(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 146**

(51) Int. Cl.:
C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 59/54 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **05773996 .3**
(86) Fecha de presentación : **20.06.2005**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1761581**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

(54) Título: **Agentes de curado para resinas epoxídicas.**

(30) Prioridad: **21.06.2004 DE 10 2004 029 921**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

(73) Titular/es: **Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH**
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH

(72) Inventor/es: **Volle, Jörg;**
Vogel, Michael;
Gabutti, Claudio Alexander y
Krotzek, Alwin

(74) Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Agentes de curado para resinas epoxídicas.

La invención se refiere a agentes de curado para resinas epoxídicas, que consisten en

A) un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietileno-poliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula, y a2) un monoglicidil éter, y

B) un aducto de b>1) una diamina o poliamina y b2) acrilonitrilo y/o

C) una poliaminoamida

y a composiciones que curables que comprenden además un compuesto de epóxido.

Se proporciona asimismo por esta invención el uso de estas composiciones que curables para la producción de piezas moldeadas y estructuras de tipo lámina, y también para aplicaciones en el sector de los adhesivos y selladores y para morteros de resina epoxídica.

Las composiciones curables basadas en agentes de curado amínicos y resinas epoxídicas se usan ampliamente en la industria para el recubrimiento y acabado de sustratos metálicos y minerales, como adhesivos y selladores, como resinas de matriz, como resinas para mecanizado o, muy generalmente, como resinas de colada para la producción de piezas moleadas o estructuras de tipo lámina.

Los agentes de curado amínicos usados son, en particular, aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. Las propiedades mecánicas y físicas de las composiciones curables o curadas basadas en estas aminas son suficientes para muchas aplicaciones. Sin embargo, en muchos casos en la práctica, estos productos tienen desventajas, tales como, por ejemplo, malas superficies o intensa formación de hidratos. Sin embargo, estos defectos de superficie, no son simplemente una alteración visual como, por ejemplo, en el caso de un material de recubrimiento final. Los defectos de superficie, particularmente la formación de hidratos, puede dar como resultado una situación en la que, cuando se tiene que aplicar el agente de curado como un recubrimiento, tal como cuando se usa como un imprimador, por ejemplo, la adhesión entre recubrimientos no es suficiente, y el material de recubrimiento final aplicado posteriormente experimenta desprendimientos repetidos. Por esta razón, se prefiere usar compuestos de amina que tienen un bajo contenido en amina libre. En estos casos, se hace uso frecuentemente de preaductos de tales aminas con resinas epoxídicas. Las ventajas, además de propiedades de superficie mejoradas, son una presión de vapor inferior y por tanto también toxicología y molestias por olor reducidas. Sin embargo, dado que el contenido en amina libre de tales compuestos siempre es todavía muy elevado, se hace uso en ocasiones de lo que se conoce como “aductos aislados”. En este caso, el exceso de amina libre se separa mediante destilación. Sin embargo, la desventaja de estos compuestos es su viscosidad, que es demasiado elevada. Con el fin de poder procesarlos a temperatura ambiente y a temperaturas inferiores, es necesario añadir fracciones relativamente grandes de diluyentes. Sin embargo, eso conduce a un empeoramiento marcado en las propiedades mecánicas del compuesto termoestable curado. La adición de diluyentes da lugar adicionalmente, como resultado de las emisiones, a intensas molestias por olor. En algunos casos estos disolventes son peligrosos para la salud o tóxicos. La contaminación del medio ambiente por los disolventes desgasificantes es enorme. El disolvente que está presente, especialmente durante la aplicación de capas gruesas, da lugar asimismo a, técnicamente, problemas; por ejemplo, en el caso de imprimadores, el remanente de disolvente en el recubrimiento es perjudicial y no deseado.

Por tanto, era un objeto de la invención proporcionar endurecedores para composiciones curables basados en resinas epoxídicas, que tienen un contenido en amina libre comparativamente bajo, pero que son simultáneamente de viscosidad reducida a temperatura ambiente y que pueden procesarse sin la adición de disolventes o diluyentes no reactivos, y que tienen propiedades de superficie y datos mecánicos de los compuestos termoestables curados que están a un nivel elevado.

Este objeto se logra según la invención mediante los agentes de curado de la invención para resinas epoxídicas, que consisten en

A) el 1%-99%, preferiblemente el 10%-90%, más preferiblemente el 30%-70% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietileno-poliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula con a2) un monoglicidil éter, el aducto de a1) y a2) que se aísla preferiblemente mediante eliminación de la polietileno-poliamina en exceso y

B) el 99%-1%, preferiblemente el 90%-10%, más preferiblemente el 70%-30% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar b1) una diamina o poliamina con b2) acrilonitrilo y/o

C) el 99%-1%, preferiblemente el 90%-10%, más preferiblemente el 70%-30% en peso de una poliaminoamida.

Los agentes de curado de la invención tienen viscosidades comparativamente bajas y permiten el procesamiento a temperatura ambiente, de manera que no hay necesidad de añadir plastificantes y/o disolventes perjudiciales. El contenido en amina libre de estos aductos es bajo.

En comparación con endurecedores comerciales, se combina, sorprendentemente, una duración de procesamiento (vida útil) aproximadamente comparable con la observación de una velocidad de curado mucho más rápida, en particular a temperaturas bajas (10ºC). Esto no era predecible. En cambio, para aproximadamente la misma duración de procesamiento, lo esperado habría sido una velocidad de curado comparable, dado que normalmente la duración de procesamiento depende de la velocidad de curado. Los componentes a2) del aducto usados para preparar los aductos A) de poliamina incluyen glicidil éteres monofuncionales, preferiblemente aromáticos, tales como fenilglicidil éter, cresilglicidil éter, glicidil éteres basados en aceite nuez de anacardo destilado, glicidil éteres basados en monoalcoholes, óxido de estireno, etc. Se da preferencia al uso de fenilglicidil éter y cresilglicidil éter.

Como compuestos a1) de amina se hace uso de polietileno-poliaminas que no tienen más de 6 (seis) átomos de nitrógeno en la molécula. Se da preferencia a polietileno-poliaminas, tales como, por ejemplo, aminoetilpiperazina, etilendiamina, dietilenetriamina o trietilentetramina. Se selecciona de particular preferencia el compuesto a1) de etilendiamina y/o dietilentriamina.

Para preparar los aductos A) de poliamina aislados se añade el compuesto de epóxido a un exceso del componente de amina a de 60ºC a 80ºC con agitación y, después de que la reacción haya tenido lugar, se separa por destilación el exceso del compuesto de amina, a presión reducida cuando sea apropiado.

Para preparar los aductos B) se coloca el compuesto amino en el recipiente de reacción y se añade acrilonitrilo a 50ºC-100ºC. Para la reacción completa, se lleva a cabo agitación durante otros 60 min. adicionales.

Se elige el nivel de formación de aductos según la invención de manera que hay de 0,1 a 2,5 moles, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, de acrilonitrilo por mol del compuesto de amina.

Las aminas b1) que pueden usarse incluyen en principio todas las aminas que tienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina reactivos, siendo ejemplos aminas heterocíclicas tales como piperazina, N-aminoetilpiperazina; aminas cicloalifáticos tales com isoforondiamina, 1,2-(1,3;1,4)-diaminociclohexano, aminopropilciclohexilamina, triciclododecandiamina (TCD); aminas aralifáticas, tales como xililendiamina; aminas alifáticas, opcionalmente sustituidas tales como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina; eter-amina tal como 1,7-diamino-4-oxaheptano, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, 1,14-diamino-4,7,10-trioxatetradecano, 1,20-diamino-4,17-dioaeicosano y, en particular, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano. También se puede hacer uso de éter-diaminas basadas en dioles, trioles y polioles propoxilados ("Jeffamine®" de Huntsman). Adicionalmente es posible usar polialquilenpoliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentriamina, tripropilentetramina y también aminas de alto peso molecular o aductos o condensados que contienen hidrógeno de amina libre.

Se da preferencia al uso de xiliendiamina y/o trimetilhexametilendiamina. El aducto B) de preferencia particular es un aducto de xililendiamina-acrilonitrilo.

Se preparan las poliaminoamidas C) mediante métodos convencionales, mediante condensación de diaminas o poliaminas, preferiblemente polietilenpoliaminas, y ácidos carboxílicos. Las polietilenpoliaminas usadas son aminas que contienen 3 o más de 3 átomos de nitrógeno en la molécula, tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA) y polietilenpoliaminas superiores o mezclas de polietilenaminas.

Se da preferencia al uso de dietilentriamina y trietilentetramina.

Los ácidos, o ácidos grasos, usados para la condensación de las polietilenpoliaminas son monoméricos, diméricos o polimerizados, saturados o insaturados, y pueden contener radicales hidrocarbonados que tienen 2-60 átomos de carbono. De manera inventiva se prefieren ácidos grasos que contienen al menos 8 átomos de carbono. Para preparar las poliaminoamidas que contienen normalmente grupos imidazolina, se carga la polietilenpoliamina en el recipiente de reacción y se añade el ácido graso a 60ºC-100ºC. Se calienta la mezcla de reacción hasta 260ºC y se elimina el agua de reacción que se forma mediante destilación. La razón molar de diamina o poliamina con respecto a grupos de ácido es preferiblemente de desde 1:1 hasta 1:1,5.

La invención proporciona adicionalmente una composición curable caracterizada porque comprende un compuesto de epóxido curable, un agente de curado de la invención, y opcionalmente uno o más auxiliares y aditivos habituales en la tecnología de resinas epoxídicas.

Los compuestos de epóxido también usados según la invención para las composiciones curables son productos habituales comercialmente que tienen en promedio más de un grupo epóxido por molécula y derivados de fenoles mono- y/o polihidroxilados y/o polinucleares, especialmente bisfenoles y también novolacas, tales como, por ejemplo, bisfenol A diglicidil éter y bisfenol F diglicidil éter. Se encuentra una recopilación extensa de estos compuestos

de epóxido en el manual “Epoxidverbindungen und Epoxidharze” por A.M. Paquin, Springer Verlag Berlín, 1958, capítulo IV, y también en Lee & Neville, “Handbook of Epoxy Resins”, 1967, capítulo 2.

También pueden usarse composiciones de dos o más compuestos de epóxido.

Se da preferencia según la invención a composiciones de glicidil éteres basados en bisfenol A, bisfenol F o novolacas con lo que se denominan diluyentes reactivos, tales como, por ejemplo, monoglicidil éteres de fenoles o glicidil éteres basados en alcoholes mono- o polihidroxilados alifáticos o cicloalifáticos. Los ejemplos de tales diluyentes reactivos incluyen fenilglicidil éter, cresilglicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, butilglicidil éter, alcohol C_{12}-C_{14} glicidil éter, diglicidil éter de butano, diglicidil éter de hexano, ciclohexanodimetildiglicidil éter o glicidil éteres basados en polietilenglicoles o polipropilenglicoles. Si es necesario, puede reducirse adicionalmente la viscosidad de las resinas epoxídicas añadiendo estos diluyentes reactivos.

La razón de mezcla del agente de curado de la invención con respecto a la resina epoxídica se elige preferiblemente de manera equivalente; es decir, se usa un equivalente de epóxido por cada equivalente de amina. Sin embargo, dependiendo del uso pretendido y las propiedades finales deseadas del compuesto termoestable curado, es posible emplear una cantidad superestequiométrica o subestequiométrica del componente endurecedor.

Esta invención proporciona en un caso el uso de composiciones curables de la invención para la producción de piezas moldeadas y estructuras de tipo lámina, y también para aplicaciones en el sector de los adhesivos y selladores y para morteros de resina epoxídica.

En el caso de una composición inventiva en forma de una combinación lineal de los componentes A) y B) - comparado con una combinación lineal de A) y C) - los productos resultantes tienden a mostrar un curado más rápido y mejores superficies, mientras que en el caso de la combinación de A) y C) la adhesión a diversos sustratos tiende a mostrar una mejora marcada. Por tanto, se proporciona al usuario la posibilidad, según el perfil deseado de los requisitos, de usar una combinación apropiada de A) y B) y/o C) como agentes de curado. La invención proporciona además los productos curados que pueden obtenerse curando una composición según la invención. Las resinas epoxídicas también usadas pueden curarse en caliente y frío (temperatura ambiente) con los agentes de curado de la invención.

Las resinas epoxídicas pueden curarse en presencia de adyuvantes adicionales, tales como auxiliares y aditivos que son habituales en la tecnología de resinas epoxídicas. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen grava, arenas, silicatos, grafito, dióxido de silicio, talco, mica, etcétera, en las distribuciones de tamaño de partícula que son habituales en éste área. Además, es posible usar pigmentos, colorantes, estabilizadores, agentes de control de flujo, agentes de plastificación, resinas extendedoras no reactivas, plastificantes y aceleradores.

Las composiciones curables pueden comprender además los agentes de curado que son habituales en la tecnología de resinas epoxídicas, especialmente agentes de curado amínicos, como endurecedores conjuntos.

Se pueden usar las composiciones de la invención muy generalmente como resinas de colada para la producción de productos curados, y pueden usarse en la formulación que es apropiada para el uso final particular, por ejemplo, como adhesivos, como resinas de matriz, como resinas para mecanizado o como materiales de recubrimiento.

Ejemplos

Se determinaron los valores de viscosidad notificados cada uno a 25ºC usando un viscosímetro rotacional Haake VT 550 según las especificaciones del fabricante.

Ejemplo 1

Preparación de un aducto A) aislado

Se cargan 309 g de dietilentriamina (3 moles) en un recipiente de reacción. Después de que esta carga inicial se haya calentado hasta aproximadamente 60ºC, se añaden 185 g de cresilglicidil éter (1 equivalente de epóxido) durante el transcurso de aproximadamente 60 minutos. Se eleva la temperatura hasta 90ºC. Posteriormente, se calienta el producto de reacción hasta 260ºC y se separa la amina en exceso a presión reducida (< 1 mbar). Destilado: 206 g (2 moles de DETA). Viscosidad: 8500 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 72.

Ejemplo 2

Preparación de un aducto B)

Se cargan 136 g de xililendiamina en un recipiente de reacción y se calientan hasta aproximadamente 60ºC. A 50ºC-70ºC durante el transcurso de aproximadamente 60 minutos, se añaden 92,9 g de acrilonitrilo (1,75 moles).

Para la reacción completa, se continua la agitación durante 60 minutos a de 60ºC a 80ºC. Viscosidad: 200 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 102.

Ejemplo 3

Preparación de un aducto B)

Se cargan 158 g de trimetilhexametilendiamina en un recipiente de reacción y se calientan hasta aproximadamente 60ºC. A 50ºC-70ºC durante el transcurso de aproximadamente 60 minutos se añaden 53 g de acrilonitrilo (1,0 mol). Para la reacción completa, se continua la agitación durante 60 minutos a de 60ºC a 80ºC. Viscosidad: 50 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 70.

Ejemplo 4

Formulación de endurecedor que comprende A) y B)

Se homogenizan 500 g del aducto del ejemplo 1 y 500 g del aducto de xililendiamina-acrilonitrilo del ejemplo 2 a de 60ºC a 70ºC. Viscosidad: 900 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 85.

Ejemplo 5

Formulación de endurecedor que comprende A) y B)

Se homogenizan 500 g del aducto del ejemplo 1 y 500 g del aducto de trimetilhexametilendiamina del ejemplo 3 a de 60ºC a 70ºC. Viscosidad: 450 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 71.

Ejemplo 6

Formulación de endurecedor que comprende A) y C)

Se homogenizan 500 g del aducto del ejemplo 1 y 500 g de Aradur 370 (poliaminoamida formada a partir de ácido graso monomérico y trietilentetramina, de Huntsman) a de 60ºC a 70ºC. Viscosidad: 1050 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 81.

Ejemplo 7

Formulación de endurecedor que comprende A) y B) y C)

Se homogenizan 500 g del aducto del ejemplo 1, 250 g del aducto de xililendiamina-acrilonitrilo del ejemplo 2 y 250 g de Aradur 370 (poliaminoamida formada a partir de ácido graso monomérico y trietilentetramina, de Huntsman) a de 60ºC a 70ºC. Viscosidad: 970 mPa·s. Equivalente de amina teórico: aproximadamente 83.

Ejemplos de uso

Velocidad de curado y duración de procesamiento (vida útil)

Dureza Shore D a 10ºC con la resina epoxídica Araldite GY 783[1)]

Endurecedor	RM[2)]	Shore D tras horas a 10°C 24/ 48/ 72 h	Tiempo de gel
Ejemplo 4	45	45/ 64/ 77	77 min
Ejemplo 5	38	40/ 63/ 78	89 min

Ejemplo 6	42	35/ 62/ 79	92 min
Ejemplo 7	43	41/ 65/ 79	85 min
Aradur 46[3)]	50	15/ 62/ 72	42 min
Aradur 3278[4)]	50	n. m. / 35/ 66	80 min

1) Araldite GY 783 es una mezcla de resina de bisfenol A/bisfenol F modificada con glicidil éter C_{12}/C_{14} y que tiene una viscosidad de aproximadamente 1000 mPa·s (23ºC) y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 190;

2) RM = Razón de Mezcla =gramos de endurecedor por 100 gramos de Araldite GY 783;

3) Aducto de poliamina plastificada. Endurecedor convencional para recubrimientos y cubiertas de suelos (de Huntsman);

4) Endurecedor de poliaminoamida libre de plastificante y libre de disolvente (de Huntsman);

5) n.m. = no medible

Discusión de los resultados

Las velocidades de curado de las composiciones curables de la invención son muy elevadas a 10ºC, mientras que los tiempos de procesamiento son comparativamente largos. En una comparación directa entre los ejemplos inventivos y el ejemplo comparativo representado por Aradur 46, de hecho, resulta evidente un curado mucho más rápido con un tiempo útil de empleo mucho más largo. La comparación de los ejemplos 5, 6 y 7 con Aradur 3278 muestra un curado inicial mucho más rápido para un tiempo útil de empleo comparable. Es deseable en la práctica una acción de curado de este tipo, dado que por una parte el procesador tiene suficiente tiempo para aplicar la mezcla curable mientras que por la otra parte, en el sector de recubrimiento por ejemplo, puede accederse o trabajar sobre el recubrimiento muy rápidamente. Este resultado no podía preverse. En su lugar, lo esperado habría sido que un tiempo de procesamiento relativamente largo estuviera acompañado también por una velocidad de curado más lenta.

Además de la excepcional velocidad de curado junto con el tiempo útil de empleo comparativamente largo, fue posible observar un nivel muy bueno en términos de la calidad superficial. En este contexto puede hacerse mención en particular de la resistencia a la texturización/formación de hidratos, dado que estas características, además de la compatibilidad de hidratación necesaria, también desempeñan una parte importante en relación a la adhesión entre recubrimientos.

REIVINDICACIONES

1. Agente de curado para resinas epoxídicas, que consiste en

A) el 1%-99% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietileno-poliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula con a2) un monoglicidil éter, y

B) el 99%-1% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar b>1) una diamina o poliamina con b2) acrilonitrilo y/o

C) del 99% al 1% en peso de una poliaminoamida.

2. Agente de curado para resinas epoxídicas según la reivindicación 1, que consiste en A) el 1%-99% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietileno-poliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula con a2) un monoglicidil éter, y

B) el 99%-1% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar b>1) una diamina o poliamina con b2) acrilonitrilo.

3. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el aducto de a1) y a2) se aísla mediante eliminación de la polietileno-poliamina en exceso.

4. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el compuesto a1) se selecciona de etilendiamina y/o dietilentriamina.

5. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el compuesto a2) es un monoglicidil éter aromático.

6. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el compuesto a2) es fenilglicidil éter o cresilglicidil éter.

7. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque para la formación del aducto B) hay de 0,1 a 2,5 equivalentes de componente b2) por mol de componente b1).

8. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el compuesto de amina b1) es trimetilhexametilendiamina y/o xililendiamina.

9. Agente de curado para resinas epoxídicas según la reivindicación 1, que consiste en

A) el 1%-99% en peso de un aducto que puede obtenerse haciendo reaccionar a1) una polietileno-poliamina que tiene hasta seis nitrógenos en la molécula con a2) un monoglicidil éter, y C) el 99%-1% en peso de una poliaminoamida.

10. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 9, **caracterizado** porque el compuesto amino usado para la preparación de la poliaminoamida C) es una polietileno-amina que tiene 3 ó 4 nitrógenos de amina.

11. Agente de curado según la reivindicación 1 ó 9, **caracterizado** porque el compuesto ácido para la preparación de la poliaminoamida C) es un ácido graso monomérico, dimérico o polimerizado que tiene más de 8 átomos de carbono.

12. Composición curable, **caracterizada** porque comprende un compuesto de epóxido que curable, un agente de curado según la reivindicación 1), y, opcionalmente, compuestos de amina y/o auxiliares y aditivos que son habituales en la tecnología de resinas epoxídicas.

13. Composición curable según la reivindicación 12, **caracterizada** porque la resina epoxídica es un bisfenolglicidil éter o epoxi-novolaca y se diluye con un diluyente reactivo.

14. Uso de una composición curable según la reivindicación 12, como un adhesivo, resina de matriz, resina para mecanizado o material de recubrimiento.

15. Producto curado que puede obtenerse curando una composición según la reivindicación 12.