

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 796**

(51) Int. Cl.:

C09J 163/00 (2006.01)**B32B 27/38** (2006.01)**C08L 63/00** (2006.01)**C08G 77/452** (2006.01)**C08G 77/54** (2006.01)**C08G 77/62** (2006.01)**C08G 59/18** (2006.01)**C08G 59/50** (2006.01)**C08L 83/16** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02759157 .7**(86) Fecha de presentación : **16.07.2002**(87) Número de publicación de la solicitud: **1412445**(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**(54) Título: **Endurecedores de poliamina modificados con polisilazano para resinas epoxi.**(30) Prioridad: **18.07.2001 US 306373 P**
15.07.2002 US 195782(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay
Road Town, Tortola, VG(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008(72) Inventor/es: **Lukacs, Alexander, III**(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Endurecedores de poliamina modificados con polisilazano para resinas epoxi.

5 Campo técnico

Esta invención se refiere en general a endurecedores o agentes de curado mejorados para resinas termoendurecibles, y más específicamente a una nueva clase de endurecedores poliamínicos modificados con polisilazano para resinas epoxi, composiciones útiles, mezclas de reacción y productos de reacción preparados con ellos.

10 Antecedentes de la invención

La resina epoxi puede definirse generalmente como una que contiene una molécula con uno o más grupos epóxido, oxirano o etoxileno. Las resinas pueden clasificarse como polímeros termoendurecibles, y se utilizan ampliamente como adhesivos, recubrimientos de alta eficiencia, materiales de encapsulación y encapsulantes, para citar sólo unas cuantas aplicaciones. Las resinas epoxi poseen propiedades eléctricas excelentes, contracción baja, adhesión satisfactoria a muchos metales, resistencia a la humedad, y resistencia al choque mecánico y térmico. De las dos categorías principales de resinas epoxi, las resinas epoxi de glicidil-éteres, tales como diglicidil-éter de bisfenol A y las resinas epoxi de novolaca se encuentran entre los compuestos epoxídicos utilizados más frecuentemente.

Las resinas epoxi comerciales típicas del tipo diglicidil-éter de bisfenol-A se sintetizan por reacción de bisfenol-A con epiclorhidrina en presencia de un catalizador básico. Las propiedades de la resina dependerán del número de unidades repetitivas del polímero, a lo que se hace referencia como el grado de polimerización, que depende de la estequiometría de la reacción de síntesis. En muchos productos comerciales de este tipo, las unidades repetitivas pueden estar comprendidas por regla general entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25.

Las resinas epoxi de novolaca son glicidil-éteres de resinas de novolaca fenólicas. Los fenoles se hacen reaccionar en exceso, con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir la resina fenólica de novolaca. Las resinas epoxi de novolaca se sintetizan por reacción de resina fenólica de novolaca con epiclorhidrina en presencia de un catalizador de hidróxido de sodio.

Los grupos epóxido múltiples usualmente presentes en las resinas epoxi de novolaca permiten que estas resinas alcancen altas densidades de reticulación en la formulación de composiciones de moldeo para empaquetamiento de componentes de microelectrónica como resultado de su eficiencia superior a temperaturas elevadas, excelente moldeabilidad, y propiedades mecánicas, propiedades eléctricas superiores, y resistencia al calor y la humedad.

Con objeto de convertir tales resinas epoxi en materiales duros, infusibles, y rígidos sin la utilización de un catalizador, es necesario curar las resinas con endurecedor. El proceso de curado es una reacción química caracterizada porque los grupos epóxido contenidos en la resina epoxi reaccionan con el agente de curado, o endurecedor para formar redes tridimensionales altamente reticuladas.

Las aminas son los agentes de curado o endurecedores más comúnmente utilizados para resinas epoxi. Las aminas primarias y secundarias reaccionan de modo especialmente fuerte con los epóxidos. Las aminas terciarias son también útiles en la catálisis o aceleración de la reacción de curado.

Hasta la fecha, la modificación de poliaminas orgánicas nucleófilas con polisilazanos para uso como endurecedores de resinas epoxi no ha sido demostrada. Dado que la mayor parte de los endurecedores amínicos utilizados para curar resinas epoxi a la temperatura ambiente comprenden poliaminas, el uso de tales poliaminas modificadas con polisilazano para curar resinas epoxi podría tener una utilidad muy extendida.

Los polisilazanos son polímeros que contienen unidades repetitivas en las cuales los átomos de silicio y nitrógeno están unidos en secuencia alterna. Los polisilazanos poseen todos ellos funcionalidad Si-N reactiva que permite la co-reacción con diversos materiales orgánicos electrófilos, tales como resinas epoxi. La reacción directa de polisilazano con resinas epoxi es conocida.

Hasta ahora, en las reacciones de un polisilazano con una resina epoxi como se expone, por ejemplo, en la Patente U.S. 5.616.650, los métodos se realizaban en condiciones en las cuales el enlace silicio-nitrógeno del polisilazano reaccionaba directamente con los grupos oxirano de la resina epoxi para formar el polímero curado. Sin embargo, el calor, típicamente en exceso de 100°C, era necesario para realizar las reacciones. Sin embargo, no se han descrito métodos para incorporar polisilazanos en resinas epoxi curadas a la temperatura ambiente. Por formación del producto de reacción de la invención inmediata, los residuos amina orgánicos del producto de reacción pueden utilizarse para reaccionar directamente con los anillos oxirano de la resina epoxi a la temperatura ambiente a fin de efectuar el curado de la resina epoxi. A estas temperaturas más bajas, los enlaces silicio-nitrógeno de los polisilazanos, que se incorporan en el producto de reacción de la poliamina y el polisilazano, no reaccionan con los anillos oxirano de la resina epoxi. En su lugar, los grupos amina orgánicos del producto de reacción inician y propagan el curado. Estas nuevas reacciones de curado conducen a sistemas polímeros híbridos en los cuales las resinas epoxi curadas exhiben una estabilidad térmica incrementada con retención de las propiedades mecánicas a temperaturas más altas, rendimientos mayores de carbonilla, y mejor adhesión a las cargas y sustratos inorgánicos que las resinas epoxi curadas con poliaminas convencionales.

Se ha demostrado también que los silazanos reaccionan con materiales orgánicos nucleófilos tales como alcoholes, aminas y fenoles.

- Por ejemplo, la Patente U.S. 5.089.552, concedida a Myers expone la polimerización *in situ* de diversos monómeros de silazano cíclicos que contienen silicio-nitrógeno con resinas fenólicas para generar resinas fenólicas modificadas con polisilazano, térmicamente estables y de alto rendimiento en carbonilla. Por tanto, la reacción de los polisilazanos con grupos OH de polifenoles es conocida, pero no la reacción de los polisilazanos con los grupos -NH₂ o NRH de las poliaminas.
- La Patente U.S. 6.310.168 B1 concedida a Shimizu *et al.* expone la reacción de diversos polisilazanos con compuestos hidroxilados que contienen residuos amina para generar polisilazanos con apéndices amina en los cuales el compuesto hidroxilado que contiene el residuo amina reacciona con el polisilazano en el grupo hidroxilo para generar un producto que comprende un enlace silicio-oxígeno. La reacción con los grupos -NH₂ o -NRH menos reactivos no tiene lugar.
- La Patente U.S. 4.975.512, por el contrario, expone la reacción de diversos polisilazanos con aminas primarias o secundarias monoméricas o hidrazinas para formar polisilazanos "reformados". La reacción descrita implica compuestos de la fórmula:



en donde A es un enlace directo o -NR₄-, donde R₄ es hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterocíclico, y R₃ y R₇ se seleccionan independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterocíclico. Así, cuando A es un enlace directo, el compuesto es o bien amoniaco, o una amina simple primaria o secundaria que comprende un solo grupo nitrógeno reactivo. Cuando A es un grupo hidrocarbilo o heterocíclico como se define, el compuesto es o bien una amina primaria, secundaria, o terciaria que comprende también un solo grupo nitrógeno reactivo. Cuando A es -NR₄- resulta un compuesto de hidrazina, que no es una amina monomérica simple, ni una poliamina. La reacción requiere polisilazano que comprende enlaces Si-H, se realiza en un disolvente, y se dice que procede por policondensación deshidrogenante con producción *in situ* de hidrógeno gaseoso.

La Patente U.S. 5.198.519 expone la preparación de polisilazanos por reacción de (A) con (B), donde (A) es uno o más monómeros de silicio-amida representados por la fórmula general:



en donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, cada R¹ es un grupo hidrocarburo saturado, a es un número entero de 2 a 4, b es un número entero de 0 a 2, y la suma de a y b es igual a 4, y (B) es una o más poliaminas. (A) nunca es un polisilazano.

Aunque los silazanos son formalmente disililaminas, su reactividad con los epóxidos no es paralela a la de las aminas orgánicas. Los silazanos no son tan básicos como las aminas orgánicas, y la reactividad de los polímeros basados en silazano con resinas epoxi proviene primariamente de la polaridad del enlace Si-N y su naturaleza oxofílica, permitiendo que el mismo reaccione con una diversidad de resinas epoxi por adición al enlace Si-N a través de los grupos oxirano de la resina epoxi a temperatura elevada, como se expone en las patentes U.S. 5.616.650; 5.741.878; 5.637.641; 5.767.218; 5.807.954; 5.733.997, y 5.750.628. Típicamente, sin embargo, la reacción del enlace silicio-nitrógeno de un polisilazano con una resina epoxi es más bien lenta, y normalmente se requieren temperaturas elevadas para efectuar un curado total. Asimismo, dependiendo de la resina epoxi exacta implicada, la separación de fases de la resina con el polisilazano puede complicar la reacción y la formación de la resina epoxi híbrida curada deseada.

Reacciones secundarias pueden complicar también la reacción de un polisilazano con una resina epoxi. Este inventor encontró que la reactividad del enlace Si-N con grupos hidroxilo activos tiende también a crear un problema inherente cuando se utilizan polímeros basados en silazano como endurecedores para resinas epoxi. La apertura del anillo de oxirano en tales reacciones genera grupos hidroxilo libres que reaccionan con los enlaces Si-N para formar enlaces Si-O-C en la mezcla de reacción. En el proceso de esta reacción, se forman grupos ≡Si-NH₂ terminales en el polisilazano. Tales grupos pueden reaccionar luego adicionalmente o bien con grupos ≡Si-NH-Si≡ o con otros grupos hidroxilo presentes en la mezcla de reacción para generar amoniaco libre, que se desprende y compromete el curado.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando se emplean los endurecedores poliamínicos modificados con polisilazano de esta invención para curar resinas epoxi, las resinas epoxi curadas resultantes exhiben propiedades de alta temperatura mejoradas, rendimientos mayores de carbonilla, y mejor adhesión a una diversidad de materiales con relación a las mismas resinas epoxi que se curan utilizando el endurecedor de poliamina correspondiente sin modificar.

ES 2 292 796 T3

Por consiguiente, es un objeto principal de esta invención proporcionar una nueva clase de endurecedores de resinas epoxi modificados con polisilazano, y más particularmente agentes de endurecimiento epoxídicos derivados de la reacción de una poliamina y un polisilazano en donde los productos de reacción se caracterizan por al menos un enlace silicio-nitrógeno de nueva formación. Incluidos dentro del significado del término “polisilazano” tal como aparece en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se encuentran oligómeros de silazano y polisilazanos que tienen pesos moleculares mayores, así como clases de polímeros conocidas como polisiloxazanos, poli(urea)silazanos, poli(tio)ureasilazanos y poli(boro)silazanos.

Otro objeto adicional de la invención es proporcionar mezclas de reacción que comprenden una poliamina y el polisilazano en donde la poliamina tiene al menos dos grupos amina, y más preferiblemente, más de dos grupos amina, y que se seleccionan de aminas primarias y secundarias. Opcionalmente, la poliamina puede incluir también aminas terciarias que pueden actuar para acelerar el curado.

Otro objeto adicional de esta invención consiste en proporcionar composiciones de materia que son útiles en el curado de resinas de tipo epoxi que comprenden las poliaminas modificadas con polisilazano que anteceden. Se incluyen también las mezclas de reacción y sus productos de reacción correspondientes, en donde las mezclas de reacción comprenden los agentes endurecedores poliamínicos modificados con polisilazano y resinas epoxi generalmente, tales como diglicidil-éter de bisfenol-A (DGEBA), así como resinas de tipo novolaca epoxi, como novolaca de epoxi-cresol y novolaca de epoxi-fenol, para citar sólo unas cuantas.

La presente invención tiene por objeto también abarcar recubrimientos basados en epoxi, adhesivos, materiales estructurales, y análogos, preparados con los endurecedores poliamínicos modificados con polisilazano de la invención, que imparten las propiedades mejoradas a aquéllos, tales como características mejoradas de alta temperatura, rendimientos mejorados de carbonilla, y mejor adhesión.

Descripción de las realizaciones preferidas

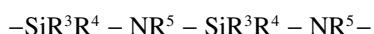
El autor de la presente invención ha descubierto que las reacciones secundarias arriba mencionadas cuando se hace reaccionar directamente un polisilazano con una resina epoxi, así como la necesidad de proporcionar calor para el curado de una resina epoxi con un polisilazano, pueden soslayarse haciendo reaccionar primeramente el polisilazano con un endurecedor de poliaminas aromático, alifático o cicloalifático convencional para resinas epoxi. Los endurecedores convencionales de poliaminas para resinas epoxi que comprenden grupos amina primarios o secundarios pueden calentarse así en presencia de un polisilazano para preparar endurecedores amínicos modificados con polisilazano. Tales poliaminas tienen típicamente la estructura:



en donde A es un radical orgánico o inorgánico multivalente que puede contener o no grupos NHR adicionales, y R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo constituido por hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un cicloalquilo, un alquilamino, arilo, aralquilo o alquilsililo. Así pues, R₁ y R₂ pueden ser grupos tales como hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, vinilo, alilo, butenilo, octenilo, decenilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metilamino, etilamino, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, bencilo, metilsililo, etilsililo, propilsililo, butilsililo, octilsililo, o decilsililo. Estos grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alquilamino, aralquilo y alquilsililo pueden estar sustituidos opcionalmente cada uno de ellos con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos, tales como haluros, como cloro, bromo y yodo; grupos alcoxi, como etoxi, e incluso grupos arilo, tales como acetilo y propionilo [sic].

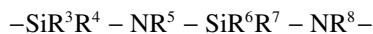
Para los propósitos de esta invención, el término “poliamina” tal como aparece en la memoria descriptiva y las reivindicaciones tiene por objeto significar un compuesto monómero, oligómero o polímero que comprenden una multiplicidad grupos NHR (v.g., dos o más). Ejemplos representativos de poliaminas de tipo aromático, alifático, y cicloalifático son etileno-diamina, dietileno-triamina (DETA o DTA), trietileno-tetramina (TETA) o hexametilenotetramina, m-fenileno-diamina (MPA), diamino-difenil-sulfona (DADPS o DDS), y p,p'-metileno-dianilina (MDA). Así, para los propósitos de esta invención, el término “poliamina” tal como aparece en la memoria descriptiva y las reivindicaciones tiene por objeto incluir los tres tipos de aminas, a saber aminas primarias, secundarias y terciarias. Así pues, si bien se requieren aminas primarias y secundarias, las t-aminas son opcionales cuando se desea acelerar el curado.

El resto polisilazano de la poliamina puede representarse por la fórmula general:



en donde R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente del grupo constituido por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquilamino, arilo, aralquilo, o alquilsililo. Así, R³, R⁴, y R⁵ pueden ser grupos tales como hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, vinilo, alilo, butenilo, octenilo, decenilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metilamino, etilamino, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, bencilo, metilsililo, etilsililo, propilsililo, butilsililo, octilsililo, o decilsililo. Estos grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alquilamino, aralquilo y alquilsililo pueden estar sustituidos opcionalmente cada uno con uno o más sustituyentes. Para la práctica de esta invención, se comprenderá que el término

“polisilazano”, tal como aparece en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, debe entenderse como una expresión genérica, e incluye compuestos que comprenden una multiplicidad de enlaces Si-N secuenciales, e incluye oligómeros y polímeros, y no se limita solamente a polisilazanos puros, sino a derivados tales como poliureasilazanos, poli(tio)ureasilazanos, poliborosilazanos, y polisiloxazanos. Se incluyen también los productos de reacción de los polímeros arriba mencionadas con otros restos inorgánicos u orgánicos que dan como resultado composiciones de polímero híbridas que comprenden además una multiplicidad de enlaces Si-N secuenciales, así como polisilazanos que tienen sustituyentes diferentes en los átomos de silicio y nitrógeno:



10

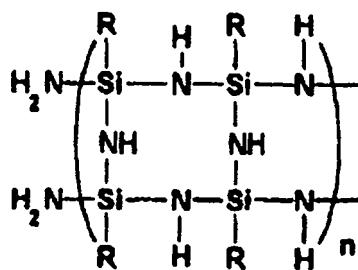
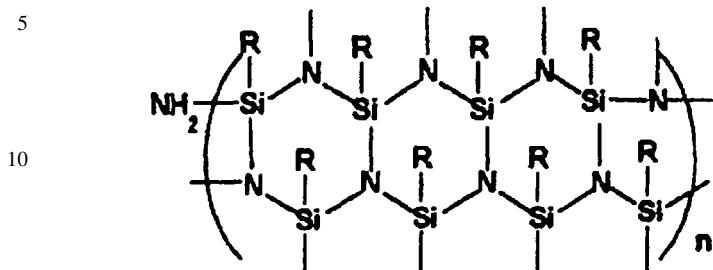
en donde R^3 , R^4 y R^5 son iguales que anteriormente, y R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de los mismos grupos que R^3 , R^4 , y R^5 .

Polisilazanos representativos adecuados para uso en la práctica de esta invención son, por ejemplo, los propuestos por Seyferth, *et al.* en la Patente U.S. 4.482.669, de fecha 13 de noviembre de 1994 para “Preceramic Organosilazane Polymers”; por Burns en la Patente U.S. 4.774.312 fechada en 27 de septiembre de 1988 para “Polydisililacyclobutasilazanes”; por Lebrun *et al.* en la Patente U.S. 4.689.252, fechada el 25 de agosto de 1987 para “Polysilazane Composition which can Crosslink in the Presence of a Metal Compound Catalyzing a Hydrosilylation Reaction”; por Laine, *et al.* en U.S. Pat. 4,612,383 en 16 de septiembre de 1986, para “Method of Producing Polysilazanes”; por King, III, *et al.* en U.S. Pat. 4,675,424, de fecha 23 de junio, 1981, para “Method for Making Polysilazanes”; por Porte, *et al.* en U.S. Pat. 4,122,988, de fecha 2 de febrero de 1988, para “Organopolysilazane Composition Containing Free Radical Generators and Capable of Being Crosslinked by an Energy Input”; por Schwark en U.S. Pat. 5,155,181, de fecha 13 de octubre de 1992, para “(Thio)amide-Modified Silazane Polymer Composition containing a Free Radical Generator”; por Schwark en U.S. Pat. 5,032,649, de fecha 16 de julio de 1991, para “Organic Amide-Modified Polysilazane Ceramic precursors”; por Schwark en U.S. Pat. 4,929,704 en fecha 29 de mayo de 1990, para “Isocyanate- and Isothiocyanate-Modified Polysilazane Ceramic Precursors”; por Schwark en U.S. Pat. 5,001,090, de fecha 19 de marzo de 1991, para “Silicon Nitride Ceramics from Isocyanate- and Isothiocyanate-Modified Polysilazanes”; por Schwark en U.S. Pat. 5,021,533, de fecha 4 de junio de 1991 para “Crosslinkable Poly(thio)- ureasilazane Composition Containing a Free Radical Generator”; por Verbeek en U.S. Pat. 3,853,567, de fecha 10 de diciembre de 1974, para “Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride”; por Zank en U.S. Pat. 5,164,344, de fecha 17 de noviembre de 1992, para “Borosilazanes as Binders for the Preparation of Sintered Silicon Carbide Monoliths”; por Blum, *et al.*, en U.S. Pat. 5,990,024, de fecha 23 de noviembre de 1999, para “Dehydrocoupling treatment and hydrosilylation of silicon-containing polymers, and compounds and articles produced thereby”; por Blum, *et al.*, en U.S. Pat. No. 5,919,572, de fecha 6 de julio de 1999, para “Temperature-resistant and/or nonwetting coating of cured, silicon-containing polymers”; por Blum, *et al.*, en U.S. Pat. 5,405,655, de fecha 11 de abril de 1995, para “Temperature-resistant and/or nonwetting coatings of cured, silicon-containing polymers”; por Laine, *et al.*, en U.S. Pat. 4,788,309, de fecha 29 de noviembre de 1988, para “Method of forming compounds having Si-N groups and resulting products”; por Laine, *et al.*, en U.S. Pat. 4,612,383, de fecha 16 de septiembre de 1986, para “Method of producing polysilazanes”, con inclusión de los polímeros descritos en las citas contenidas en dichos documentos. Las descripciones enteras de estas patentes U.S. se incorporan específicamente por referencia en esta memoria.

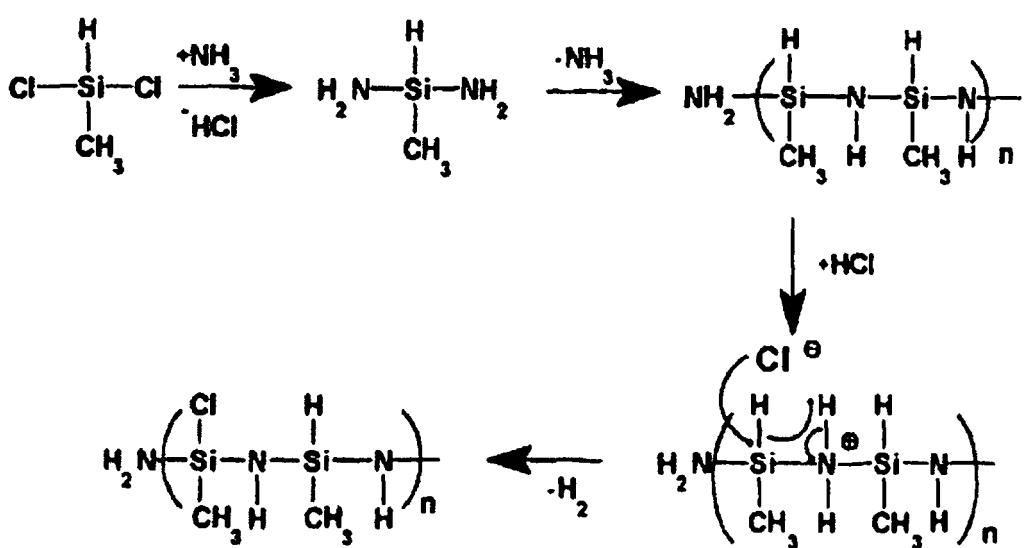
Un grupo especialmente preferido de silazanos y polisilazanos para uso en la presente invención se describen en la Patente U.S. 6.329.487 concedida a Abel, *et al.* Los silazanos/polisilazanos de Abel *et al.* se caracterizan por unidades repetitivas de enlaces silicio-nitrógeno que tienen un número reducido de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H contenidos en un compuesto de partida de halosilano utilizado para preparar los polisilazanos. Es decir, los polisilazanos comprenden una cantidad reducida de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H incorporados en el polisilazano a partir de un compuesto inicial que comprende al menos un enlace Si-H y al menos un enlace Si-haluro, comprendiendo adicionalmente el polisilazano un mayor número de enlaces Si-N y un mayor contenido de nitrógeno que el que se derivaría en caso contrario por la amonólisis completa de los enlaces Si-haluro del compuesto de partida. La reducción en los enlaces Si-H puede oscilar entre aproximadamente 10% y aproximadamente 90% con relación al número de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. Adicionalmente, se ha encontrado que existe un incremento proporcional en los enlaces Si-N que es esencialmente proporcional a la reducción en los enlaces Si-H. Los polisilazanos preferidos comprenden varias estructuras diferentes que incluyen morfologías lineales, ramificadas, en escalera, y de anillos condensados, aunque se cree que estos polisilazanos tienen menos estructuras de anillos aislados que los polisilazanos anteriores.

Ejemplos representativos de polisilazanos que tienen anillos condensados de 6 y 8 miembros se muestran en las estructuras (1) y (2) más adelante. Estas estructuras son meramente representativas de los nuevos polisilazanos preparados con los halosilanos empleando los métodos descritos en la Patente U.S. 6.329.487, en donde R se selecciona independientemente del grupo constituido por hidrógeno o grupo alquilo sustituido o insustituido, cicloalquilo sustituido o insustituido, alquenilo sustituido o insustituido o arilo sustituido o insustituido, y n es 1 o mayor.

65



Se cree que la reacción inicial que conduce a la formación de los productos de amonólisis de Abel, *et al.* puede representarse generalmente por el esquema siguiente que muestra una posible ruta mecanística utilizando un compuesto de partida que contiene enlaces Si-H, tal como metildiclorosilano:

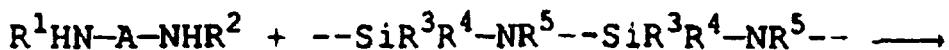


Durante la amonólisis inicial, los enlaces silicio-cloro sufren amonólisis, generando un diaminosilano que se convierte ulteriormente en una molécula lineal que contiene varias unidades repetitivas Si-N. La estructura lineal se estabiliza en el amoniaco líquido anhídrico que contiene una sal haluro de amonio ionizada disuelta en él. Esta sal haluro de amonio ionizada y disuelta actúa luego como un catalizador ácido que cataliza una pérdida de un enlace Si-H para generar un nuevo enlace silicio-cloro en la cadena lineal del polímero. El enlace clorosilano de nueva generación puede sufrir luego amonólisis ulterior. Esta reacción procederá hasta que virtualmente todos los enlaces cloro-silicio sufren amonólisis.

La polimerización puede efectuarse en el mismo rector y en las mismas condiciones utilizadas para la amonólisis y sin aislamiento del producto de amonólisis del disilazano inicial. Así, la amonólisis y la polimerización pueden tener lugar todas al mismo tiempo. Se forman dos fases fácilmente separables y el polisilazano puede aislarse con facilidad en un estado relativamente puro como una de las dos fases líquidas.

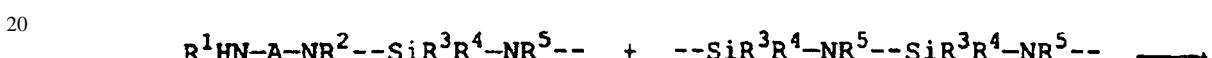
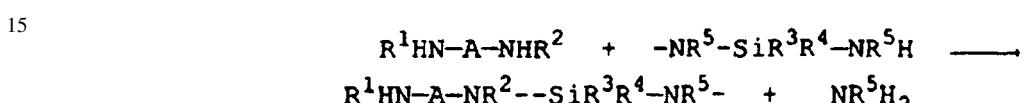
55 Como se ha expuesto anteriormente, esta clase preferida de polisilazanos utilizados como materiales de partida en la preparación de endurecedores poliamínicos modificados con polisilazano de esta invención se describen en detalle en la Patente U.S. 6.329.487, cuyo contenido se incorpora por la presente por referencia en esta memoria. Tales polisilazanos están disponibles también comercialmente bajo la marca Kion®, de la Kion Corporation, Nueva York, Nueva York.

Si bien no se desea quedar ligados por ninguna teoría exacta, sin embargo, los endurecedores amínicos modificados con polisilazano de la invención se forman por ataque nucleófilo de los radicales amina primarios o secundarios de la poliamina sobre los átomos de silicio del polisilazano. A medida que procede la reacción, los enlaces silicío-nitrógeno comprendidos en la estructura polimérica del silazano se rompen y son reemplazados por nuevos enlaces silicío-nitrógeno en los cuales los átomos de nitrógeno están unidos a la estructura de la poliamina. La reacción puede demostrarse como sigue:



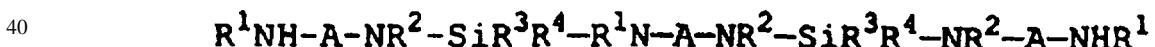
en donde los valores para R¹ a R⁵ son los mismos que se han proporcionado anteriormente.

10 Ocurren luego reacciones adicionales que dan como resultado la incorporación adicional del polisilazano en la estructura de la poliamina con desprendimiento de amoniaco gaseoso [NH₃] o una amina gaseosa monómera [NR⁵H²] que es más volátil que la sustancia reaccionante poliamínica original, como se muestra a continuación:



30 Cuando la relación del número de grupos amina orgánicos en la poliamina al número de enlaces silicio-nitrógeno en el polisilazano es menor que aproximadamente 1, pueden quedar segmentos de polisilazano polímeros en la composición final, y la totalidad de los grupos amina orgánicos primarios o secundarios en la poliamina se habrán consumido totalmente para generar nuevos enlaces silicio-nitrógeno que unen las moléculas de poliamina a la cadena del polisilazano.

35 Sin embargo, en una realización preferida, la relación del número de grupos amina orgánicos de la poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno del polisilazano en la composición sin reaccionar es mayor que o igual a aproximadamente 1. En tales casos, la naturaleza polímera del polisilazano está totalmente trastocada, y pueden no existir ya enlaces Si-N en la composición final. En su lugar, la composición final, a modo de ejemplo, puede comprender estructuras del tipo siguiente:



45 en donde A es un radical orgánico, y R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo constituido por hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un cicloalquilo, un alquilamino, arilo o alquilsililo. En tales casos, el polisilazano se hace reaccionar exhaustivamente en presencia de los grupos amina orgánicos primarios o secundarios en exceso de la poliamina y la estructura resultante contiene únicamente los grupos SiR₃R₄ del polisilazano original, pero no los grupos NR₅ que se han liberado como amoniaco volátil o compuestos amínicos.

50 Las modificaciones de los polisilazanos en las cuales la relación del número de grupos amina orgánicos de la poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno del polisilazano en la composición sin reaccionar es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, son más preferidas. Modificaciones de polisilazano en las cuales la relación del número de grupos amina orgánicos de la poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno del polisilazano en la composición sin reaccionar es de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, son las más preferidas. En tales casos, quedan sin reaccionar suficientes grupos amina orgánicos primarios o secundarios en la composición modificada (dado que existe insuficiente estructura de polisilazano para reaccionar con el número total de grupos amina orgánicos en la cantidad de poliamina que interviene en la reacción) a fin de efectuar un curado rápido a la temperatura ambiente de una resina epoxi.

60 En este método, los grupos amina nucleófilos, orgánicos primarios o secundarios de la poliamina reaccionan con el polisilazano en los enlaces Si-N de los polímeros basados en silazano a temperaturas de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 100°C para incorporar los segmentos organosililo del polisilazano en el endurecedor amónico. Se prefieren temperaturas de aproximadamente 65°C a aproximadamente 90°C, siendo las más preferidas temperaturas de aproximadamente 80°C a 90°C. Temperaturas mayores que aproximadamente 100°C no son tan deseables, dado que puede producirse en muchos casos volatilización del componente amónico de la reacción.

65 Cuando un polisilazano que incorpora grupos NH o NR en donde R es un grupo alquilo inferior que comprende 1 a 6 átomos de carbono [sic], se observa una formación pronunciada de espuma a medida que transcurre la reacción. Esto es debido a la volatilización del amoniaco o de aminas primarias en forma gaseosa a medida que transcurre la

ES 2 292 796 T3

reacción para incorporar los restos SiR^3R^4 en la composición de la poliamina. Cuando disminuye el desprendimiento de gas, la reacción es completa y el endurecedor poliamínico modificado con polisilazano puede utilizarse luego entonces directamente para curar resinas epoxi. Típicamente, el producto modificado tiene una viscosidad mayor que la poliamina sin modificar, debido al peso molecular incrementado a medida que las diversas moléculas de poliamina 5 se enlazan unas a otras por grupos SiR_3R_4 . Si bien este método puede utilizarse para modificar endurecedores epoxi de poliamina, poliamida, o amina-poliamida, se prefiere la modificación de endurecedores epoxi poliamínicos.

El curado de los grupos epoxi se efectúa por adición del endurecedor de amina modificada a la resina epoxi en cantidades proporcionalmente mayores que las que serían recomendadas en caso contrario por el fabricante del 10 endurecedor amínico sin modificar, compensando por ello la masa total del modificador de polisilazano añadida.

Las resinas epoxi adecuadas para la práctica de este invención son bien conocidas en la técnica, como se ha mencionado arriba. Todas ellas se caracterizan por un tipo de grupo reactivo, al que se hace referencia como “grupos epóxido” 15 o “anillo oxirano”. Las resinas epoxi más comunes, o convencionales se obtienen como el producto de reacción de bisfenol A con epiclorhidrina (DGEBA). Por variación de las proporciones de estos dos productos reaccionantes, pueden obtenerse productos que varían en viscosidad, peso molecular, y número de grupos epoxi residuales. Pueden hacerse también variaciones en el producto por modificación química del bisfenol A. De este modo, resinas epoxi adicionales 20 incluyen versiones bromadas para retardo del fuego, tetraglicidil-metileno-dianilina (TGMDA), epoxifeno polinuclear (PNP), epoxi-fenol novolaca y epoxi-cresol novolaca, epóxidos ciclo-alifáticos (CA) que se utilizan particularmente en aplicaciones eléctricas, y epóxidos de hidantoína (HY), que son muy compatibles con fibras de aramida.

La utilidad de las resinas epoxi curadas derivadas de las poliaminas reactivas modificadas con polisilazano arriba descritas, es diversa. Estos sistemas de resinas epoxi poseen propiedades caracterizadas como duras, tenaces, robustas y resistentes a la fatiga. Todos ellos tienen adhesión excelente a la mayoría de los materiales, con inclusión de metales, 25 así como contracción baja por curado. Los materiales tienen propiedades eléctricas satisfactorias con un bajo factor de disipación. Los mismos tienen una resistencia satisfactoria térmica y química (a la corrosión), y su resistencia al agua salada y la intemperie hace que los mismos sean particularmente adecuados para ambientes marinos duros.

Las composiciones de resinas epoxi arriba descritas pueden procesarse de diversas maneras. Las resinas de viscosidad 30 baja que puede estar comprendida, por ejemplo, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10.000 centipoise, pueden colarse o utilizarse para impregnar refuerzos. Las composiciones de moldeo pueden moldearse por inyección, compresión, o transferencia. Los sistemas que reaccionan rápidamente pueden utilizarse en un proceso de moldeo por reacción-inyección (RIM).

Las aplicaciones para estas composiciones de resinas epoxi caen dentro de varias categorías. Las mismas pueden 35 utilizarse para recubrimientos protectores para aplicaciones industriales, arquitectónicas, marinas, y de otros tipos. Los sistemas basados en disolvente, al igual que los exentos de disolvente, pueden utilizarse para revestimientos de tuberías, depósitos, bidones, y botes. Sus aplicaciones eléctricas y electrónicas están comprendidas desde la encapsulación (“potting”) de pequeños componentes, tales como transistores o la fabricación de placas de circuitos impresos estratificadas (PC) o circuitos integrados (IC) hasta grandes aisladores al aire libre. Las mismas pueden servir también como 40 aglomerante para suelos industriales cargados o como la matriz para plásticos reforzados con fibras (FRP) utilizados en la fabricación de artículos tales como tuberías y depósitos de presión, camisas de motores de cohetes, y componentes estructurales aeroespaciales. Pueden utilizarse también como adhesivos para juntas estructurales importantes en las industrias aeroespaciales, de automoción, y de la construcción.

45 Con objeto de demostrar los diversos aspectos de la invención, se realizaron los siguientes experimentos:

Ejemplo 1

50 1200 gramos de un endurecedor de resina epoxi poli-amínica alifática comercial [Jeffco 3102, suministrado por Jeffco Products, San Diego, California] se añadieron a un matraz de fondo redondo de 2 litros y se calentaron a 110°C con agitación constante. Se añadieron a esta poliamina 300,0 gramos de un polisilazano comercial [KION® ML85, suministrado por Kion Corporation, 150 East 58th Street, Nueva York, NY 10155, preparado por la coamonólisis de metildiclorosilano y dimetildiclorosilano] por adición gota a gota al recipiente de reacción. La tasa de adición se controló para prevenir un desprendimiento excesivo de gas. Una vez completada la adición del polisilazano, la mezcla de reacción se agitó luego a 110°C durante 2 horas. Se retiró luego la fuente de calor y el producto de reacción de poliamina modificada con polisilazano se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

Ejemplo 2

60 160,6 gramos de polisilazano KION® ML85 se mezclaron con 642,2 gramos de un endurecedor de resina epoxi poli-amínica alifática comercial [Jeffco 3102, como se ha descrito arriba] en un matraz de fondo redondo de 2 litros. La mixtura se agitó durante una noche a la temperatura ambiente. Se observó un desprendimiento intenso de gas. La mixtura se calentó luego gradualmente a 92°C con agitación constante. Despues de 2 horas, cesó el desprendimiento de gas de la mixtura de reacción, y el producto de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Despues de enfriar, el producto se llevó al vacío de una bomba de aceite para eliminar cualquier cantidad de amoniaco gaseoso disuelto. Una vez que hubo cesado el desprendimiento de gas, el producto de reacción poliamínico modificado con polisilazano se introdujo en una botella de vidrio con tapón roscado y se etiquetó para su almacenamiento.

ES 2 292 796 T3

Ejemplo 3

5 200,03 gramos de un endurecedor de resina epoxídica poliamínica alifática [Jeffco 3110] se mezclaron con 66,68 gramos de polisilazano KION® ML85 en un matraz de fondo redondo de 2 litros. La mixtura de reacción se agitó a la temperatura ambiente hasta que hubo cesado todo el desprendimiento de gas. La mixtura de reacción se calentó luego a 110°C durante 2 horas. A esta temperatura se observó que algo de endurecedor poliamínico se evaporaba del material de reacción. Después del periodo de 2 horas, la mixtura de reacción se dejó enfriar luego a la temperatura ambiente, y el producto de reacción poliamínico modificado con polisilazano se introdujo en una botella de vidrio con tapón roscado y se etiquetó para su almacenamiento.

10 Ejemplo 4

15 200,23 gramos de un endurecedor de resina epoxídica poliamínica cicloalifática [Jeffco 3163] se mezclaron con 66,74 gramos de polisilazano KION® ML85 en un matraz de fondo redondo de 2 litros. La mixtura se agitó durante una noche a la temperatura ambiente. Se observó un desprendimiento considerable de gas. La mixtura se calentó luego gradualmente a 95°C con agitación constante. Después de 2 horas cesó el desprendimiento de gas por la mixtura de reacción, y el producto de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Después de enfriar, el producto se llevó al vacío de una bomba de aceite para eliminar cualquier cantidad eventual de amoniaco gaseoso disuelto. Cuando hubo cesado el desprendimiento de gas, el producto de reacción poliamínico modificado con polisilazano se puso en una botella de vidrio con tapón roscado y se etiquetó para su almacenamiento.

20 Ejemplo 5

25 10,24 gramos de un endurecedor de resina epoxi poliamínica alifática Jeffco 3102 y 2,81 gramos de poli(urea) silazano KION CERASET® se añadieron a un matraz de fondo redondo de 100 ml. La mixtura se calentó luego a 110°C con agitación enérgica durante un periodo de una hora, después de lo cual se observó que cesaba el desprendimiento de gas. Se interrumpió luego el calentamiento y el producto de reacción poliamínico modificado con poli(urea)silazano se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

30 Ejemplos 6-13

35 12,0 gramos de resina epoxi EPON® 828 (suministrada por Resolution Performance Products, P.O. Box 4500, Houston, TX 77210), que comprendía el diglicidil-éter de bisfenol-A, se mezclaron con 3,0 gramos de endurecedor de resina epoxídica poliamínica alifática Jeffco 3102 (suministrada por Jeffco Products, 5252 Kearny Villa Way, San Diego, CA 92123). Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a ocho (8) recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados.

40 La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 8 horas.

45 Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

50 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recuperadas.

55 Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron degradación importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

60 Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, estaba severamente cubierto de vesículas y se desprendía en escamas del sustrato.

65 Otro más de los recortes de acero dulce recubiertos, así como los recortes de latón recubierto y de aluminio recubierto se sometieron a ensayo de adhesión con trama cruzada. El 76% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de acero dulce, el 24% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de aluminio, y el 32% de recubrimiento de trama cruzada se retenía el recorte de latón.

70 La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente pudo desprenderse con cierta dificultad.

Ejemplos 14-21

75 12,0 gramos de resina epoxi EPON® 828 se mezclaron con 4,0 gramos del endurecedor de resina epoxi Jeffco 3102 modificado con polisilazano preparado en el Ejemplo 1. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se

ES 2 292 796 T3

extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 5 8 horas.

Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

10 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

15 Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observó sólo una degradación relativamente poco importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, pero no estaba cubierto de vesículas ni se desprendía en absoluto del sustrato.

20 Otro más de los recortes de acero dulce recubiertos, así como los recortes de latón recubierto y de aluminio recubierto se sometieron a ensayo de adhesión con trama cruzada. El 100% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de acero dulce, el 40% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de aluminio, y el 100% de recubrimiento de trama cruzada se retenía el recorte de latón.

25 La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente no podía desprenderse.

Ejemplos 22-29

30 12,0 gramos de resina epoxi EPON® 1337, que comprendía el diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol-A, se mezclaron con 3,0 gramos del endurecedor de resina epoxi poliamídica alifática Jeffco 3102. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 8 horas.

40 Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

45 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas. Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron degradación importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, estaba severamente cubierto de vesículas y se desprendía del sustrato.

50 Otro más de los recortes de acero dulce recubiertos, así como los recortes de latón recubierto y de aluminio recubierto se sometieron a ensayo de adhesión con trama cruzada. El 52% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de acero dulce, el 84% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de aluminio, y el 8% de recubrimiento de trama cruzada se retenía el recorte de latón.

55 La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente podía desprenderse con facilidad.

Ejemplos 30-37

60 12,0 gramos de resina epoxi EPON® 1337, que comprendía el diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol-A, se mezclaron con 4,0 gramos del endurecedor de resina epoxi Jeffco 3102 modificado con polisilazano preparado en el Ejemplo 1. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 8 horas.

ES 2 292 796 T3

Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

5 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron sólo una degradación relativamente poco importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

10 Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, pero no estaba cubierto de vesículas ni se desprendía en absoluto del sustrato.

15 Otro más de los recortes de acero dulce recubiertos, así como los recortes de latón recubierto y de aluminio recubierto se sometieron a ensayo de adhesión con trama cruzada. El 100% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de acero dulce, el 56% del recubrimiento con trama cruzada se retenía en el recorte de aluminio, y el 100% de recubrimiento de trama cruzada se retenía en el recorte de latón.

20 La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente podía desprenderse con dificultad.

Ejemplos 38-45

25 12,0 gramos de resina epoxi EPON®828, que comprendía el diglicidil-éter de bisfenol-A, se mezclaron con 3,0 gramos del endurecedor de resina epoxi poliamídica cicloalifática Jeffco 3163. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas.

30 Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

35 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

40 Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron degradación importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

45 Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, estaba severamente cubierto de vesículas y se desprendía del sustrato.

La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente podía desprenderse con dificultad.

Ejemplos 46-53

50 12,0 gramos de resina epoxi EPON®828, que comprendía el diglicidil-éter de bisfenol-A, se mezclaron con 4,0 gramos del endurecedor de resina epoxi poliamídica cicloalifática Jeffco 3163. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas.

60 Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

65 Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron sólo una degradación relativamente poco importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

ES 2 292 796 T3

Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, pero no estaba cubierto de vesículas ni se desprendía en absoluto del sustrato.

La muestra del recorte de acero dulce unida adhesivamente no podía desprenderse.

5

Ejemplos 54-61

12,0 gramos de resina epoxi EPON® 1337, que comprendía el diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol-A, se mezclaron con 3,0 gramos del endurecedor de resina epoxi poliamínica cicloalifática Jeffco 3163. Se aplicaron por separado 10 partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en 15 un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas.

Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

20

Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente 25 se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron degradación importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, estaba severamente cubierto de vesículas y se desprendía del sustrato.

30

Ejemplos 62-69

12,0 gramos de resina epoxi EPON® 1337, que comprendía el diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol-A, se mezclaron con 4,0 gramos del endurecedor de resina epoxi poliamínica cicloalifática Jeffco 3163 preparado en el Ejemplo 35 4. Se aplicaron por separado partes alícuotas de 1 gramo de la mixtura a 8 recortes metálicos como sigue: 1 recorte de latón, 1 recorte de aluminio, y 6 recortes de acero dulce. Las partes alícuotas sobre el recorte de latón, el recorte de aluminio, y 4 de los recortes de acero dulce se extendieron hasta un espesor de recubrimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Las partes alícuotas en los dos recortes restantes de acero dulce se utilizaron como adhesivo para unir un recorte de acero dulce adicional a los dos recortes de acero dulce ya tratados. La mixtura resina epoxi/endurecedor residual se coló luego en 40 un molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro. Todas las muestras se dejaron curar a la temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas.

Se obtuvo una pieza colada estructural transparente y dura a partir de la resina que se curó en el molde de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro.

45

Se obtuvieron recubrimientos adherentes y transparentes, prácticamente incoloros, para todas las muestras recubiertas.

Uno de los recortes de acero dulce recubiertos y una de las muestras de recorte de acero dulce unidas adhesivamente 50 se calentaron a 200°C durante 12 horas en un horno de aire. Se observaron sólo una degradación relativamente poco importante del recubrimiento y de la unión adhesiva.

Otro de los recortes de acero dulce recubiertos se calentó a 500°C durante 2 horas en un horno de aire. El recubrimiento se había ennegrecido, pero no estaba cubierto de vesículas ni se desprendía en absoluto del sustrato.

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un producto de reacción de una poliamina orgánica y un polisilazano, **caracterizado** porque comprende al menos un enlace silicio-nitrógeno de nueva formación.

10 2. El producto de reacción de la reivindicación 1 **caracterizado** porque la relación del número de grupos amina de la sustancia reaccionante poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno de la sustancia reaccionante polisilazano es mayor que o igual a 1.

15 3. El producto de reacción de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación del número de grupos amina de la sustancia reaccionante poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno de la sustancia reaccionante polisilazano es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

20 4. El producto de reacción de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación del número de dichos grupos amina de la sustancia reaccionante poliamina en la composición sin reaccionar al número de enlaces silicio-nitrógeno de la sustancia reaccionante polisilazano es de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

25 5. El producto de reacción de la reivindicación 1, que es un endurecedor de resina epoxi que comprende una poliamina modificada con polisilazano preparada a partir de la mixtura de reacción que comprende polisilazano y la poliamina orgánica, **caracterizado** porque la poliamina orgánica comprende al menos dos grupos amina seleccionados del grupo constituido por aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias.

6. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicha poliamina orgánica es un compuesto que tiene la estructura:



30 en donde A es un radical orgánico multivalente que puede contener grupos NHR adicionales y R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo constituido por hidrógeno, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, alquilamino, arilo, arilalquilo y alquilsililo.

35 7. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque el resto polisilazano de dicha poliamina modificada con polisilazano se caracteriza por unidades repetitivas de enlaces silicio-nitrógeno y comprende una cantidad reducida de enlaces silicio-hidrógeno con relación a la cantidad de enlaces silicio-hidrógeno en un compuesto de halosilano utilizado para preparar dicho polisilazano.

40 8. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, en el cual el polisilazano utilizado para preparar dicha poliamina modificada con polisilazano se caracteriza por una cantidad reducida de enlaces silicio-hidrógeno con relación a la cantidad de enlaces silicio-hidrógeno incorporados en el polisilazano a partir de un compuesto inicial que comprende al menos un enlace silicio-hidrógeno y al menos un enlace silicio-haluro, comprendiendo adicionalmente dicho polisilazano un mayor número de enlaces silicio-nitrógeno y un mayor contenido de nitrógeno que el que se derivaría en caso contrario de la amonólisis completa de los enlaces silicio-haluro de dicho compuesto de partida.

45 9. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque la poliamina modificada con polisilazano comprende al menos un enlace silicio-nitrógeno de nueva formación.

50 10. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque el resto polisilazano de dicha poliamina modificada con polisilazano se deriva de un miembro seleccionado del grupo constituido por un polisilazano, un polisiloxazano, un poli(urea)silazano, un poli(tio)ureasilazano y un poli(boro)silazano.

55 11. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque la poliamina comprende grupos amina primarios.

12. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque la poliamina comprende grupos amina secundarios.

60 13. El endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5, **caracterizado** porque la poliamina es un compuesto seleccionado del grupo constituido por etileno-diamina, dietileno-triamina y trietileno-tetramina.

14. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi, **caracterizada** porque comprende el producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 1.

65 15. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada** porque comprende el endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 5.

16. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada** porque comprende el endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 6.

ES 2 292 796 T3

17. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada** porque comprende el endurecedor de resina epoxi de la reivindicación 7.
18. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada** porque comprende el endurecedor de resina epoxi derivado de un polisilazano de acuerdo con la reivindicación 8.
19. Una composición para endurecimiento de una resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada** porque comprende el endurecedor de resina epoxi derivado de una poliamina de acuerdo con la reivindicación 9.
- 10 20. Una mixtura de reacción **caracterizada** porque comprende un endurecedor poliamínico modificado con polisilazano y una resina epoxi.
- 15 21. La mixtura de reacción de la reivindicación 20, **caracterizada** porque la resina epoxi comprende una resina que es un miembro seleccionado del grupo constituido por un diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA), una tetraglicidil-metileno-dianilina (TGMDA), un fenil-epoxi polinuclear (PNP), una novolaca de epoxi-fenol, una novolaca de epoxi-cresol, epóxidos cicloalifáticos (CA) y una epoxi-hidantoina (HY).
- 20 22. La mixtura de reacción de la reivindicación 20, **caracterizada** porque la resina epoxi comprende un diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA).
23. La mixtura de reacción de la reivindicación 20, **caracterizada** porque el polisilazano de dicho endurecedor poliamídico modificado con polisilazano comprende al menos un enlace silicio-nitrógeno de nueva formación.
- 25 24. La mixtura de reacción de la reivindicación 23, **caracterizada** porque la resina epoxi comprende una resina que es un miembro seleccionado del grupo constituido por diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA), una tetraglicidil-metileno-dianilina (TGMDA), un epoxi-fenol polinuclear (PNP), una novolaca de epoxi-fenol, una novolaca de epoxi-cresol, epóxidos cicloalifáticos (CA) y una epoxi-hidantoina (HY).
- 30 25. La mixtura de reacción de la reivindicación 23, **caracterizada** porque la resina epoxi comprende un diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA).
- 35 26. La mixtura de reacción de la reivindicación 23, **caracterizada** porque el producto de reacción de la poli-amina y el polisilazano forman un endurecedor poliamínico modificado por polisilazano para la resina epoxi, en donde el resto polisilazano de dicha poliamina modificada con polisilazano comprende unidades repetitivas de enlaces silicio-nitrógeno y una cantidad reducida de enlaces silicio-hidrógeno con relación a la cantidad de enlaces silicio-hidrógeno en un compuesto halosilano utilizado para preparar dicho polisilazano.
- 40 27. Un producto de reacción **caracterizado** porque se prepara a partir de la mixtura de reacción de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26.
28. Un producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado** porque se prepara a partir de la mixtura de reacción de la reivindicación 21.
- 45 29. Un producto de reacción de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado** porque se prepara a partir de la mixtura de reacción de la reivindicación 22.
30. Un recubrimiento **caracterizado** porque comprende el producto de reacción de la reivindicación 27.
31. Un adhesivo **caracterizado** porque comprende el producto de reacción de la reivindicación 27.
- 50 32. Un material estructural **caracterizado** porque comprende el producto de reacción de la reivindicación 27.

55

60

65