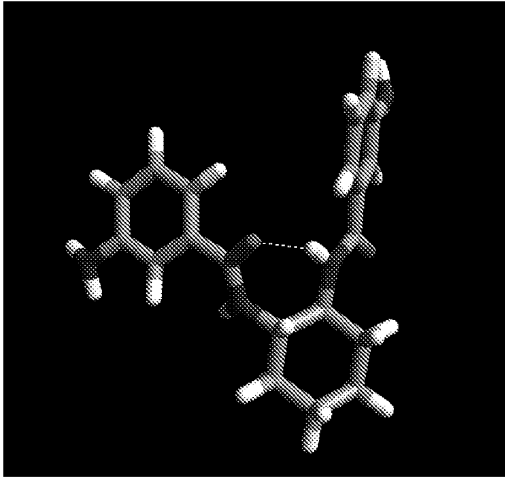


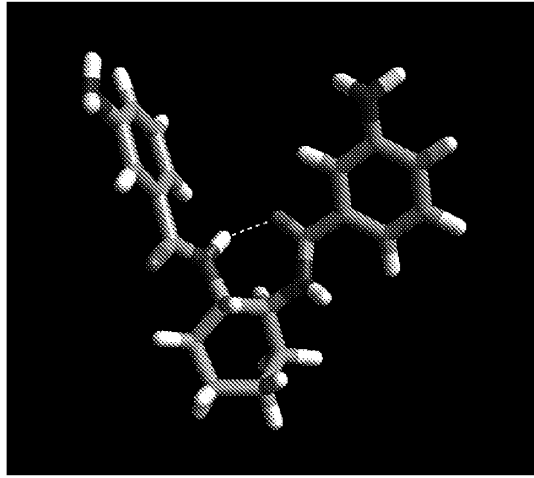
FIG. 2



**Fig 3**



**Fig 4**



**Fig 5**

