(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 376 975**

(51) Int. CI.:
***C07C 279/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09800037 .5**
(96) Fecha de presentación: **17.07.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2307360**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

(54) Título: **Método para producir cuerpos moldeados con ayuda de mezclas de aminas con derivados de guanidina**

(30) Prioridad:
**22.07.2008 EP 08160857**
**08.07.2009 WO PCT/EP2009/058701**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
**21.03.2012**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
**21.03.2012**

(73) Titular/es:
**BASF SE**
**67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es:
**DAUN, Gregor;**
**WITTENBECHER, Lars;**
**HENNINGSEN, Michael;**
**FLICK, Dieter;**
**GEISLER, Joerg-Peter;**
**SCHILLGALIES, Juergen y**
**JACOBI, Erhard**

(74) Agente/Representante:
**Carvajal y Urquijo, 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

Método para producir cuerpos moldeados con ayuda de mezclas de aminas con derivados de guanidina.

El objeto de la presente invención se refiere a un método para producir cuerpos moldeados, en cuyo caso para curar el molde se emplea una combinación (*blend*) que contiene una o varias resinas epóxicas y una mezcla y el componente de curado a) se emplea dentro de la mezcla en el rango de 0,3 a 0,9 equivalentes de amina por equivalente de epóxido de la resina empleada, y el componente endurecedor b) es un compuesto de la fórmula I.

La curación de amina de las resinas epóxicas se utiliza en los sectores más variados. De esta manera, la curación de amina de las resinas epóxicas se emplea en pegamentos, para curar resinas para moldear en moldes especiales como también para sellamiento de superficies y de componentes a proteger ante los efectos ambientales. Un gran campo de aplicación especial de la curación de amina de resinas epóxicas es la preparación de plásticos reforzados con fibras. Plásticos reforzados con fibras se emplean como materiales de construcción para vehículos automóviles, aviones, barcos y botes, para artículos deportivos y palas rotores de instalaciones generadoras eólicas de potencia. La producción de componentes grandes impone requisitos particulares a los endurecedores o a la mezcla endurecedora puesto que durante el tiempo de procesamiento la viscosidad no debe incrementarse mucho de tal modo que las fibras no se humedezcan suficiente o que el molde no se llene completamente antes de que la resina epóxica ya no sea procesable. Simultáneamente el tiempo de ciclo (procesamiento y curado) no deben afectarse negativamente. Por lo tanto existe una gran demanda de mezclas que sean capaces de controlar y ajustar exactamente el curado de la resina epóxica en cualquier sistema.

H. Klein describe en "Huntsman Amine Overview", Huntsman, Junio 19, 2007, Beijing Epoxy Conference, que en general pueden emplearse y usarse diaminas primarias y secundarias y poliéteraminas para curar resinas epóxicas. Sin embargo no se describe un método para producir cuerpos moldeados en los que se emplea una combinación (*blend*) en cuya mezcla el componente endurecedor a) se emplea en el rango de 0,3 a 0,9 equivalentes de amina por equivalente de epóxido de la resina epóxica empleada y el componente endurecedor b) es un compuesto de la fórmula I.

B. Burton, D. Alexander, H. Klein, A. Garibay Vasquez y C. Henkee describen en el folleto del producto "Epoxy formulations using Jeffamine Polyetheramines", Huntsman, Abril 21, 2005 el uso estequiométrico de poliéter-aminas o mezcla de poliéter-aminas y otras diaminas como isoforondiamina (IPDA) como una forma particular de la curación de amina de resinas epóxica. Se trata de sistemas bicomponentes en los que la amina o la mezcla de amina se adicionan inmediatamente antes del curado de la resina epóxica y de hecho en cantidades que contienen exactamente el mismo número de funciones activas de amina en la mezcla de amina como funciones activas de epóxido en los epóxidos. En formulaciones de curación de poliéter-aminas e IPDA, el efecto de la última es, por una parte, una más alta velocidad de curación y, por otra parte, que se observan temperaturas de transición vítrea más altas en las resinas curadas, lo cual conduce a una estabilidad de temperatura más alta de los productos curados que en caso de algunas aplicaciones como se requieren, por ejemplo, en la preparación de palas de rotor, que es el caso de un curado a temperatura comparable con poliéter-amina pura.

Comparado con el curado de resinas epóxicas por poliéter-aminas, la adición de IPDA implica, además de una temperatura de transición vítrea más alta de la resina curada, también una curación más rápida la cual está asociado con un incremento más rápido de la viscosidad. De esta manera se reduce el tiempo en el que la combinación de resina epóxica y mezcla endurecedora/endurecedor aún es procesable. Lo desventajoso en tales sistemas de mezcla endurecedora es, por lo tanto, que posiblemente no se logre la preparación de grandes componentes como palas de rotor ya que el proceso de infusión permanece incompleto debido al desarrollo de la viscosidad.

La velocidad del curado estequiométrico de resinas epóxicas con aminas también puede incrementarse, adicionando aminas terciarias a la combinación (*blend*) las cuales fungen como acelerantes. Esta adición también conduce la mayoría de las veces a un incremento rápido de la viscosidad a temperatura ambiente y a tiempos útiles más bajos. Por el término tiempo útil o también tiempo de gelificación debe entenderse una magnitud que usualmente se utiliza para comparar la reactividad de diferentes combinaciones de resina/endurecedor y/o resina/ mezcla endurecedora. La medición del tiempo útil / tiempo de gelificación (To) se describe según instrucción de ASTM D 2471-99 y es un método para caracterizar la reactividad de sistemas de laminación por medio de una medición de temperatura. De acuerdo con la aplicación se han establecido desviaciones de los parámetros allí descritos (cantidad, condiciones de ensayo y método de medición, las cuales conducen a un tiempo útil A (ToA) y un tiempo útil B (ToB).

En tal caso el tiempo útil A (ToA) se determina como sigue:

100 g de la combinación (*blend*) que contienen endurecedor o mezcla de endurecedor se envasan en un recipiente (usualmente un vaso de cartón). En esta mezcla se sumerge un sensor de temperatura, el cual mide la temperatura en determinados lapsos de tiempos y la almacena. Tan pronto esta combinación se endurece se finaliza la medición y el tiempo se determina hasta alcanzar la temperatura máxima. Para el caso en que la reactividad de una combinación sea demasiado baja, esta medición se realiza a temperatura elevada. Además del tiempo útil también debe indicarse siempre la temperatura de ensayo.

El tiempo útil B (ToB) se determina como sigue:

5g de la combinación que contiene resina epóxica y endurecedor / mezcla endurecedora se envasan en un vial de penicilina de 5mL a una temperatura de ensayo dada (no adiabática). En la combinación se mueve un punzón de muestra redondo (ø 11,8 mm) hacia arriba y hacia abajo (1 mm/sec). Cuando se alcanza una resistencia correspondiente (cerca de 5 kPa) se detiene el cronómetro.

Como ejemplos de tales aceleradores descritos se mencionan trietanolamina, bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y tetrametilguanidina en US-A 4,948,700 columna 10. La aptitud en principio de tetra- y penta-alquilguanidinas como endurecedores de mezclas de resinas epóxicas se describe en US 3,308,094. El empleo de tetrametilguanidina como amina terciaria con muy baja actividad catalítica también se menciona en US-A 6,743,375 en la columna 19. US-A 6,743,375 enseña al experto técnico, sin embrago, que la tetrametilguanidina es un acelerante comparativamente más lento. Sin embargo no se describe un método para producir cuerpos moldeados, en los cuales se emplea una combinación que contenga el componente endurecedor a) en el rango de 0,3 a 0,9 de equivalente de amina por epóxido de equivalente de la resina epóxica empleada.

El curado de epóxidos con aminas se emplea, entre otras, en tecnologías de infusión. En este caso se mezclan resinas di- y poliepóxicas con aminas y poliéter-aminas inmediatamente antes de la operación de envase para obtener una combinación; la combinación se lleva mediante succión al molde respectivo a temperaturas de 20˚C - 50˚C y después se hace reaccionar a temperaturas de molde de 55˚C - 90˚C, por lo cual se llega a la curación de la combinación. La velocidad de todo el proceso depende en tal caso de la duración del paso de envasado, de la infusión propio y de la duración del curado. La operación de envasado puede efectuarse tanto más rápido cuanto menor sea la viscosidad de la combinación. La reducción de la viscosidad de una combinación predeterminada puede efectuarse elevando la temperatura durante la operación de envasado, por lo cual éste se vuelve en principio más rápido. El incremento de la temperatura durante la operación de envasado para reducir la viscosidad es práctico, sin embargo, solo en el caso de aminas poco reactivas, como por ejemplo poliéter-aminas. La desventaja del uso solo de aminas poco reactivas, como por ejemplo poliéter-aminas, es la reacción lenta de estos componentes con la resina epóxica, por lo cual el proceso de curado se efectúa lentamente. La duración del curado puede abreviarse por el uso de aminas particularmente reactivas, como por ejemplo IPDA. En presencia de estas aminas reactivas la infusión debe efectuarse sin embargo a temperaturas bajas puesto que la viscosidad de una mezcla de poliéteramina e IPDA a temperaturas > 40˚C se incrementa tan rápido que ya no puede garantizarse una impregnación completa de las esterillas fibrosas.

Al usar tecnologías de infusión como la tecnología de "Vacuum assisted resin transfer molding" (moldeamiento de transferencia de resina asistida en vacío) (VARTM) para la producción de grandes componentes puede requerirse un tiempo útil largo de la combinación que contienen resinas epóxicas y aminas en el rango de varias horas a temperatura ambiente con el fin de garantizar un proceso de envasado sin problemas. Este largo tiempo útil puede lograrse usando poliéter-aminas poco reactivas, tal como se describen en WO-A 2004/020506, página 14-17. Un empleo exclusivo de los endurecedores activos como IPDA no se conoce del estado de la técnica para la tecnología de infusión en el caso de componentes grandes. La desventaja del empleo de exclusivamente poliéter-aminas poco reactivas en la tecnología de infusión se encuentra en los tiempos de curado extremadamente largos a temperatura elevada, que impiden un incremento de la productividad y requieren simultáneamente un alto empleo de energía.

Un mejoramiento del proceso de infusión con combinaciones que contienen resinas epóxicas y aminas se efectúa si la viscosidad de la combinación durante el proceso de envasado es baja o si el proceso de envasado puede efectuarse condicionado por un tiempo útil más largo de la combinación mejorada a altas temperaturas y por lo tanto a una viscosidad baja que es el caso en combinaciones conocidas hasta ahora de resinas epóxicas poliéter-aminas e IPDA. El objetivo de un método mejorado para producir tales cuerpos moldeados sería, a temperaturas de por ejemplo 60˚C o más, mostrar una velocidad de curado comparable o superior frente al estado de la técnica. Tales métodos serían muy adecuados específicamente para la manufactura de grandes componentes puesto que a una velocidad de curado comparable o más corta se prolonga el tiempo de procesamiento a temperatura ambiente o sería posible el procesamiento a temperaturas altas sin que se llegue a un curado prematuro de la composición y, de esta manera, sería posible un curado completo y uniforme.

GB-A 2005-246390 y JP-A 20051067209 describen una lámina de resina de poliolefina que también contiene, además de las capas de poliolefina, una capa de fibras textiles, en cuyo caso las capas de poliolefina se componente de diferentes mezclas de poliolefina y de partículas no inflamables. Las partículas no inflamables se pegan con ayuda de resinas curables a las capas de poliolefina. En ninguna de las dos citas bibliográficas se mencionan componentes endurecedores ni tampoco una mezcla de aminas con una funcionalidad ≥ 2 y un segundo compuesto endurecedor que cae bajo la fórmula I, ni tampoco se divulgan sus proporciones de mezcla. GB-A 2005-246390 y JP-A 2005/067209 no describen, además, que un método en el que una combinación contiene los componentes endurecedores a) y b), presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que la velocidad de curado (tiempo útil) de la combinación se eleve frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

EP-A 1358997 describe un método para producir neumáticos de coche en cuyo caso para curar los neumáticos no se emplean epóxidos. Sin embargo, no se divulga el empleo de un derivado de guanidina en presencia de otros componentes endurecedores de amina con una funcionalidad ≥ 2 para una resina epóxica. Además, EP-A 1358997 tampoco divulga que un método en el cual una combinación que contiene los componentes endurecedores a) y b) y presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que se eleve la velocidad de curado (tiempo útil de la combinación frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

WO-A 03/045801 describe un contenedor de plástico que también contiene una resina epóxica, entre otras, la cual puede curarse con ayuda de endurecedores. Entre los endurecedores mencionados en WO-A-03/045801 se encuentran, entre otros, aminas primarias y secundarias, pero también derivados de guanidina como TMG o diciandiamina. Además, este documento describe que la proporción entre los equivalentes de epóxido y los equivalentes térmicamente curables debe estar en el rango de 0,9:1 a 2:1. Sin embargo no se divulga el empleo de una mezcla de componentes endurecedores a) y b) con un contenido de derivados de guanidina en el rango de 5 a 55 % en peso respecto de la mezcla. WO-A 03/045801 no describe además que un método en el que una combinación que contiene los componentes endurecedores a) y b) y presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que se eleve la velocidad de curado (tiempo útil de la combinación frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

WO-A 03/002667 describe una mezcla curable que contiene resinas epóxicas, entre otros. Además, WO-A 03/002667 describe el empleo de endurecedores en los cuales también se mencionan aminas con una funcionalidad ≥ 2 y derivados de guanidina de la fórmula I, así como mezclas de estos endurecedores. Sin embargo, WO-A 03/002667 no describe el empleo de componentes endurecedores a) y b) y sus mutuas proporciones respectivas. WO-A 031002667 no describe además que un método en el que una combinación contiene los componentes endurecedores a) y b), presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que la velocidad de curado (tiempo útil) de la combinación se eleve frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

GB-A 2003-213909 y JP-A 2002/240205 describen, así como también GB-A 2005-246390 y JP-A 2005/067209, una lámina de resina de poliolefina que también contiene, además de capas de poliolefina, una capa de fibras textiles, en cuyo caso las capas de poliolefinas se componen de diferentes mezclas de poliolefinas y de partículas no inflamables. Las partículas no inflamables se pegan a las capas de poliolefinas con ayuda de resinas curables. Ninguno de los documentos describe el empleo de una combinación de los dos componentes endurecedores a) y b) ni sus proporciones de cantidades entre sí. Además, en GB-A 2003-213909 y JP-A 2002/240205 tampoco se describe que un método en el que una combinación contiene los componentes endurecedores a) y b), presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que la velocidad de curado (tiempo útil) de la combinación se eleve frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

WO-A 02/070623 describe la preparación de una película fluoropolimérica que presenta un pegamento por un lado de la película. Este pegamento debe ser un pegamento térmicamente curable que contiene resinas epóxicas. Estas resinas epóxicas contienen además componentes endurecedores en cuyo caso también se mencionan, entre otros, poliéter-aminas y derivados de guanidina de la fórmula I. Sin embargo, no se divulga una mezcla endurecedora de componentes endurecedores a) y b) con un contenido de los derivados de guanidina en el rango de 5 a 55 % en peso respecto de la mezcla. Además, WO-A 02/070623 no describe que un método en el que una combinación que contiene los componentes endurecedores a) y b) y presentes en las descritas proporciones de cantidades, entre sí, pueda controlarse de tal manera que se eleve la velocidad de curado (tiempo útil de la combinación frente a los sistemas de curado del estado de la técnica, pero que simultáneamente la viscosidad de la combinación durante el procesamiento se configure de tal modo que aún sea posible un llenado de un molde y opcionalmente una impregnación de material fibroso presente.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un método para producir cuerpos moldeados que permite elevar la velocidad de curado de resinas epóxicas y/o sistemas de resinas epóxicas sin elevar simultáneamente la viscosidad de la mezcla de resina epóxica de tal manera que ya no sea posible un curado completo y uniforme.

Este objetivo se logra mediante un método para producir cuerpos moldeados que comprende los siguientes pasos

I) Proporcionar un molde,

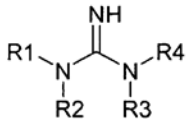
II) Introducir al molde según el paso I) una combinación que contiene una o varias resinas epóxicas y una mezcla,

III) Curar el material contenido en el molde

caracterizado porque la mezcla en el paso II) contiene un componente endurecedor b) y 0,3 a 0,9 de equivalente de amina, por equivalente de epóxido de las resinas epóxicas empleadas en la combinación del paso II), de un componente endurecedor a), en cuyo caso

el componente endurecedor a) contiene una o varias aminas con una funcionalidad ≥ 2 y al menos una amina al mezclarse de modo estequiométrico con la resina epóxica en 100 g de tanda a temperatura ambiente conduce a un tiempo de curado de menos de 24 h y

el componente endurecedor b) contiene al menos un compuesto de la fórmula I,




(I)

donde $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ significan independientemente entre sí un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C e hidrógeno y $R^4$ se selecciona del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C y un grupo $-C(NH)NR^5R^6$.

Es ventajoso el método de la invención caracterizado porque el molde en el paso I) y/o la combinación del paso II) contiene material de refuerzo, en cuyo caso la combinación, del paso II), penetra el material de refuerzo y/o se mezcla con éste.

Es ventajoso el método de la invención caracterizado porque el componente endurecedor a) se selecciona del grupo de aminas con una funcionalidad ≥ 2.

Es ventajoso el método de la invención caracterizado porque el componente endurecedor a) contiene al menos dos componentes endurecedores a1) y a2), en cuyo caso el componente endurecedor a1) se selecciona del grupo de las poliéter-aminas con una funcionalidad ≥ 2 y el componente endurecedor a2) se selecciona del grupo de otras aminas con una funcionalidad ≥ 2.

Es ventajoso el método de la invención caracterizado porque los residuos $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ de los compuestos de la fórmula I independientemente entre sí del grupo de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.- butilo, fenilo, o-tolilo y $R^4$ se selecciona del grupo de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo y de un grupo $-C(NH)NR^5R^6$.

Es ventajoso el método de la invención, caracterizado porque el componente endurecedor b) respecto de la fracción en peso de la mezcla en el peso II) es de 5 a 55 % en peso.

Es ventajoso el método de la invención, caracterizado porque la mezcla de la combinación del paso II) contiene

como componente endurecedor a1) una poliéter-amina con una funcionalidad de ≥ 2, seleccionada del grupo de 3,6-dioxa-1,8-octandiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,7-dioxa-1,10-decandiamina, 4,9-dioxa-1,12-dodecandiamina, poliéter-amina a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, poliéteramina difuncional, primaria, preparada mediante aminación de un etilenglicol, injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176, poliéter-amina primaria difuncional a base de óxido de propileno con una masa promedio de 4000, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 600, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de dietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, poliéter-triamina a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno con una masa molar promedio de 219, poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno con una masa molar promedio de 600, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina primaria trifuncional preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida de una aminación de los grupos OH ubicadas en los extremos con una masa molar promedio de 403, poliéter-amina primaria trifuncional preparada por reacción de óxido de propileno con glicerina seguida de una aminación de los grupos OH ubicados en

los extremos, con una masa molar promedio de 5000 y una poliéter-amina con una masa molar promedio de 400 preparada por aminación de PoliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250,

como componente endurecedor a2) otras aminas con una funcionalidad ≥ 2 seleccionada del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminodecano, 1,2-diaminociclohexano, 1,2-propandiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-propandiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 2,2'-oxibis(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-metilendianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilentriamina, etilendiamina, hexametilendiamina, isoforondiamina, mentendiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentandiamina, norbornandiamina, octanmetilendiamina, piperazina, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, tolilendiamin, trietilentetramina, trimetilhexametilendiamina y

como componente endurecedor b) 5 a 55 % en peso del compuesto de la fórmula I, respecto de la mezcla,

en cuyo caso la proporción de a1) a a2) está en el rango de 0,1 a 10 hasta 1.

Ventajoso es el método de la invención, caracterizado porque como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 2, que se selecciona del grupo de poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, poliétertriamina a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada mediante aminación alcoholes tapados de óxido de butileno con una masa molar promedio de 219, poliéteramina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, poliéteramina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéteramina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida de una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 403 y poliéteramina a base de óxido de propileno y glicerina con una masa molar promedio de 5000.

Ventajoso es el método de la invención, caracterizado porque como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina seleccionada del grupo de poliéter-amina D 230, poliéter-amina D 400, poliéter-amina T 403 y poliéter-amina T 5000 y como componente endurecedor a2) se emplea otra amina seleccionada del grupo de isoforondiamina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y trietilentetraamina y como componente endurecedor b) se emplea tetrametilguanidina.

La combinación de la invención contiene al menos una y/o varias resinas epóxicas y una mezcla de un componente endurecedor a) y de un componente endurecedor b). Las resinas epóxicas y/o mezclas de resinas epóxicas a usarse contienen en tal caso preferiblemente resinas epóxicas seleccionadas del grupo de éter de bisfenol-A-bisglicidilo (DGEBA), éter de bisfenol-F-bisglicidilo, éter de bisfenol-S-bisglicidilo (DGEBS), tetraglicidilmetilendianilina (TGMDA), epoxi-novolacas (los productos de reacción de epiclorhidrina y resinas fenólicas (novolaca) y resinas epóxicas cicloalifáticas como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato y éster de diglicidilo de ácido hexahidroftálico. Además, las resinas epóxicas también pueden contener además otros diluyentes de reactivos. Estos se seleccionan del grupo de éter de 1,4-butandiolbisglicidilo, éter de 1,6-hexandiolbisglicidilo, neodecanoato de glicidilo, versatato de glicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de $C_8$-$C_{10}$-alquilglicidilo, éter de $C_{12}$-$C_{14}$-alquilglicidilo, éter de p-ter-butilglicidilo, éter de butilglicidilo, éter de nonilfenilglicidilo, éter de p-ter-butilfenilglicidilo, éter de fenilglicidilo, éter de o-cresilglicidilo, éter de polioxipropilenglicoldiglicidilo, éter de trimetilolpropantriglicidilo (TMP), éter de glicerintriglicidilo y triglicidilparaaminofenol (TGPAP).

De acuerdo con el estado de la técnica para curar resinas epóxicas se emplea una cantidad casi estequiométrica (según la resina epóxica 0,9 - 1,1 de equivalente del endurecedor / equivalente de resina epóxica). Sin embargo si se emplea la mezcla de la invención para curar resinas epóxicas se prefiere adicionar 10 a 60 % molar, particularmente se prefiere 20 a 40 % molar menos de la mezcla de la invención a la resina epóxica que lo que se necesitan para la reacción de los grupos epóxicos activos de funciones amino de la mezcla. Particularmente se prefiere si se adiciona en total 0,3 a 0,9 de equivalente de amina, preferible 0,4 a 0,7 de equivalente de amina, por equivalente de epóxido de las resinas epóxicas empleadas, de componente endurecedor a1) y a2) a la mezcla para lograr un aumento del tiempo útil y un curado comparable hasta mejor de la resina epóxica frente a las mezclas pertenecientes al estado de la técnica. Para la combinación de la invención la fracción del componente endurecedor a) es de 0,3 a 0,9, preferible de 0,4 a 0,7 equivalente de amina, por equivalente de epóxido de las resinas epóxicas empleadas.

Para producir la combinación de la invención y para el método de la invención se hace una mezcla con la resina epóxica a temperaturas que se encuentran por debajo de la temperatura inicial de curado del componente endurecedor a). La temperatura inicial de curado es la temperatura a la que en una mezcla de varios componentes endurecedores con una funcionalidad ≥ 2 el primer componente endurecedor reacciona con la resina epóxica. Esta temperatura puede determinarse con un DSC según DIN 53765 como $T_{RO}^{E}$.

El componente endurecedor a) en la combinación de la invención, así como para el método de la invención, contiene en tal caso una o varias aminas con una funcionalidad ≥ 2, en cuyo caso al menos una amina al mezclarse de modo estequiométrico con la resina epóxica en 100 g de tanda a temperatura ambiente conduce a un tiempo de curado de menos de 24 h. Las aminas con una funcionalidad ≥ 2 del componente endurecedor a) son todas las aminas conocidas por el experto en la materia con una funcionalidad ≥ 2. Estas se prefieren seleccionadas del grupo de 3,6-dioxa-1,8-octandiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,7-dioxa-1,10-decandiamina, 4,9-dioxa-1,12-docecandiamina, poliéter-amina a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176, poliéteramina primaria difuncional a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 600, poliéter-amina primaria difuncional preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, poliétertriamina a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno con una masa molar promedio de 219, poliéteramina a base de pentaeritritol y óxido de propileno con masa molar promedio de 600, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molecular promedio de 230, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina primaria trifuncional preparada por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida de una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 403, poliéter-amina primaria trifuncional preparada por reacción de óxido de propileno con glicerina seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 5000, poliéteramina con una masa molar promedio de 400, preparada por aminación de PoliTHF, que tiene una masa molar de 250,1,12-diaminododecano, 1,10-diaminodecano, 1,2-diaminociclohexano, 1,2-propandiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-propandiamina, 1- metil-2,4-diaminociclohexano, 2,2'-oxibis(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilentriamina, etilendiamina, hexametilendiamina, isoforondiamina, mentendiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentandiamina, norbornandiamina, octanmetilendiamina, piperazina, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, tolilendiamina, trietilentetramina y trimetilhexametilendiamina.

De manera particularmente preferible, el componente endurecedor a) contiene al menos dos componentes endurecedores a1) y a2), en cuyo caso contienen una amina con una funcionalidad ≥ 2. Muy particularmente preferible el componente endurecedor contiene a1) una poliéter-amina y el componente endurecedor a2) contiene otra amina con una funcionalidad ≥ 2.

Poliaminas en cuya cadena está contenido oxígeno se denominan como poliéter-aminas. Poliéter-aminas con una funcionalidad de ≥ 2 pueden emplearse en la combinación de la invención y el método de la invención como componente endurecedor a) y en la mezcla de la invención como componente endurecedor a1). Pueden prepararse, entre otras, a base de óxidos de alquileno como óxido de etileno, propileno, butileno o pentileno, poli-THF o 1,4-butandiol y amoniaco, respectivamente y tienen distribuciones de peso molar. Los óxidos de alquileno empleados pueden ser iguales o diferentes por molécula. Las poliéter-aminas del tipo D, ED y EDR son diaminas (tipo D), en cuyo caso ED representa diaminas a base de polietilenglicol (PEG) y EDR representa diaminas reactivas a base de PEG. Las de tipo T son triol injertado con óxido(s) de alquileno que tiene en los tres extremos respectivamente un grupo amino. XTJ se usa además para productos destinados a ensayo. Los números ubicados al final del código de letras, a excepción de los productos XTJ, en la denominación de las poliéter-aminas, representa la masa molar de la poliéter-amina.

Las poliéter-aminas empleadas en la mezcla de la invención, en la combinación de la invención y en el método de la invención tienen una funcionalidad de ≥ 2. Ejemplos típicos de poliéter-aminas del componente endurecedor a1) son las seleccionadas del grupo de poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria difuncional a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos, con una masa molar promedio de 403, poliéter-amina primaria trifuncional preparada mediante reacción de óxido de propileno con glicerina seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 5000. Estos compuestos también son productos comerciales de la empresa BASF (poliéter-aminas) y de la empresa Huntsman (Jeffaminas) y pueden obtenerse bajo los siguientes nombres comerciales:

poliéter-aminas D 230 / Jeffaminas® D 230:

contiene poliéteramina a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230.

Poliéter-aminas D 400 / Jeffaminas® XTJ 582:

Contiene poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400.

Poliéter-aminas D 2000 / Jeffaminas® D2000 / Jeffaminas® XTJ 578:

contiene poliéter-amina alifática, primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000.

Poliéter-aminas D 4000:

contiene poliéter-aminas a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 4000.

Poliéter-aminas T 403 / Jeffaminas® T 403:

contiene poliéter-amina preparada mediante reacción de óxido de propileno con timetilolpropano seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 403.

Poliéter-aminas T 5000 / Jeffaminas® T 5000:

contiene poliéter-amina preparada mediante reacción de óxido de propileno con glicerina seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 5000.

Jeffaminas® ED-600 / Jeffaminas© XTJ 501:

contiene una poliéter-amina alifática que se compone de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tienen una masa molar promedio de 600.

Jeffaminas® ED-900:

contiene una poliéter-amina alifática que se compone de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tiene una masa molar promedio de 900.

Jeffaminas® ED-2003:

contiene una poliéter-amina alifática que se compone de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tiene una masa molar promedio de 2000.

Jeffaminas® HK-511:

contiene una poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un dietilenglicol tapado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220.

Jeffaminas® XTJ-542:

contiene una poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000.

Jeffaminas® XTJ-548:

contiene una poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900.

Jeffaminas® XTJ-559:

contiene copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400.

Jeffaminas® XTJ-566:

contiene poliéter-triamina a base de alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno con masa molar promedio de 400.

Jeffaminas® XTJ-568:

contiene una poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno con una masa molar promedio de 219.

Jeffaminas® XTJ- 616:

contiene una poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno con una masa molar promedio de 600.

Jeffaminas® EDR-148:

contiene una poliéteramina a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148.

Jeffaminas® EDR-176:

contiene una poliéter-amina primaria difuncional, preparada por aminación de un etilenglicol tapado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de176.

PoliTHF-Amin 350:

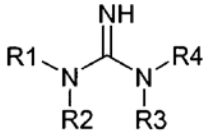
contiene una poliéter-amina preparada por aminación de poliTHF con una masa molar promedio de 250. La poliTHF-amina obtenida de esta manera posee un peso molecular promedio de 400.

Las poliéter-aminas del componente endurecedor a1) se seleccionan preferiblemente del grupo de poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, poliéter-triamina a base de al menos un alcohol trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes tapados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, poliéteramina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, poliéteramina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéteramina primaria trifuncional preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida de una aminación de grupos OH ubicados en los extremos, con una masa molar promedio de 403 y poliéter-amina a base de óxido de propileno y glicerina con una masa molar promedio de 5000. Muy particularmente se prefiere como poliéteramina una poliéter-amina a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230 como, por ejemplo, poliéter-aminas D 230 o Jeffaminas ® D230.

Como componente endurecedor a2) se usan otras aminas con una funcionalidad ≥ 2 seleccionadas del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminodecanos, 1,2-diaminociclohexano, 1,2-propandiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-propandiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 2,2'-oxibis(etilaminas), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-metilendianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilentriamina, etilendiamina, hexametilendiamina, isoforondiamina, mentendiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentandiamina, norbornandiamina, octanmetilendiamina, piperazina 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, tolilendiamina, trietilentetramina, trimetilhexametilendiamina.

En la mezcla de la invención, en la combinación de la invención así como en el método de la invención también pueden estar contenidos además acelerantes. Estas se seleccionan del grupo de imidazoles sustituidos como 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2,4-etil-metil-imidazol, 2-fenilimidazol, 1-cianoetilimidazol, imidazolinas como 2-fenil-imidazolina, aminas terciarias como N,N-dimetil-bencilamina, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol (DMP 30), bisfenol-A, bisfenol-F, nonilfenol, p-ter-butilfenol, resinas de fenol del tipo novolac, ácido salicílico ácido p-toluenosulfónico,1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabiciclo-[5.4.0]-undeceno-7 (DBU), S-triazina (Lupragen N 600), éter de bis-(2-dimetilaminoetilo) (Lupragen N 206), pentametildietilentriamina (Lupragen N 301), trimetilaminoetiletanolamina (Lupragen N 400), tetrametil-1,6-hexandiamina (Lupragen N 500), aminoetilmorfolina, aminopropilmorfolina, aminoetiletilenurea, quetiminas como Epi-Kure 3502 (un producto de reacción de etilenediamina con metilisobutilcetona), uronas como 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetil-urea (monurona), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea (diurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurona), tolil-2,4 bis-N,N-dimetilcarbamida (Amicure UR2T), diciandiamida (DICI), bases de Mannich o aminas secundarias como dialquilaminas como, por ejemplo, di-(2-etilhexil)amina, dibutilamina, dipropilamina, ditridecilamina, N,N'-diisopropilisoforondiamina (Jefflink® XTJ-584), N,N'-diisobutil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano (Clearlink 1000), N-(hidroxietil)-anilina, di-(2-metoxietil)amina.

Además del componente endurecedor a) o bien a1) y a2) en la mezcla de la invención, en la combinación de la invención y en el método de la invención está contenido además un componente endurecedor b) de la fórmula I




(I)

Los residuos $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ de la fórmula I en el componente endurecedor b) de la mezcla de la invención, de la combinación de la invención así como del método de la invención se seleccionan independientemente entre sí del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C e hidrógeno. Por residuo orgánico deben entenderse todos los residuos de hidrocarburo saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos que no tienen heteroátomos. Particularmente preferible, el residuo orgánico tiene 1 a 10 átomos de C. Por residuo orgánico que es insaturado y cíclico deben mencionarse grupos aromáticos. Residuos de hidrocarburo aromáticos preferidos se seleccionan del grupo de fenilo, bencilo, xileno, o tolilo, un grupo fenilo y un grupo bencilo sustituido por uno o varios grupos alquilo de $C_2$ a $C_4$. Residuos de hidrocarburo aromáticos particularmente preferidos son grupos fenilo. Los residuos de hidrocarburo alifático se seleccionan del grupo de los residuos de hidrocarburo cíclicos y acíclicos. Se prefieren los residuos de hidrocarburo acíclicos alifáticos. En tal caso como residuos de hidrocarburos pueden emplearse preferiblemente aquellos con átomos de $C_1$ a $C_{10}$, particularmente preferible átomos de $C_1$ a $C_4$. Muy particularmente se prefieren los residuos $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ seleccionados del grupo de residuos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y o-tolilo. Principalmente de manera muy particularmente se prefieren para los residuos $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ los residuos de hidrocarburo alifático seleccionados del grupo del grupo de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, o sec-butilo. Principalmente se prefieren de manera muy particular grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

$R^4$ tanto para la mezcla de la invención, para la combinación de la invención, como para el método de la invención, se selecciona independientemente de $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C y un grupo $C(NH)NR^5R^6$. Particularmente preferible $R^4$ se selecciona del grupo de residuos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y o-tolilo. Principalmente muy particularmente se prefieren residuos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y o-tolilo.

En una forma particularmente preferida de realización $R^1$ a $R^4$ son hidrocarburos orgánicos independientes entre sí, seleccionados del grupo de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo. Principalmente muy particularmente se prefieren grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

Principalmente muy particularmente se prefiere que el compuesto de la fórmula I sea tetrametilguanidina.

La fracción del compuesto de la fórmula I en la combinación de la invención y en el método de la invención se encuentra en el rango de 0,5 a 25 % en peso, respecto de la cantidad empleada de las resinas epóxicas.

La fracción de la fórmula I en la mezcla de la invención se encuentra en el rango de 5 a 55 % en peso, preferible en el rango de 5 a 30 % en peso, particularmente preferible entre 10 y 25 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla.

Mezclas preferidas de la invención y también combinaciones preferidas de la invención son aquellas que además de tetrametilguanidina también contienen además poliéter-aminas seleccionadas del grupo de 3,6-dioxa-1,8-octandiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,7-dioxa-1,10-decandiamina,4,9-dioxa-1,12-dodecandiamina, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000, como por ejemplo Jeffaminas® D-2000, Jeffaminas® XTJ-578 y poliéter-aminas D 2000, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo Jeffaminas® D-230 y poliéter-aminasD230, difuncional, poliéter-amina primaria a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffaminas® D-400, Jeffaminas® XTJ-582 y poliéter-aminas D 400, poliéter-amina primaria difuncional a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000, como por ejemplo Jeffaminas® D-4000, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 2003, como por ejemplo Jeffaminas® ED-2003, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 900 como por ejemplo Jeffaminas® ED-900, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2000 como por ejemplo Jeffaminas® ED-2003, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600, como por ejemplo Jeffaminas® ED-600 y la Jeffaminas® XTJ 501, poliéter-amina primaria difuncional, preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, como por ejemplo Jeffaminas® HK-511, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con masa molar promedio de 403, como por ejemplo Jeffaminas® T-403 y poliéter-aminas T 403, poliéteramina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con glicerina seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 5000, como por ejemplo Jeffaminas® T-5000 y poliéter-aminas T 5000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con masa molar promedio de 1000, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-542, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-548, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-559, poliétertriamina alifática a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-566, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219 como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-568, poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno con una masa molar promedio de 600, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-616, poliéter-amina a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, como por

ejemplo Jeffaminas® EDR 148, poliéter-amina primaria difuncional, preparada por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176, como por ejemplo Jeffaminas® EDR 176 y una poliéter-amina con una masa molar promedio de 400, preparada por aminación de PoliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250, como por ejemplo PoliTHF Amin 350.

Mezclas de la invención y también combinaciones de la invención particularmente preferidas son, por una parte, aquella que además de tetrametilguanidina y poliéter-aminas seleccionadas del grupo de poliéteramina primaria difuncional, a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo Jeffaminas® D-230 y poliéter-aminas D 230, poliéteramina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffaminas® D-400, Jeffaminas® XTJ-582 y poliéter-aminas D 400, poliéter-amina primaria difuncional, preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con masa molar promedio de 220, como por ejemplo Jeffaminas® HK-511, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida de una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 403, como por ejemplo Jeffaminas® T-403 y poliéter-aminas T 403, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, como por ejemplo Jeffaminas® ED-900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-542, poliéter-amina a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-548, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-559, poliétertriamina alifática a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-566, poliéter-amina alifática, preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno con una masa molar promedio de 219, como por ejemplo Jeffaminas® XTJ-568, también contienen además una diamina seleccionada del grupo de isoforondiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano y 1,3-bis(aminometil)ciclohexano. Una mezcla muy particularmente preferida de la invención es la que contiene la tetrametilguanidina, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo Jeffaminas® D-230 y poliéter-aminas D 230 e isoforondiamina.

En una mezcla de la invención y una combinación preferida de la invención en las que además del compuesto de la fórmula I se emplea una poliéter-amina y otra amina con una funcionalidad ≥ 2, la poliéter-amina está en proporción a la otra amina en el rango de 0,1 hasta 10 a 1, preferible en el rango de 1,5 hasta 10 a 1, particularmente preferible en el rango de 2,0 hasta 5,0 a 1. En una mezcla muy particularmente preferida de la invención y principalmente en una combinación muy particularmente preferida, en la que están contenidas tetrametilguanidina, poliéteramina D230 / Jeffaminas® D230 e isoforondiamina, la proporción de mezcla preferida de poliéteramina D230 / Jeffaminas® D230 a isoforondiamina está en el rango de 2,2 hasta 2,6 a 1, particularmente preferible en el rango de 2,3 hasta 2,5 a 1.

La mezcla de la invención se hace mediante métodos mecánicos conocidos por el experto en la materia a partir de los componentes individuales a temperaturas por debajo de 160˚C, preferible en el rango de 5 a 30˚C.

Al utilizar la mezcla de la invención para curar resinas epóxicas, la velocidad del curado es comparable o mejor frente a los sistemas de curado del estado de la técnica.

Además del uso de la mezcla de la invención en las tecnologías de infusión, como por ejemplo *resin infusion* (infusión de resina), *resin transfer molding* (RTM) (moldeamiento por transferencia de resina), *vacuum assisted resin transfer molding* (VARTM) (moldeamiento por transferencia de resina asistido al vacío), que se describen en US 3,379,591, las mezclas de la invención y las combinaciones de la invención también pueden emplearse para otras tecnologías de curado de resinas epóxicas las cuales requieren un tiempo de procesamiento suficiente a temperaturas de 15-45˚C, combinadas con un curado rápido a altas temperaturas. Estas tecnologías se seleccionan del grupo de bobinado, pultrusión, *hand-lay-up* (laminado manual) y *prepreg* (pre-impregnado), tal como se describen en US 3,379,591 y US 5,470,517. En el método de *hand-lay-up* un material fibroso se humedece manualmente o a máquina con resina epóxica y luego estas esterillas se colocan en un molde y, en el caso de que se usen varias capas, se consolida con rodillo o aparatos similares. El curado se efectúa muchas veces en una bolsa al vacío ya que de esta manera se consolida el material y puede establecerse un contenido exacto de resina epóxica.

Otro objeto de la presente invención es la resina epóxica curada que puede obtenerse mediante el curado de la combinación de la invención o mediante el curado de una resina epóxica o mezcla de resina epóxica con la mezcla de la invención. Para esto la combinación de la invención se envasa en moldes especiales o se aplica sobre superficies y se cura mediante incremento de la temperatura. Para aplicar sobre superficies pueden estar contenidos además otros materiales de carga en las combinaciones. Estos materiales de carga se seleccionan del grupo de agentes tixotrópicos (ácidos silícicos pirogénicos, hidrófilos e hidrófugos), estabilizantes ante UV (óxidos a nanoescala como dióxido de titanio y óxido de cinc), agentes retardantes de llama (polifosfatos y fósforo), silicatos y carbonatos para mejorar las propiedades mecánicas. Los moldes empleados a los que se introducen las combinaciones de la invención pueden contener material de refuerzo de fibras o sino elementos que deben protegerse de los efectos ambientales como a humedad, el oxígeno, granos de polvo u otros materiales o efectos agresivos.

Resinas epóxicas curadas preferidas son aquellas que se curan en una pieza de moldeo. Estas piezas de moldeo se seleccionan del grupo de piezas de moldeo para vehículos automotores, barcos, botes, artículos deportivos y aspas para plantas eólicas de potencia. Particularmente se prefieren piezas moldeadas para palas de rotor de estaciones eólicas de potencia.

Estas piezas de moldeo pueden diseñarse con, o también sin, material de refuerzo de fibras y/o a la combinación de la invención y/o a la mezcla de la invención puede adicionarse además material de refuerzo de fibra. De esta manera, los materiales de refuerzo de fibra pueden ser tejidos, esterillas uni- y multiaxiales, fieltros no tejidos y fibras cortas de los siguientes materiales fibrosos: fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras de aramida, fibras PE (Dyneema) y fibras de basalto. Se prefieren tejidos y esterillas uni- y multiaxiales de fibras de vidrio y fibras de carbón. En el caso de grandes componentes que están reforzados con fibras, los componentes se construyen preferiblemente con el material de refuerzo de fibras. Particularmente se prefieren esterillas uni- y multiaxiales de fibras de vidrio. Las envolturas de las aspas para estaciones eólicas de potencia se construyen preferiblemente con esterillas de fibras de vidrio.

La preparación de cuerpos moldeados se efectúa preferiblemente de acuerdo con el método de la invención en el que se suministra un molde correspondiente, en este molde se introduce la combinación de la invención y solo después de llenar completamente el molde se cura. En el método de la invención, la combinación de la invención que puede contener la mezcla de la invención se introduce en el molde correspondiente preferiblemente mediante la tecnología de infusión. En tal caso, a la pieza de moldeo se aplica vacío. Este vacío lleva por succión la combinación que contiene resina epóxica y la mezcla de la invención, a temperaturas por debajo de la temperatura de inicio de curado, al molde, de tal modo que la viscosidad durante el proceso de envasado permanece casi sin modificarse y todas las áreas de la pieza de moldeo se llenan con la combinación antes de que esta cure completamente. A continuación se efectúa el curado completo de la combinación en el cuerpo moldeado. Para curar completamente pueden aplicarse otras fuentes de calor desde afuera.

La mezcla de la invención puede usarse en presencia de resinas epóxicas también como adhesivo estructural de componentes de composición mutuamente y también con otros materiales de construcción tales como metal y concreto. En este contexto la mezcla de la invención o la combinación de la invención pueden combinarse con materiales fibrosos como fibras cortas de vidrio y material de carga como agentes tixotrópicos (ácidos silícicos pirogénicos hidrófilos e hidrófugos), estabilizantes ante UV (óxidos a nanoescala como dióxido de titanio y óxido de cinc), retardantes de llama (polifosfatos y fósforo), silicatos y carbonatos. Frente al estado de la técnica, los adhesivos estructurales combinan un tiempo de procesamiento largo con tiempos de curado cortos en las condiciones de curado mencionadas arriba.

**Ejemplos**

Como estado de la técnica se usó un sistema de resina de infusión disponible comercialmente, el cual se usa desde hace años para producir palas de rotor de estación de potencia eólica.

La resina (Epikote Resin MGS RIM 135 de la empresa Hexion) contiene éter de bisfenol-A-diglicidilo y éter de 1,6-hexandioldiglicidilo. El endurecedor (Epikure Curing Agent MGS RIMH 1366 de la empresa Hexion) contiene alquiléter-amina, aminoetilpiperazina, isoforondiamina, alcohol bencílico y nonilfenol.

La combinación usada en los siguientes ensayos se compone de lo siguiente:

La resina epóxica contiene 78 % en peso de éter de bisfenol-A-bisglicidilo usual en el comercio (Epilox A 19-03) y 22 % en peso de éter de butandiolbisglicidilo (Epilox P13-21).

La mezcla de la invención para curar las resinas epóxicas contiene 60 % en peso de poliéter-amina D230, 25 % en peso de isoforondiamina y 15 % en peso de tetrametilguanidina.

Los parámetros de procesamiento del sistema de resina epóxica (resina epóxica y mezcla de la invención) se determinaron por medio de mediciones reológicas (MCR 301 Anton Paar) y se representan en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de procesamiento

| | Combinación (blend) de la invención O | Estado de la técnica □ |
|---|---|---|
| Viscosidad mixta 30˚C (DIN 53019) | 200 mPa·s | 210 mPa·s |
| Viscosidad mixta 40˚C (DIN 53019) | 115 mPa·s | 110 mPa·s |
| Incremento de viscosidad 40˚C a 1 Pas (DIN 16945) | 152 min | 85 min |

El tiempo en el que la combinación puede procesarse en el proceso VARTM con una viscosidad por debajo de 1 Pas resulta ostensiblemente más largo que para el estado de la técnica. El desarrollo de la viscosidad se representa gráficamente como una función del tiempo en el diagrama 1 (Figura 1).

Combinación de la invención O D-PP25-SNO; [d=1 mm] O η viscosidad

Estado de la técnica □D-PP25-SNO; [d=1 mm] □η Viscosidad

Como alternativa, para la combinación en comparación con el estado de la técnica la temperatura de infusión se selecciona más alta, lo cual conduce a un tiempo de infusión abreviado mediante una viscosidad más baja en función de la temperatura. Un tiempo de procesamiento más largo o una infusión más rápida aún no representa per se un mejoramiento ostensible frente al estado de la técnica, si como consecuencia también se prolonga la duración de curado. Pero la mezcla de la invención puede activarse mediante un régimen correspondiente de temperatura, y de esta manera combina un tiempo de procesamiento largo con un tiempo de curado corto:

La combinación que contiene resina epóxica y la mezcla de la invención contienen una latencia que conduce a que a las temperaturas de procesamiento la viscosidad solo se incrementa lentamente. Pero su la temperatura para curar los componentes, se eleva la reactividad por sobre la reactividad del estado de la técnica.

Esto significa que mediante un régimen de temperatura correspondiente (temperatura de procesamiento = 20˚C - 50˚C y temperatura de curado = 55˚C - 90˚C) puede reducirse el tiempo de ciclo total, en cuyo caso el tiempo de procesamiento puede incluso prolongarse. De esta manera se incrementa la capacidad de procesamiento. Un método de calcular el tiempo del ciclo es la determinación del tiempo de vitrificación. En esta medición se determina la capacidad calorífica específica como función del tiempo a una temperatura constante (75 °C en el ejemplo) con un Differential Scanning Calorimeter (DSC) (calorímetro de barrido diferencial). La capacidad calorífica específica cambia en la transición de líquido (vidrioso) hacia sólido lo cual se representa como una etapa en el diagrama correspondiente. Los resultados de la comparación con el estado de la técnica se representan en el diagrama 2 (Figura 2). La combinación alcanza este punto de transición cerca de 25% antes que el sistema estándar.

Para confirmar estos hallazgos se investigaron a continuación placas de resina pura después de 2h, 3h, 4h, 5h y 6h de curado a 70˚C. Para cada placa de muestra también se curó en paralelo en el horno una muestra de DSC y después de midió. Para las placas de resina pura se determinaron tanto los valores de tensión como los de flexión.

Las placas de resina pura de 4 mm se fundieron en moldes de aluminio (espesor de pared 6 mm) a temperatura ambiente y se pusieron en un horno a 70˚C. Después de los tiempos indicados en la tabla se retiró el molde respectivo y la placa de muestra respectiva se desmoldó. Las características de los cuerpos moldeados curados se encuentran representadas en la tabla 2

Tabla 2

| Parámetros mecánicos de las muestras de resina pura para diferentes condiciones de curado | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Condiciones de curado: | 120 min 70˚C | 180 min 70˚C | 240 min 70˚C | 300 min 70˚C | 360 min 70˚C |
| Temperatura de transición vítrea (ISO 11357-2) | 78˚C | 81˚C | 82˚C | 82˚C | 84˚C |

| Parámetros mecánicos de las muestras de resina pura para diferentes condiciones de curado | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Módulo E (ISO 527-2) | 3,5 GPa | 3,3 GPa | 3,1 GPa | 3,2 GPa | 3,0 GPa |
| Resistencia a la tensión (compresión) (ISO 527-2) | 72 MPa | 69 MPa | 70 MPa | 71 MPa | 71 MPa |
| Elongación a Fmax (ISO 527-2) | 3,40% | 4,10% | 5,00% | 4,80% | 5,20% |
| Resistencia a la flexión (ISO 178) | 122 MPa | 117 MPa | 117 MPa | 117 MPa | 117 MPa |
| Elongación a Fmax (ISO 178) | 4,70% | 5,40% | 6,00% | 5,90% | 6,10% |

Resumiendo, puede decirse que esta combinación (*blend*) que contiene una resina epóxica y la mezcla de la invención después de 4-6 h a 70˚C, alcanza sus propiedades mecánicas finales. En contraste, en las hojas de datos técnicos de otros sistemas de resinas epóxicas (estado de la técnica) se encuentras indicaciones de 8h a 80˚C como condiciones de curado recomendadas.

**REIVINDICACIONES**

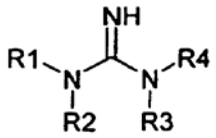
1. Método para producir cuerpos moldeados que comprende los siguientes pasos

I) Proporcionar un molde,

II) Introducir al molde según el paso I) una combinación (*blend*) que contiene una o varias resinas epóxicas y una mezcla,

III) curar el material contenido en el molde,

**caracterizado porque** la mezcla en el paso II) contiene un componente endurecedor b) y 0,3 a 0,9 equivalentes de amina, por equivalente de epóxido de las resinas epóxicas empleadas en la combinación (*blend*) del paso II), de un componente endurecedor a), en cuyo caso el componente endurecedor a) contiene una o varias aminas con una funcionalidad ≥ 2 y al menos una amina, al mezclarse de modo estequiométrico con la resina epóxica en 100 g de tanda a temperatura ambiente conduce a un tiempo de curado de menos de 24 h y el componente endurecedor b) contiene al menos un compuesto de la fórmula I,




(I)

en cuyo caso el contenido del componente endurecedor b) es de 5 a 55 % en peso respecto de la fracción en peso de la mezcla y en la fórmula I $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ significan independientemente entre sí un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C e hidrógeno y $R^4$ se selecciona del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C y un grupo -$C(NH)NR^5R^6$.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el molde en el paso I) y/o la combinación (*blend*) en el paso II) contiene material de refuerzo, en cuyo caso la combinación (*blend*) del paso II) penetra el material de refuerzo y/o se mezcla con éste.

3. Método según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el componente endurecedor a) se selecciona del grupo de aminas con una funcionalidad ≥ 2.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente endurecedor a) contiene al menos dos componentes endurecedores a1) y a2), en cuyo caso el componente endurecedor a1) se selecciona del grupo der poliéter-aminas con una funcionalidad ≥ 2 y el componente endurecedor a2) se selecciona del grupo de otras aminas con una funcionalidad ≥ 2.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los residuos $R^1$ a $R^3$, $R^5$ y $R^6$ de los compuestos de la fórmula I, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, fenilo, o-tolilo y $R^4$ se selecciona del grupo de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.- butilo, fenilo, o-tolilo y un grupo -$C(NH)NR^5R^6$.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la mezcla de la combinación (*blend*) del paso II) contiene

como componente endurecedor a1) una poliéter-amina con una funcionalidad de ≥ 2 seleccionada del grupo de 3,6-dioxa-1,8-octandiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,7-dioxa-1,10-decandiamina, 4,9-dioxa-1,12-docecandiamina, poliéter-amina a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176, poliéter-amina primaria difuncional a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de polietilengilcol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600, poliéter-amina primaria difuncional preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1400, poliéter-triamina a base de un alcohol al menos injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600, poliéter-

amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos con una masa molar promedio de 403, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con glicerina seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos, con una masa molar promedio de 5000 y una poliéter-amina con una masa molar promedio de 400, preparada por aminación de PoliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250,

como componente endurecedor a2) contiene otra amina con una funcionalidad ≥ 2 seleccionada del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminodecano, 1,2-diaminociclohexano, 1,2-propandiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3- propandiamina, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 2,2'-oxibis(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-metilendianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilentriamina, etilendiamina, hexametilendiamina, isoforondiamina, mentendiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentandiamina, norbornandiamina, octanmetilendiamina, piperazina, 4,8-diaminotriciclo[5.2.1.0]decano, tolilendiamina, trietilentetramina, trimetilhexametilendiamina, y

como componente endurecedor b) contiene 5 a 55 % en peso del compuesto de la fórmula I, respecto de la mezcla,

en cuyo caso la proporción de a1) a a2) está en el rango de 0,1 hasta 10 a 1.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 2, que se selecciona del grupo de poliéter-amina primaria difuncional, preparada por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con masa molar promedio de 220, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(éterglicol de tetrametileno) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, poliétertriamina a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática preparada por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con masa molar promedio de 230, poliéter-amina primaria difuncional a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina primaria trifuncional, preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos, con una masa molar promedio de 403 y poliéter-amina a base de óxido de propileno y glicerina, con una masa molar promedio de 5000.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina seleccionada del grupo de poliéteramina D 230, poliéteramina D 400, poliéteramina T 403 y poliéteramina T 5000 y como componente endurecedor a2) se emplea otra amina seleccionada del grupo de isoforondiamina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y trietilentetraamina y como componente endurecedor b) se emplea tetrametilguanidina.

9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** para la introducción al molde según el paso II) se emplea la tecnología de infusión.

Figura 1

Diagrama 1:

Incremento de viscosidad de la combinación (blend) en comparación con el estado de la técnica a 30 °C

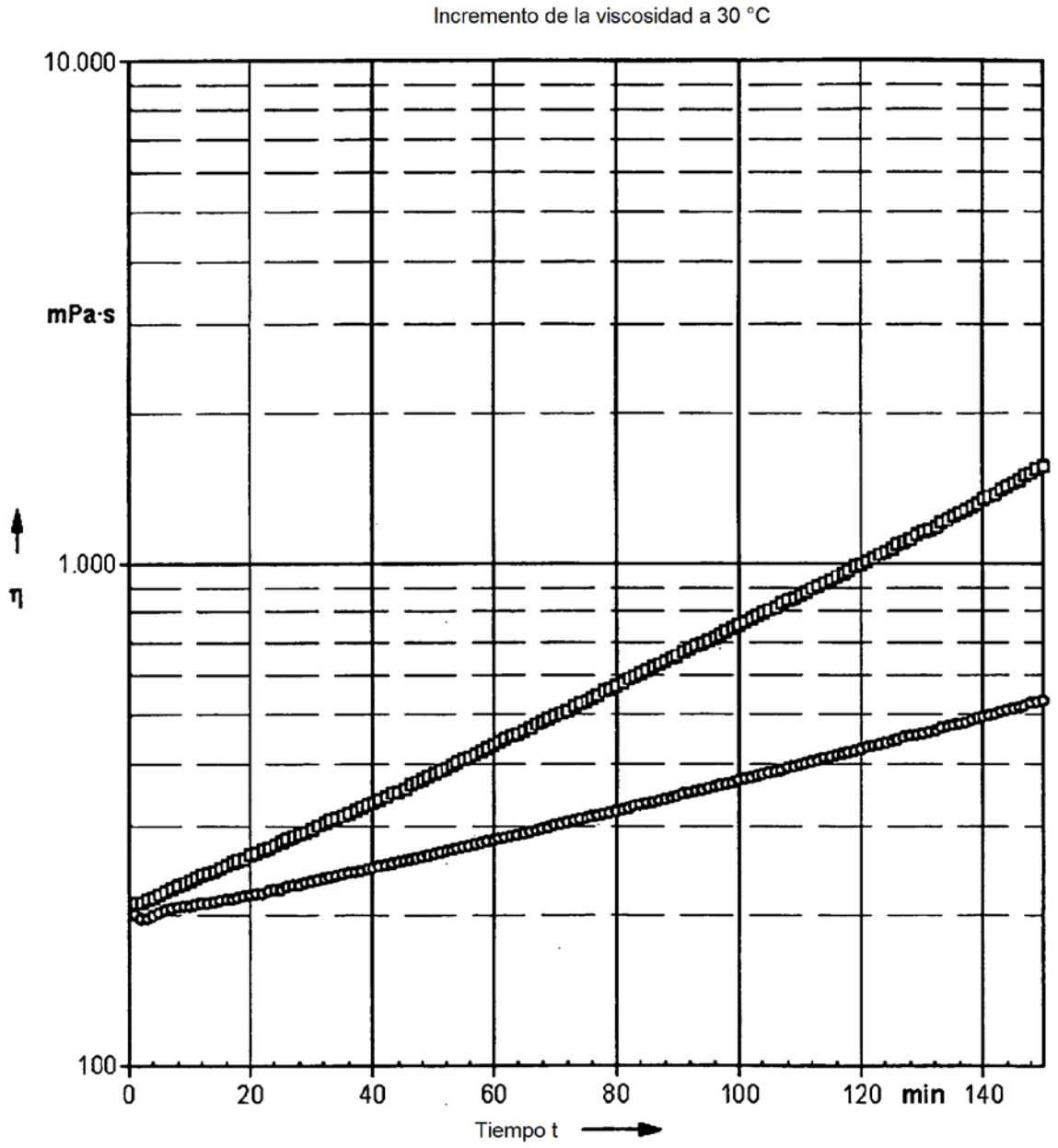
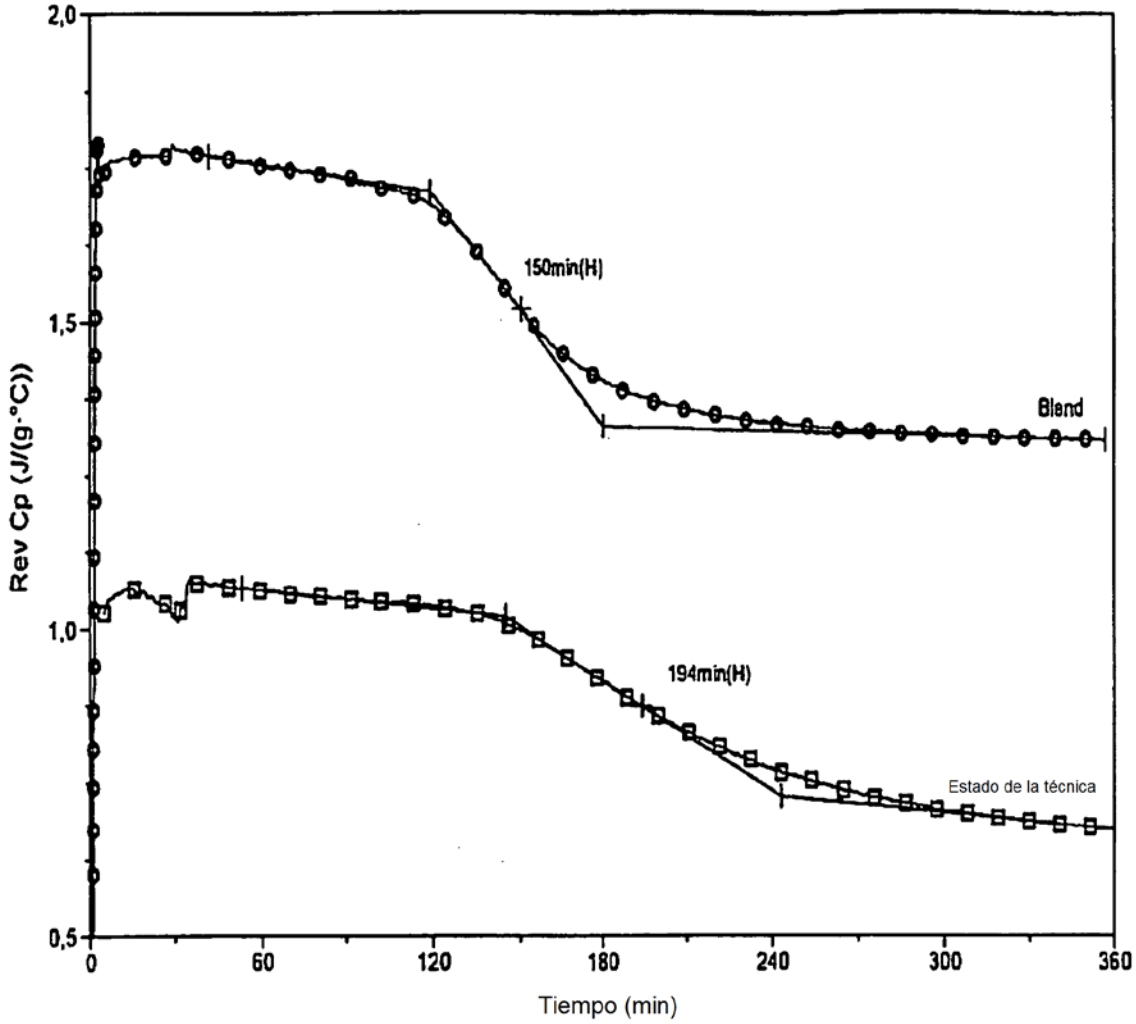



Figura 2
Diagrama 2:
Tiempo de vitrificación a 70 °C