



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 720**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01909678 .3**

86 Fecha de presentación : **23.01.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1252218**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.10.2002**

54 Título: **Composición de resina epoxídica.**

30 Prioridad: **31.01.2000 EP 00810087**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

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

72 Inventor/es: **Chow, Sim y
Bugg, Dean Anthony**

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).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina epoxídica.

5 Esta invención se refiere a una composición de resina epoxídica que contiene dos agentes de curado que tienen reactividades diferentes, a un método para la fabricación de una composición de resina termoendurecible de un componente, al uso de dicha composición de resina termoendurecible de un componente como adhesivo o recubrimiento protector y a los productos entrecruzados que pueden obtenerse mediante el curado de dicha composición de resina termoendurecible de un componente.

10 La industria continúa buscando nuevos materiales que puedan prepararse de manera simple, que sean estables durante el almacenamiento, no complicados en su uso y que proporcionen una variedad cada vez mayor de propiedades que puedan adaptarse rápidamente.

15 Debido a su versatilidad y variedad, los sistemas basados en epoxi son importantes resinas básicas para adhesivos y materiales compuestos y son los más útiles en muchas áreas de aplicación (aviación, automóvil, industria, consumo etc.).

20 La principal reacción experimentada por los sistemas epoxídicos es del tipo de adición (catalizada o no) con aminas, ácidos, anhídridos, etc. La formulación puede ser del tipo de componente único (que incluye mezclas estabilizadas de la resina epoxídica y el endurecedor) o del tipo de componente doble (en el que el reactivo se mezcla con la resina epoxídica justo antes de su uso). El tipo de componente único es más simple de usar con menos gasto de empaquetamiento; sin embargo, es necesario tener un gran cuidado para garantizar que no se produzca la reacción prematura dando que dé como resultado una corta duración de almacenamiento antes del uso. Las composiciones de resina epoxídica en polvo convencionales que pueden curarse con calor y fundirse en caliente, que pueden prepararse a partir de una resina epoxídica y una composición de endurecedor que contiene un sistema de solidificación de aminas y un endurecedor latente, se describen en la patente de los EE.UU. número 5.708.120, el documento WO 97/19124 y el documento WO 97/19125.

30 También pueden considerarse de interés los isocianatos debido a su capacidad de experimentar reacciones de adición nucleófilas rápidas con grupos hidroxilo, grupos amino y otros grupos que contienen hidrógeno activo, produciendo así productos de urea y uretano. Con el fin de usar isocianatos en sistemas de componente único se conoce bien, por ejemplo, a partir de la patente de los EE.UU. número 4.483.974, producir polvos o dispersiones de isocianato estabilizados/desactivados que tienen una cubierta de urea o uretano. La patente de los EE.UU. número 4.067.843 describe la preparación de compuestos fenólico-uretanos granulares a partir de una mezcla ya copolimerizada de poliisocianatos y polidienos terminados en hidroxilo. Estos gránulos son útiles como adhesivos termoestables.

40 Los sistemas epoxídicos convencionales que contienen aminas o anhídridos como agentes de curado latentes, tienen la desventaja de que el curado final se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas (180-220°C).

Ahora se ha encontrado que las mezclas de resinas epoxídicas, poliaminas o polioles e isocianatos sólidos forman composiciones de un componente estables durante el almacenamiento, altamente adaptables que gelifican o solidifican a temperatura ambiente y pueden curarse completamente en el intervalo de temperatura de 60 a 180°C.

45 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición que comprende

(A) un epóxido que contiene al menos dos grupos epoxídicos por molécula,

50 (B) una amina primaria o secundaria que contiene al menos dos átomos de hidrógeno de amino por molécula, y

(C) un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos isocianato, en la que el componente (C) se aplica en una cantidad tal que por grupo epoxídico de componente (A) están presentes desde 0,05 hasta 0,5 grupos isocianato.

55 Son adecuados como componente (A) para la preparación de las composiciones según la invención las resinas epoxídica empleadas habitualmente en la tecnología de resina epoxídica. Son ejemplos de resina epoxídica:

60 I) ésteres de poliglicidilo y poli(β -metilglicidilo), que pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula con epiclorhidrina o β -metil-epiclorhidrina, respectivamente. La reacción se lleva a cabo de manera ventajosa en presencia de bases.

65 Como compuestos que tienen al menos dos grupos carboxilo en la molécula pueden usarse ácidos policarboxílicos alifáticos. Ejemplos de tales ácidos policarboxílicos son ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido linoleico dimerizado o trimerizado.

Sin embargo, también es posible usar ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido 4-metilhexahidroftálico.

También pueden usarse ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

II) Éteres de poliglicidilo o poli(β -metilglicidilo), que pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos libres y/o grupos hidroxilo fenólicos con epiclorhidrina o β -metilepiclorohidrina, respectivamente, en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido con tratamiento alcalino posterior.

Tales éteres de glicidilo se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, por ejemplo de etilenglicol, dietilenglicol o poli(oxietilen)glicoles superiores, propano-1,2-diol o poli(oxipropilen)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y también de poliepiclorhidrinas.

Adicionalmente tales éteres de glicidilo se derivan de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, o de alcoholes que contienen grupos aromáticos y/o grupos funcionales adicionales, tales como N,N-bis(2-hidroxiethyl)anilina o p,p'-bis(2-hidroxiethylamino) difenilmetano. Los ésteres de glicidilo pueden basarse en fenoles mononucleares, por ejemplo resorcinol o hidroquinona, o en fenoles polinucleares, por ejemplo bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Además, los compuestos hidroxilo adecuados para la preparación de éteres de glicidilo son novolacas, que pueden obtenerse mediante condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloraldehído o furfuraldehído, con fenoles o bisfenoles no sustituidos o sustituidos por átomos de cloro o grupos alquilo C₁-C₉, por ejemplo fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenil o 4-terc-butilfenol.

III) Compuestos de poli(N-glicidilo), que pueden obtenerse mediante la deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contiene al menos dos átomos de hidrógeno de amino. Estas aminas son, por ejemplo, anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xilenodiamina o bis(4-metilaminofenil)metano.

Sin embargo, los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianurato de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados diglicídílicos de hidantoínas, tales como de 5,5-dimetilhidantoína.

IV) Compuestos poli(S-glicidilo), por ejemplo derivados de di-S-glicidilo, derivados de ditioles, por ejemplo etano-1,2-ditiole o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

V) resinas epoxídica cicloalifáticas, por ejemplo bis(2,3-epoxyciclopentil)éter, 2,3-epoxyciclopentilglicidil éter, 1,2-bis(2,3-epoxyciclopentiloxi)etano o 3,4-epoxyciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexanocarboxilato.

Alternativamente, pueden usarse resinas epoxídica en las que los grupos 1,2-epóxido se unen a heteroátomos diferentes y/o grupos funcionales; estos compuestos incluyen, por ejemplo, el derivado N,N,O-triglicídílico de 4-aminofenol, el éster glicídílico de glicidil éter del ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína y 2-glicidiloxi-1,3-bis-(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

Para la preparación de las composiciones según la invención, se prefiere usar un éter o éster de glicidilo.

Especialmente preferidos como componente (A) son un diglicidil éter de bisfenol A y un diglicidil éter de bisfenol F.

El componente (B) de las mezclas según la invención puede ser, tal como se mencionó, cualquier amina que tenga al menos dos átomos de hidrógeno de amino.

Las aminas como componentes (B) pueden ser aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, tales como bis(4-aminofenil)metano, resinas de formaldehído/anilina, bencilamina, n-octilamina, propano-1,3-diamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, bis(3-aminopropil)-amina, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diamina, m-xilendiamina, 1,2 y 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, piperazina, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina(isofocondiamina), poliaminoimidazolas, poliaminoamidas, polioxi-alquilenamidas (por ejemplo, Jeffamines[®] producido por Texaco), 1,14-diamino-4,11-dioxatetradecano, dipropilentriamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N'-diciclohexil-1,6-hexanodiamina, N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N'-dietil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, polioxi-propilendiaminas y triaminas secundarias, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, bis(aminometil)-tríciclopentadieno, m-aminobencilamina, 1,8-diamino-p-metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, dipentilamina, bis(4-amino-3,5-dietilfenil)-metano, 3,5-dietiltoluen-2,4-diamina y 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina.

También son adecuadas las polieteraminas descritas en la patente de los EE.UU. número 5.275.853 como componente (B) en las composiciones según la invención.

ES 2 267 720 T3

Preferiblemente, el componente B es una amina alifática o cicloalifática.

Particularmente se prefieren ciclohexilamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano y 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)propano.

El componente C es un grupo isocianato que contiene el compuesto o una mezcla de compuestos que contienen el grupo isocianato que es sólido a temperatura ambiente.

Preferiblemente se aplica el componente C en forma de polvo.

Poliisocianatos útiles como componente (C) en las composiciones según la invención incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos de baja viscosidad y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el componente C es un monómero de diisocianato, un dímero de diisocianato, un trímero de diisocianato o un producto de reacción sólido de un diisocianato y un diol alifático.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados son 2,4-diisocianato de difenilmetano, 4,4-diisocianato de difenilmetano, 1,6-diisocianato de hexano, 1,2-diisocianato de ciclohexano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de isoforona, fenilendiisocianato, diisocianato de xileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,4-diisocianato de naftaleno, 4,4'-diisocianato de difeniléter, 4,4'-diisocianato de difenilsulfona, 2,2-bis(4-isocianatofenil)propano y 3,3',4,4'-tetraisocianato de difenilmetano.

También pueden aplicarse los poliisocianatos modificados con polioles y mezclas de poliisocianatos líquidos con poliisocianatos de carbodiimida o poliisocianatos de peso molecular superior.

Poliisocianatos adicionales adecuados son dímeros o trímeros de los isocianatos polivalentes mencionados anteriormente; tales poliisocianatos tienen grupos de isocianato libre en la posición final y contienen uno o varios anillos de isocianurato y/o uretdiona.

Poliisocianatos particularmente preferidos son 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 2,3-diisocianato de tolueno, 3,4-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de isoforona y 4,4'-bis-(ciclohexilisocianato) de metileno.

En las composiciones de curado según la invención puede variarse las cantidades relativas de los componentes (A), (B) y (C) dentro de amplios intervalos.

De manera intencionada, el componente (B) se aplica en una cantidad tal que por grupo epoxídico del componente (A) están presentes desde 0,05 hasta 0,60, preferiblemente desde 0,1 hasta 0,4 átomos de hidrógeno de amina, respectivamente.

La densidad de entrecruzamiento del producto curado puede ajustarse mediante la cantidad del componente (C). La composición según la invención contiene el componente (C) en una cantidad tal que por grupo epoxídico del componente (A) están presentes desde 0,05 hasta 0,5 grupos isocianato.

Además las composiciones según la invención pueden comprender, si es apropiado, aceleradores tales como imidazoles o bencildimetilamina.

Por otra parte, las mezclas que pueden curarse pueden comprender cargas, tales como polvo de metal, polvo de madera, polvo de cristal, perlas de cristal, óxidos de semimetales y óxidos de metal, por ejemplo SiO₂ (aerosil (dióxido de sílice coloidal), cuarzo, polvo de cuarzo, polvo de sílice fundida), corindón y óxido de titanio, nitruros de semimetal y nitruros de metal, tales como nitruro de silicio, nitruro de boro y nitruro de aluminio, carburos de semimetal y carburos de metal (SiC), carbonatos de metal (dolomita, amina 2lk, CaCO₃) sulfatos de metal (baritina, yeso), cargas minerales o minerales naturales o sintéticos principalmente de la serie de los silicatos, tales como zeolitas (especialmente tamices moleculares), talco, mica, caolín, wolastonita, bentonita y otros.

Además de los aditivos mencionados anteriormente, las mezclas que pueden curarse pueden comprender adyuvantes habituales adicionales, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores frente a la luz, plastificantes, colorantes, pigmentos, agentes tixotrópicos, agentes que mejoran la dureza, antiespumantes, antiestáticos, deslizantes y agentes auxiliares de desmoldeo.

Las composiciones según la invención pueden prepararse mediante la mezcla manual o utilizando un aparato mezclador conocido, por ejemplo agitadores, trituradores o rodillos. En el caso de resinas epoxídicas sólidas, también puede llevarse a cabo la dispersión en el fundido. La temperatura durante la dispersión debe seleccionarse de tal modo que no se produzca el curado prematuro durante el proceso de mezclado. Las condiciones de curado óptimas son dependientes del microgel, del tipo y de la cantidad de base que contiene nitrógeno, de la resina epoxídica y de la forma de dispersión, y puede determinarse por la persona experta en la técnica en cada caso utilizando métodos conocidos.

ES 2 267 720 T3

Debido al uso de dos endurecedores de reactividad diferente, las composiciones según la invención pueden curarse en un procedimiento de dos etapas. Tras el mezclado, la resina epoxídica (A) reacciona a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada con la poliamina (B); el aumento de la viscosidad específica de ese modo la extensión de este curado denominado de fase B. Generalmente los productos obtenidos mediante la etapa de curado a temperatura ambiente muestran buena pegajosidad y exhiben excelente estabilidad de almacenamiento.

En la segunda etapa de curado que requiere temperaturas superiores (60-180°C) los grupos hidroxilo secundarios formados durante la primera etapa de curado reaccionan con los grupos isocianato del componente (C). Los productos entrecruzados obtenidos mediante este curado de fase C se distinguen por una excelente resistencia al cizallamiento de solapado.

Además, la invención se refiere a un método para la fabricación de una composición de resina termoendurecible de un componente en forma de gel, de pasta, o de polvo que comprende mezclar los componentes (A), (B) y (C) según la reivindicación 1 y hacer reaccionar la mezcla a temperaturas < 50°C hasta que la viscosidad de la mezcla sea al menos el 10% superior que la viscosidad inicial.

Las composiciones de resina de un componente, estables en el almacenamiento obtenidas mediante el curado de fase B son particularmente útiles como adhesivos o recubrimientos protectores.

Además la invención se refiere a los productos entrecruzados que pueden obtenerse mediante curado de la composición de resina termoendurecible de un componente a 60-180°C.

En los ejemplos, que son ilustrativos de la presente invención, se utilizan los siguientes componentes:

Resina epoxídica 1: diglicidil éter de bisfenol A líquido que tiene un equivalente de epóxido promedio de 5,395 equivalentes/kg

Resina epoxídica 2: diglicidil éter de bisfenol F líquido que tiene un equivalente de epóxido promedio de 5,95 equivalentes/kg

Amina 1: 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano

Amina 2: ciclohexilamina

Amina 3: 4,7,10-trioxo-1,13-tridecanodiamina (nombre comercial Q19262)

Isocianato 1: dímero de toluendiisocianato de uretdiona (nombre comercial Desmodur TT, contenido en NCO del ~24% en peso)

Isocianato 2: trímero de diisocianato de isoforona (nombre comercial Vestanate, contenido en NCO del ~17% en peso)

Ejemplo 1

(Comparación)

Se mezcla 100 g de resina epoxídica 1 con 6 g de amina 1. Se mezcla a mano rigurosamente la mezcla y tras 24 horas la mezcla es un líquido viscoso transparente que muestra buena pegajosidad y parece ser estable con el tiempo.

Ejemplo 2

Se mezcla a mano 100 g de resina epoxídica 1 con 6 g de amina 1. Posteriormente, se añaden 17,5 g de polvo de isocianato 1 y se pasa la mezcla a través del molino de triple rodillo durante dos ciclos. Dejándola estar durante 24 horas, se obtiene un líquido viscoso blanco que muestra buena pegajosidad y alta estabilidad de almacenamiento.

Ejemplo 3

Se trata una mezcla de 100 g de resina epoxídica 1, 6 g de amina 1 y 14 g de polvo de isocianato 1 tal como se describió en el ejemplo 2. El producto es un líquido viscoso que muestra buena pegajosidad y alta estabilidad de almacenamiento.

Ejemplo 4

Se trata una mezcla de 100 g de resina epoxídica 1, 6 g de amina 1 y 10,5 g de polvo de isocianato 1 tal como se describió en el ejemplo 2. El producto es un líquido viscoso que muestra buena pegajosidad y alta estabilidad de almacenamiento.

ES 2 267 720 T3

Ejemplo 5

(Comparación)

- 5 Se mezcla rigurosamente una combinación de 100 g de resina epoxídica 1 y 8 g de amina 1 y se deja estar durante 24 horas. El producto resultante es un líquido transparente altamente viscoso que exhibe poca pegajosidad.

Ejemplo 6

- 10 Se mezcla a mano una combinación de 100 g de resina epoxídica 1, 8 g de amina 1 y 23,4 g de polvo de isocianato 1 y se pasa a través del molino de triple rodillo durante dos ciclos. El producto resultante es un líquido altamente viscoso que no exhibe pegajosidad.

- 15 A partir de los productos gelificados obtenidos en los ejemplos 1-6, se hacen muestras de cizallamiento de solapado mediante curado a 120°C durante 30 min utilizando placas de aluminio (L165) por triplicado. Los resultados se resumen en la tabla 1.

TABLA 1

20

25

30

35

Ejemplo	Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]
1	0,02
2	12,07
3	10,97
4	10,48
5	0,64
6	16,55

- 40 Los datos muestran que las muestras que contienen el agente de entrecruzamiento de isocianato latente exhiben resistencia al cizallamiento de solapado significativa superior que los ejemplos comparativos 1 y 5.

Ejemplos 7-14

- 45 Se preparan combinaciones de resina epoxídica 1, amina 1 e isocianato 2 y se tratan tal como se describió en el ejemplo 2. Se suministra el isocianato 2 en forma de gránulos y se coloca a través de un molinillo de café (polvo blanco, de forma irregular, diámetro de partícula promedio aproximadamente de 100 μ m). Los productos resultantes son pastas viscosas lechosas.

- 50 A partir de los productos gelificados obtenidos en los ejemplos 7-14, se hacen muestras de cizallamiento de solapado mediante curado a 60°C y 80°C, respectivamente, durante 16 h utilizando placas de aluminio (L165) por triplicado. Los resultados se resumen en la tabla 2.

55

60

65

ES 2 267 720 T3

TABLA 2

Ejemplo	7	8	9	10	11	12	13	14
Resina epoxídica 1 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100
HY 2954 [g]	6	6	6	6	8	8	8	8
Isocianato 2 [g]	8,93	13,46	17,93	22,40	11,93	17,93	23,93	29,93
Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]								
16 h/60°C	3,55	2,74	1,74	0,42	3,67	4,02	4,81	4,97
16 h/80°C	6,47	6,17	6,01	1,95	3,32	5,23	4,99	5,29

Ejemplo 15

(Comparación)

Se prepara una mezcla de 100 g de resina epoxídica 1 y 5,87 g de amina 3 y se trata tal como se describió en el ejemplo 1. El producto resultante es un líquido viscoso transparente. Las muestras de cizallamiento de solapado hechas con esta composición y curadas a 60°C y 80°C, respectivamente, no producen resultados ya que las muestras están todavía mojadas y pegajosas.

Ejemplo 16

Se prepara una mezcla de 100 g de resina epoxídica 1, 5,87 g de amina 3 y 18,6 g de polvo de isocianato 1 y se trata tal como se describió en el ejemplo 2. El producto resultante es un líquido viscoso blanco.

Los datos de cizallamiento de solapado de las muestras obtenidas a partir del curado de esta composición se dan en la tabla 3.

TABLA 3

Condiciones de curado	Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]
4 h/60°C	0,037
16 h/60°C	0,728
1 h/80°C	1,64
2 h/80°C	1,57
3 h/80°C	2,90
4 h/80°C	3,32
16 h/80°C	4,41

ES 2 267 720 T3

Se cura la composición del ejemplo 10 a diferentes temperaturas durante 30 min y se obtienen los siguientes valores de cizallamiento de solapado:

TABLA 4

Temperatura de curado	Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]
60°C	-
80°C	1,10
100°C	2,28
120°C	2,67
140°C	2,85
160°C	2,93
180°C	3,39

Ejemplo 17

(Comparación)

Se prepara una mezcla de 50 g de resina epoxídica 1, 50 g de resina epoxídica 2 y 6,73 g de amina 1 y se trata tal como se describió en el ejemplo 1. El producto resultante es un líquido viscoso transparente. No pudieron medirse valores de cizallamiento de solapado con muestras curadas durante 16 h a 60°C y 80°C, respectivamente, no producen resultados ya que las muestras están todavía mojadas y pegajosas.

Ejemplo 18

Se prepara una mezcla de 50 g de resina epoxídica 1, 50 g de resina epoxídica 2, 6,73 g de amina 1 y 19,7 g de polvo de isocianato 1 y se trata tal como se describió en el ejemplo 2. El producto resultante es un líquido viscoso blanco. Los datos de cizallamiento de solapado de los productos curados se resumen en la tabla 5.

TABLA 5

Condiciones de curado	Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]	Condiciones de curado	Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]
1 h/60°C	5,18	30 min/60°C	1,57
2 h/60°C	7,64	30 min/80°C	9,59
3 h/60°C	8,12	30 min/100°C	10,85
4 h/60°C	8,86	30 min/120°C	10,59
16 h/60°C	11,19	30 min/140°C	8,29
1 h/80°C	10,13	30 min/160°C	5,82
2 h/80°C	12,31	30 min/180°C	2,82
3 h/80°C	12,58		
4 h/80°C	12,97		
16 h/80°C	13,59		

ES 2 267 720 T3

Ejemplos 19-27

Se preparan combinaciones de resina epoxídica 1, amina 1, amina 2 e isocianato 1 y se tratan tal como se describió en el ejemplo 2. Los productos resultantes son sólidos; 19 es transparente mientras que 20-27 son blancos. Los ejemplos se curaron a 60 y 80°C durante 16 h y se obtuvieron los siguientes datos de cizallamiento de solapado:

TABLA 6

Ejemplo	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Resina epoxídica 1 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Amina 1 [g]	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Amina 2 [g]	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Isocianato 1 [g]	0	5,2	10,4	15,6	20,8	25,4	31,2	41,6	52,0
Resistencia al cizallamiento de solapado [N/mm ²]									
1 h/60°C	0,49	0,57	0,62	-	0,50	-	0,41	0,24	0,60
1 h/80°C	0,29	0,55	0,63	-	0,80	-	1,27	0,94	1,18
1 h/120°C	0,55	1,33	1,19		2,60		3,27	2,31	1,57

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica que comprende

(A) un epóxido que contiene al menos dos grupos epoxídicos por molécula,

(B) una amina primaria o secundaria que contiene al menos dos átomos de hidrógeno de amino por molécula, y

(C) un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos isocianato

en la que el componente (C) se aplica en una cantidad tal que por grupo epoxídico de componente (A) están presentes desde 0,05 hasta 0,5 grupos isocianato.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente A es un diglicidil éter o un éster diglicidílico.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente A es un diglicidil éter de bisfenol A o bisfenol F.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente B es una amina alifática o cicloalifática.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente B es ciclohexilamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano o 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)propano.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente C es un monómero de diisocianato, un dímero de diisocianato, un trímero de diisocianato o un producto de reacción sólido de un diisocianato y un diol alifático.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que el diisocianato se selecciona del grupo que consiste en 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 2,3-diisocianato de tolueno, 3,4-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de isoforona y 4,4'-bis-(ciclohexilisocianato) de metileno.

8. Método para la fabricación de una composición de resina epoxídica termoendurecible de un componente en forma de gel, de pasta, o de polvo que comprende mezclar

(A) un epóxido que contiene al menos dos grupos epoxídicos por molécula,

(B) una amina primaria o secundaria que contiene al menos dos átomos de hidrógeno de amino por molécula, y

(C) un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos isocianato

en la que el componente (C) se aplica en una cantidad tal que por grupo epoxídico de componente (A) están presentes desde 0,05 hasta 0,5 grupos isocianato, y hacer reaccionar la mezcla a temperaturas < 50°C hasta que la viscosidad de la mezcla sea al menos el 10% superior que la viscosidad inicial.

9. Uso de la composición de resina epoxídica termoendurecible de un componente obtenida mediante el procedimiento según la reivindicación 8 como adhesivo o recubrimiento protector.

10. Producto entrecruzado que puede obtenerse mediante el curado de la composición de resina epoxídica termoendurecible de un componente obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 8 a 60-180°C.