

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 376**

51 Int. Cl.:
C07C 279/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09780758 .0**
96 Fecha de presentación: **17.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2307358**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Mezclas de aminas con derivados de guanidina**

30 Prioridad:
22.07.2008 EP 08160857
08.07.2009 WO PCT/EP2009/058700

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

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

ES 2 377 376 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de aminas con derivados de guanidina

El objeto de la presente invención se refiere a una mezcla que contiene al menos tres componentes endurecedores (agentes de curado a1), a2) y b), en cuyo caso la proporción de los componentes endurecedores a1) a a2) se encuentra en el rango de 0,1 hasta 10 a 1, y el componente endurecedor b) está contenido de 5 hasta 55 % en peso, respecto de la mezcla, a un método para preparar esta mezcla, al uso de la mezcla de la invención para curar resinas epóxicas, al uso de la mezcla de la invención con resinas epóxicas como adhesivos y a una resina epóxica curada con la mezcla de la invención.

El curado con aminas de resinas epóxicas se utiliza en los sectores más diferentes. De esta manera, el curado de resinas epóxicas con aminas se emplea en adhesivos, para el curado de resinas de moldeo en moldes especiales como también para el sellamiento de superficies y de componentes a proteger de los efectos ambientales. Un gran campo de aplicación del curado con aminas es la preparación de plásticos reforzados con fibras. Se emplean plásticos reforzados con fibras como materiales de construcción para automóviles, aviones, barcos y botes, para artículos deportivos y palas de rotor de generadoras eólicas de potencia. La preparación de grandes componentes plantea requisitos particulares al agente de curado o a la mezcla de agentes de curado, puesto que la viscosidad no debe crecer mucho durante el tiempo de procesamiento de modo que las fibras no se humedezcan suficiente o que el molde no se llene completamente antes que la resina epóxica ya no sea procesable. Simultáneamente, el tiempo del ciclo (procesamiento y curado) no deben afectarse de manera negativa. 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 tipo de sistema.

H. Klein describe en "Huntsman Amine Overview", Huntsman, June 19, 2007, Beijing Epoxy Conference, que las diaminas primarias y secundarias y las poliéter-aminas pueden emplearse y usarse en general para el curado de resinas epóxicas. Sin embargo, no se describe una mezcla de tres componentes endurecedores a1), a2) y b), en cuyo caso la proporción de a1) a a2) se encuentra en el rango de 0,1 hasta 10 a 1.

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

Comparado con el curado de resinas epóxicas mediante poliéter-aminas, la adición de IPDA produce, además de una temperatura de transición vítrea más alta de las resinas curadas, también un curado más rápido, lo cual va asociado con un incremento más rápido de la viscosidad. De esta manera se reduce el tiempo en el que la combinación (*blend*) de resina epóxica y agente de curado/mezcla de agentes de curado aún es procesable. Lo desventajoso en tales sistemas de mezclas de curado es, por lo tanto, que no se logre la preparación de grandes componentes, como las palas de rotor, porque el proceso de infusión permanece incompleto debido al desarrollo de la viscosidad.

La velocidad del curado estequiométrico de las resinas epóxicas con aminas también puede incrementarse adicionado a la combinación (*blend*) aminas terciarias que fungen como acelerantes. Esta adición también conduce muchas veces a un incremento más rápido de la viscosidad a temperatura ambiente y a tiempos útiles en recipiente más bajos. Por el término tiempo útil en recipiente, o también tiempo de gelificación, se entiende una magnitud que se utiliza usualmente para comparar la reactividad de distintas combinaciones de resina / agente de curado y/o de resina / mezclas de agentes de curado. La medición del tiempo útil en recipiente / tiempo de gelificación (T_0) se describe de acuerdo con la instrucción de ASTM D 2471-99 y es un método de caracterización de la reactividad de sistemas de laminación por medio de una medición de temperatura. Según la aplicación se han establecido desviaciones de los parámetros allí descritos (cantidad, condiciones de ensayo y método de medición) que conducen a un tiempo útil en recipiente A (T_{0A}) y un tiempo útil en recipiente B (T_{0B}).

En tal caso, el tiempo útil en recipiente A (T_{0A}) se determina como sigue:

100 g de la combinación (*blend*) que contienen resina epóxica y agente de curado o mezcla de agentes de curado se envasan en un recipiente (usualmente un papel de cartón). En esta combinación se sumerge un sensor de

temperatura que mide la temperatura en determinados lapsos de tiempo y la almacena. Tan pronto se solidifica esta combinación finaliza la medición y se define el tiempo para que se alcance la temperatura máxima. Para el caso en que la reactividad de una combinación sea demasiado baja, esa medición se realiza a temperatura elevada. Además del tiempo útil en recipiente también debe indicarse siempre la temperatura de ensayo.

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

5g de la combinación que contiene la resina epóxica y agentes de curado / mezcla de agentes de curado se envasan en un vial de penicilina de 5 mL a una temperatura de ensayo dada (no adiabática). En la combinación se mueve un troquel redondo (\varnothing 11,8 mm) arriba y abajo (1 mm/s). Si se alcanza una resistencia correspondiente (aproximadamente 5 kPa) se detiene el cronómetro.

10 Como ejemplos de tales aceleradores descritos arriba, se mencionan trietanolamina, bencildimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y tetrametilguanidina en US-A 4,948,700, columna 10. La aptitud fundamental de tetra- y penta-alquilguanidinas como agentes de curado de mezclas de resinas epóxicas se describe en US 3,308,094. El empleo de la tetrametilguanidina como amina terciaria con actividad catalítica muy baja también se menciona en US-A 6,743,375 en la columna 19. Sin embargo, US-A 6,743,375 enseña al experto en la materia que la tetrametilguanidina es un acelerante comparativamente más lento. No se describe el empleo de tetrametilguanidina en una mezcla en la que están contenidos otros dos componentes endurecedores a1) y a2) cuya proporción de uno al otro se encuentre en el rango de 0,1 hasta 10 a 1.

El curado de los epóxidos con aminas se emplea entre otros en tecnologías de infusión. En tal caso, las di- y poliresinas epóxicas se mezclan con aminas y poliéter-aminas inmediatamente antes de la operación de llenado hacia la combinación, la combinación se introduce mediante succión al molde respectivo a temperaturas de 20°C - 50°C y después se hace reaccionar a temperaturas del molde de 55°C - 90°C, por lo cual se llega al curado de la combinación. La velocidad de todo el proceso en este caso depende de la duración del paso de llenado, de la infusión propiamente dicha, y de la duración del curado. La operación de llenado puede efectuarse tanto más rápido, cuanto más baja sea la viscosidad de la combinación (*blend*). La reducción de la viscosidad de una combinación predeterminada puede efectuarse elevando la temperatura durante la operación de llenado por lo cual ésta se vuelve fundamentalmente más rápida. La elevación de la temperatura durante la operación de llenado para disminuir la viscosidad es práctica, sin embargo, solo en caso de aminas poco reactivas, como por ejemplo poliéter-aminas. La desventaja del uso único de aminas poco reactivas, como por ejemplo poliéter-aminas, es la lenta reacción de estos componentes con la resina epóxica, por lo cual la operación de curado se efectúa lentamente. La duración del curado puede abreviarse usando aminas particularmente reactivas como, por ejemplo, IPDA. Sin embargo, en presencia de estas aminas reactivas, la infusión debe efectuarse a temperaturas muy bajas ya que la viscosidad de una mezcla de poliéter-amina e IPDA a temperaturas > 40°C se incrementa rápidamente de tal modo que ya no puede ya no puede garantizarse una impregnación completa de las esterillas fibrosas.

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

Un mejoramiento del proceso de infusión con combinaciones (*blends*) que contienen resinas epóxicas y aminas se efectúa cuando la viscosidad de la combinación es baja durante la operación de llenado, o cuando la operación de llenado puede efectuarse condicionada por un tiempo útil más largo de la combinación mejorada a temperaturas más altas y, de esta manera, a una viscosidad más baja, que en el caso de las combinaciones conocidas hasta ahora de resinas epóxicas, poliéter-aminas e IPDA. El objetivo de un método mejorado para la preparación de 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 precisamente para la elaboración de grandes componentes ya que a una velocidad de curado comparable o más corta, el tiempo de procesamiento a temperatura ambiente se alargaría o sería posible el procesamiento a temperaturas más altas sin que se llegara a un curado antes de tiempo de la combinación y, de esta manera, sería posible un curado completo y uniforme.

55 WO-A 03/045801 describe un contenedor plástico que, entre otras, también contiene una resina epóxica que puede curarse con ayuda de agentes de curado. Entre los agentes de curado mencionados en WO-A 03/045801 también se mencionan, entre otros, aminas primarias y secundarias pero también derivados de guanidina como TMG o diciandiamina. Además, este documento describe que la proporción de equivalentes de epóxido a equivalentes

curables térmicamente debe estar en el rango de 0,9:1 hasta 2:1. Sin embargo, no se divulga el empleo de una mezcla de poliéter-aminas, de otras aminas con una funcionalidad ≥ 2 y un derivado de guanidina de la fórmula I en proporción de los componentes endurecedores a1) a a2) en el rango de 0,1 hasta 10 a 1 y un contenido de los derivados de guanidina en el rango de 5 hasta 55 % en peso respecto de la mezcla. WO-A 03/045801 no describe, además, que un tal sistema de curado conduzca a un comportamiento de curado tal que permita elevar la velocidad de curado de la resina epóxica sin elevar la viscosidad de la resina epóxica durante el procesamiento tanto que ya no sea posible un llenado exitoso de un molde.

WO-A 03/002667 describe una mezcla curable que contiene, entre otras, resinas epóxicas. Además, WO-A 03/002667 describe el empleo de agentes de curado en los que también se mencionan aminas con una funcionalidad ≥ 2 y derivados de guanidina de la fórmula I así como mezclas de estos agentes de curado. Sin embargo, WO-A 03/002667 no describe el empleo de poliéter-aminas, de otros agentes de curado con una funcionalidad ≥ 2 y derivados de guanidina de la fórmula I y sus respectivas proporciones de uno a otro. Además, WO-A 03/002667 no describe que un sistema de curado tal conduzca a un comportamiento de curado que permita elevar la velocidad de curado de la resina epóxica sin elevar la viscosidad de la resina epóxica durante el procesamiento tanto que ya no sea posible un llenado exitoso de un molde.

WO-A 02/070623 describe la preparación de un fluoro-polímero el cual tiene un adhesivo por un lado de la película. Este adhesivo debe ser un adhesivo termo-curable que contiene resinas epóxicas. Estas resinas epóxicas contienen además componentes endurecedores, en cuyo caso también se mencionan, entre otras, poliéter-aminas y derivados de guanidina de la fórmula. Sin embargo, no se divulga una mezcla de agentes de curado a partir de poliéter-aminas, de otras aminas con una funcionalidad ≥ 2 y un derivado de guanidina de la fórmula I en proporción de los componentes endurecedores a1) a a2) en el rango de 0,1 hasta 10 a 1 y un contenido de los derivados de guanidina en el rango de 5 hasta 55 % en peso respecto de la mezcla. Además, WO-A 021070623 no describe además que un sistema de curado tal conduzca a un comportamiento de curado que haga posible elevar la velocidad de curado de la resina epóxica sin elevar la viscosidad de la resina epóxica durante el procesamiento tanto que ya no sea posible un llenado exitoso de un molde.

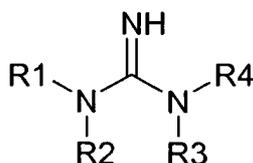
El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar una mezcla que, introducida a una combinación que contiene resinas epóxicas y la mezcla, haga posible elevar la velocidad de curado sin elevar simultáneamente el incremento de viscosidad de la combinación durante el procesamiento tanto que ya no sea posible un llenado completo del molde y opcionalmente la impregnación uniforme de material fibroso presente.

Este objetivo se logra mediante una mezcla que contiene un componente endurecedor a1), un componente endurecedor a2) y un componente endurecedor b), caracterizada porque

como componente endurecedor a1) se emplea al menos una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 2 ,

como componente endurecedor a2) se emplea al menos otra amina con una funcionalidad ≥ 2 y

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



(I)

con R1 hasta R3, R5 y R6 independientemente entre sí seleccionados del grupo de hidrógeno y un residuo orgánico con 1 hasta 20 átomos de C, y R4 seleccionado del grupo de un residuo orgánico con 1 hasta 20 átomos de C y un grupo -C(NH)NR5R6,

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

Es ventajosa la mezcla de la invención caracterizada porque

como componente endurecedor a1) se emplean

una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 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, poliéter-amina primaria, difuncional 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 molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de 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 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(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) 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 mediante 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 mediante aminación de poliTHF, la cual tiene una masa molar promedio de 250,

como componente endurecedor a2) se emplean

otra amina con una funcionalidad ≥ 2 , seleccionada del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 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'-diaminodicyclohexilmetano, 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, trimetilhexa-metilendiamina.

Es ventajosa la mezcla de la invención caracterizada porque las poliéter-aminas del componente endurecedor a1) se seleccionan 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 alifática primaria, difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria, difuncional preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220, 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 alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli-(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) 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 mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, 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.

Es ventajosa la mezcla de la invención, caracterizada porque el componente endurecedor b) se selecciona del grupo de tetrametilguanidina, o-tolilguanidina, pentametilbiguanidina.

Es ventajosa la mezcla de la invención, caracterizada porque el componente endurecedor a1) se selecciona del grupo de poliéter-amina D 230, poliéter-amina D 400, poliéter-amina T 403, poliéter-amina T 5000, el componente endurecedor a2) se selecciona del grupo de isoforondiamina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano y trietilentetraamina, y el componente endurecedor b) es tetrametilguanidina y la proporción de componente endurecedor a1) a componente endurecedor a2) se encuentra en el rango de 1,5 hasta 10 a 1.

Es ventajosa la mezcla de la invención, caracterizada porque como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina primaria, difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, como

componente endurecedor a2) se emplea isoforondiamina y como componente endurecedor b) se emplea tetrametilguanidina.

Es ventajosa la mezcla de la invención, caracterizada porque la mezcla contiene además material de refuerzo de fibras y/o materiales de carga.

- 5 Otro objeto de la presente invención es un método para preparar la mezcla de la invención, caracterizado porque los componentes endurecedores a1), a2) y b) se mezclan entre sí por debajo de 160°C.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la mezcla de la invención para curar resinas epóxicas.

Es ventajoso el uso de acuerdo con la invención como agentes de curado en prepregs, sistemas VARTM, embobinado, de pultrusión y Wet-lay-up.

- 10 Otro objeto de la presente invención es el uso de la mezcla de la invención con resinas epóxicas, como adhesivo.

Otro objeto de la presente invención es un adhesivo que contiene la mezcla de la invención.

Otro objeto de la presente invención es una resina epóxica curada, que puede obtenerse mediante reacción de una resina epóxica con la mezcla de la invención.

- 15 Las combinaciones (*blends*) de acuerdo con la invención contienen al menos una y/o varias resinas epóxicas y una mezcla de un componente endurecedor a) y un componente endurecedor b). Las resinas epóxicas a usarse y/o mezclas de resinas epóxicas contienen en tal caso preferiblemente resinas epóxicas seleccionadas del grupo de bisglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA), bisglicidiléter de bisfenol-F, bisglicidiléter de bisfenol-S (DGEBS), tetraglicidilmetilendianilina (TGMDA), novolacas epóxicas (los productos de reacción de epiclorhidrina y resinas fenólicas (Novolak)) y resinas epóxicas cicloalifáticas tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato y hexahidroftalato de diglicidilo. Además, las resinas epóxicas también pueden contener además otros diluyentes reactivos. Estos se seleccionan del grupo de 1,4-butandiolbisglicidiléter, 1,6-hexandiolbisglicidiléter, neodecanoato de glicidilo, versatato de glicidilo, 2-etilhexilglicidiléter, C₈-C₁₀-alquilglicidiléter, C₁₂-C₁₄-alquilglicidiléter, p-ter-butilglicidiléter, butilglicidiléter, nonilfenilglicidiléter, p-ter-butilfenilglicidiléter, fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, polioxipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter (TMP), glicerintriglicidiléter y triglicidilparaaminofenol (TGPAP).
- 20
- 25

- De acuerdo con el estado de la técnica, para curar resinas epóxicas se emplea una cantidad casi estequiométrica (dependiendo de la resina epóxica 0,9 - 1,1 equivalentes del agente de curado / equivalente de la resina epóxica). Sin embargo, si se emplea la mezcla de la invención para curar resinas epóxicas, se prefiere que 10 hasta 60 % molar, particularmente preferible 20 hasta 40 % molar menos de la mezcla de la invención se adicione a la resina epóxica, que lo necesario para la reacción de los grupos epóxicos activos en las funciones amino de la mezcla. Particularmente se prefiere si en total 0,3 hasta 0,9 de equivalente de amina, preferible 0,4 hasta 0,7 de equivalente de amina, por equivalente de epóxido de la resina epóxica empleada, de componente endurecedor a1) y a2) se adiciona a la mezcla, para lograr un incremento del tiempo útil en recipiente y un curado, comparable hasta mejorado, de la resina epóxica frente a las mezclas pertenecientes al estado de la técnica. Para la combinación (*blend*) de la invención el contenido del componente endurecedor a) es de 0,3 hasta 0,9, preferible de 0,4 hasta 0,7 equivalente de amina, por equivalente de epóxido de la resinas epóxica empleada.
- 30
- 35

- Para preparar la combinación de la invención y para el método de la invención la mezcla con la resina epóxica se hace a temperaturas que se encuentran por debajo de la temperatura del inicio de curado del componente endurecedor a). La temperatura de inicio de curado es la temperatura a la cual en una mezcla de varios componentes endurecedores con una funcionalidad ≥ 2 , el primer componente endurecedor reacciona con la resina epóxica. Esta temperatura puede determinarse mediante un DSC según DIN 53765 como TROE.
- 40

- El componente endurecedor a) en la combinación (*blend*) 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 manera estequiométrica 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 para el experto en la materia que tienen una funcionalidad ≥ 2 . Estas se seleccionan preferiblemente 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 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 molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900,
- 45
- 50

5 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(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) 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 mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, poliéter-amina a base de pentaeritritol y
 10 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
 15 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, poliéter-amina con una masa molar promedio de 400, preparada mediante aminación de PoliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250, 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 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'-diaminodihexilmetano, 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 y trimetilhexametilendiamina.

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

30 Poliaminas en cuya cadena está contenido oxígeno, se denominan poliéter-aminas. Poliéter-aminas con una funcionalidad de ≥ 2 pueden emplearse en la combinación (*blend*) de la invención y en el método de la invención como componente endurecedor a) y en la mezcla de la invención como componente endurecedor a1). Entre otras, pueden prepararse a base de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, propileno, butileno o de pentileno, poli-THF o 1,4-butandiol y amoníaco, respectivamente, y presentan distribuciones de peso molar. Los óxidos de alquileo 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 significa diaminas a base de polietilenglicol (PEG) y EDR significa diaminas reactivas a base de PEG. Los tipos T son un triol injertado con óxido(s) de alquileo, el cual tiene un grupo amino respectivamente en los tres terminales. XTJ se utiliza para productos provistos aún para ensayo. El número después del código de letras, a excepción de los productos XTJ, en la denominación de las poliéter-aminas, refleja la masa molar promedio de la poliéter-amina. Las poliéter-aminas empleadas en la mezcla de la invención, en la combinación (*blend*) de la invención y en el método de la invención tienen una funcionalidad de ≥ 2 . Ejemplos típicos de poliéter-aminas del componente endurecedor a1) se seleccionan 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 mediante reacción
 40 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 (Jeffamine) y pueden obtenerse bajo los siguientes nombres comerciales:

50 Poliéter-aminas D 230 / Jeffamine® D 230: contiene poliéter-amina a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230.

Poliéter-aminas D 400 / Jeffamine® XTJ 582: contiene poliéter-amina primaria, difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 400.

55 Poliéter-aminas D 2000 / Jeffamine® D2000 / Jeffamine® XTJ 578: contiene poliéter-amina primaria, alifática, 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.

ES 2 377 376 T3

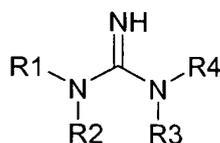
- Poliéter-aminas T 403 / Jeffamine® T 403: contiene poliéter-amina preparada mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano seguida por una aminación de los grupos OH ubicados en los extremos, con una masa molar promedio de 403.
- 5 Poliéter-aminas T 5000 / Jeffamine® T 5000: contiene 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.
- Jeffamine® ED-600 / Jeffamine® XTJ 501: contiene una poliéter-amina alifática, que está compuesta de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tiene una masa molar promedio de 600.
- 10 Jeffamine® ED-900: contiene una poliéter-amina alifática, que está compuesta de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tiene una masa molar promedio de 900.
- Jeffamine® ED-2003: contiene una poliéter-amina alifática, que está compuesta de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tiene una masa molar promedio de 2000.
- Jeffamine® HK-511: contiene una poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220.
- 15 Jeffamine® XTJ-542: contiene una poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli-(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000.
- Jeffamine® XTJ-548: contiene una poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli-(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900.
- 20 Jeffamine® XTJ-559: contiene copolímeros de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1400.
- Jeffamine® XTJ-566: contiene poliéter-triamina a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400.
- Jeffamine® XTJ-568: contiene una poliéter-amina alifática preparada mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219.
- 25 Jeffamine® XTJ- 616: contiene una poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600.
- Jeffamine® EDR-148: contiene una poliéter-amina a base de trietilenglicol, con una masa molar promedio de 148.
- Jeffamine® EDR-176: contiene una poliéter-amina primaria, difuncional preparada mediante aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176.
- 30 PoliTHF-Amin 350: contiene una poliéter-amina preparada mediante aminación de PoliTHF, con una masa molar promedio de 250.
- La poliTHF-amina obtenida de esta manera posee un peso molecular promedio de 400.
- 35 Las poliéter-aminas del componente endurecedor a1) se seleccionan preferiblemente del grupo de 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 polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1400,
- 40 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 mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, 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
- 45 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.

Muy particularmente se prefiere como poliéter-amina una poliéter-amina a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo poliéter-aminas D 230 o Jeffamine® D230.

Como componente endurecedor a2) se selecciona otras aminas con una funcionalidad ≥ 2 del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 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'-diaminodiecilhexilmetano, 4,4'-metilendianilina, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, dietilentriamina, etilendiamina, hexametildiamina, isoforondiamina, mentendiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentandiamina, norbornandiamina, octanmetilendiamina, piperazina 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, tolilendiamina, trietiltetramina, trimetilhexametildiamina.

En la mezcla de la invención, en la combinación (*blend*) de la invención así como en los métodos de la invención también pueden estar contenidos acelerantes, además. Estos 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 fenólicas del tipo novolaca, ácido salicílico, ácido p-toluenosulfónico, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undeceno-7 (DBU), S-triazina (Lupragen N 600), bis-(2-dimetilaminoetil)éter (Lupragen N 206), pentametildietilentriamina (Lupragen N 301), trimetilaminoetiletanolamina (Lupragen N 400), tetrametil-1,6-hexandiamina (Lupragen N 500), aminoetilmorfolina, aminopropilmorfolina, aminoetiletilurea, cetiminas como Epi-Kure 3502 (un producto de reacción de etilen-diamina 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), dicianidamida (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-diecilhexilmetano (Clearlink 1000), N-(hidroxietil)anilina, di-(2-metoxietil)amina

Además, de los componentes endurecedores a) o a1) y a2), en la mezcla de la invención, la combinación (*blend*) de la invención y en el método de la invención está contenido además un componente endurecedor b) de la fórmula I.



(I)

Los residuos R1 a R3, R5 y R6 de la fórmula I en el componente endurecedor b) de la mezcla de la invención, de la combinación (*blend*) 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 se entienden todos los residuos de hidrocarburos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos que no tienen heteroátomos. El residuo orgánico particularmente tiene, de manera preferida, 1 a 10 átomos de C. Entre los residuos orgánicos que son insaturados y cíclicos pueden mencionarse los grupos aromáticos. Residuos de hidrocarburos aromáticos preferidos se seleccionan del grupo de fenilo, bencilo, xileno, o-tolilo, un grupo fenilo y un grupo bencilo, sustituidos por uno o varios grupos alquilo de C₂ a C₄. Residuos de hidrocarburo aromático particularmente preferidos son los grupos fenilo. Los residuos de hidrocarburo alifático se seleccionan del grupo de los residuos de hidrocarburos cíclicos y acíclicos. Se prefieren los residuos de hidrocarburos acíclicos, alifáticos. En tal caso, como residuos de hidrocarburos pueden emplearse preferiblemente aquellos con átomos de C₁ a C₁₀, particularmente preferible átomos de C₁ a C₄. Muy particularmente se prefieren los residuos para R1 hasta R3, R5 y R6 seleccionados del grupo de residuos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y o-tolilo. Principalmente, muy particularmente se prefieren para los residuos R1 a R3, R5 y R6 los residuos de hidrocarburos alifáticos seleccionados del grupo de grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, o sec-butilo. Principalmente, muy particularmente se prefieren grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

R4 se selecciona, tanto para la mezcla de la invención, para la combinación (*blend*) de la invención, como también para el método de la invención, independientemente de R1 a R3, R5 y R6, del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C y un grupo C(NH)NR₅R₆-. Particularmente preferible, R4 se selecciona del grupo de residuo de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y o-tolilo. Principalmente, muy particularmente se prefieren residuos de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y o-tolilo.

En una forma particularmente preferida de realización R1 a R4 son hidrocarburos orgánicos, alifáticos se seleccionan independientemente entre sí 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 preferible, el compuesto de la fórmula I es tetrametilguanidina.

El contenido del compuesto de la fórmula I en la combinación (*blend*) 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 la resina epóxica.

5 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, y también combinaciones (*blends*), preferidas de acuerdo con 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-docecandiamina, poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 2000, como por ejemplo Jeffamine® D-2000, Jeffamine® 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 Jeffamine® D-230 y poliéter-aminas D 230, poliéter-amina primaria, difuncional a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffamine® D-400, Jeffamine® 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 Jeffamine® D-4000, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2003, como por ejemplo Jeffamine® ED-2003, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, como por ejemplo Jeffamine® ED-900, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2000 como por ejemplo Jeffamine® ED-2003, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600, como por ejemplo Jeffamine® ED-600 y la Jeffamine® XTJ 501, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220, como por ejemplo Jeffamine® 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 una masa molar promedio de 403, como por ejemplo Jeffamine® T-403 y poliéter-aminas T 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, como por ejemplo Jeffamine® T-5000 y poliéter-aminas T 5000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-542, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-548, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1400, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-559, poliéter-triamina alifática a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-566, poliéter-amina alifática preparada mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-568, poliéter-amina a base de pentaeritritol y óxido de propileno, con una masa molar promedio de 600, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-616, poliéter-amina a base de trietilenglicol, con una masa molar promedio de 148, como por ejemplo Jeffamine® EDR 148, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 176, como por ejemplo Jeffamine® EDR 176 y una poliéter-amina con una masa molar promedio de 400 preparada mediante aminación de poliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250, como por ejemplo poliTHF Amin 350.

Mezclas, y también combinaciones (*blends*) particularmente preferidas de acuerdo con la invención son, por una parte, aquellas que además de tetrametilguanidina contienen poliéter-aminas que se seleccionan del grupo de poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo Jeffamine® D-230 y poliéter-aminas D 230, poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffamine® D-400, Jeffamine® XTJ-582 y poliéter-aminas D400, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220, como por ejemplo Jeffamine® 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 una masa molar promedio de 403, como por ejemplo Jeffamine® T-403 y poliéter-aminas T 403, poliéter-amina alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, como por ejemplo Jeffamine® ED-900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetra-metilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-542, poliéter-amina a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-548, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-559, poliéter-triamina alifática a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 400, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-566, poliéter-amina alifática preparada mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, como por ejemplo Jeffamine® XTJ-568, también, 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 acuerdo con la invención es la que contiene tetrametilguanidina, poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, como por ejemplo Jeffamine® D-230 y poliéter-amina D-230 e isoforondiamina.

5 En el caso de una mezcla de acuerdo con la invención y una combinación (*blend*) preferida de acuerdo con la invención, en las además del compuesto de la fórmula I se emplean 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 acuerdo con la invención y una combinación (*blend*), principalmente, muy particularmente preferida, en las que están contenidas la tetrametilguanidina, poliéter-amina D230 / Jeffamine® D230 e isoforondiamina, la proporción de mezcla preferida de poliéter-amina D230 / Jeffamine® 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.

15 La mezcla de la invención se hace por medio de métodos mecánicos conocidos por el experto en la materia a partir de las partes componentes individuales a temperaturas por debajo de 160°C, preferible en el rango de 5 hasta 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*, *resin transfer molding* (RTM), *vacuum assisted resin transfer molding* (VARTM), que se describen en US 3,379,591, las mezclas de acuerdo con la invención y las combinaciones (*blends*) de acuerdo con la invención también pueden emplearse para otras tecnologías para curar resinas epóxicas, que exigen tiempo suficiente de procesamiento a temperaturas de 15-45°C, combinadas con un curado rápido a temperaturas más altas. Estas tecnologías se seleccionan del grupo de bobinado, pultrusión, *hand-lay-up* y *pregreg*, tal como se describen en US 3,379,591 y US 5,470,517. En el método *hand-lay-up* se humedece un material fibroso a mano o en máquina y luego estas esterillas se colocan en un molde y, en el caso que se usen varias capas, se consolidan con rodillos o aparatos similares. El curado se efectúa con frecuencia en un saco al vacío puesto que de esta manera se consolida el material y puede ajustarse un contenido más exacto de resina epóxica.

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

Resinas epóxicas curadas preferidas son aquellas que se curan en una pieza moldeada. Estas piezas moldeadas se seleccionan del grupo de piezas moldeadas para automóviles, aviones, barcos, botes, artículos deportivos y palas para generadoras eólicas de potencia. Particularmente se prefieren piezas moldeadas para palas de rotor de generadoras eólicas de potencia.

Estas piezas moldeadas pueden construirse tanto con, como también sin, un material de refuerzo de fibras y/o a la combinación de la invención y/o a la mezcla de la invención todavía pueden adicionarse materiales de refuerzo de fibras. De esta manera, los materiales de refuerzo de fibras 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. Particularmente se prefieren esterillas uni- y multiaxiales hechas de fibras de vidrio. Las coberturas de las palas para generadoras eólicas de potencia se construyen preferiblemente con esterillas de fibra de vidrio.

La preparación de los cuerpos moldeados se efectúa preferiblemente según el método de la invención en el que se suministra un molde correspondiente, a este molde se introduce la combinación de la invención y solo después de llenarse completamente el molde se cura. En el método de la invención la combinación de la invención que puede contener la mezcla de la invención puede introducirse mediante la tecnología de infusión al molde correspondiente. En este caso a la pieza moldeada se aplica vacío. Este vacío aspira la combinación que contiene resina epóxica y la mezcla de la invención a temperaturas por debajo de la temperatura de inicio de curado hacia el molde, de modo que la viscosidad durante el proceso de llenado permanece casi sin modificar y todas las regiones de la parte moldeada se llenan por la combinación antes de que la viscosidad alcance un valor que haga esto imposible. A

continuación, el curado completo de la combinación (*blend*) se efectúa en el cuerpo moldeado. Para curar completamente pueden aplicarse otras fuentes externas de calor.

- 5 La mezcla de la invención también puede usarse en presencia de resinas epóxicas como pegamentos estructurales de componentes compósitos, unos con otros, y también con otros materiales de construcción como metales y concreto. En este caso, la mezcla de la invención o la combinación de la invención pueden combinarse con materiales fibrosos como fibras cortas de vidrio y materiales suplementarios minerales como harina de cuarzo, silicatos y creta. Frente al estado de la técnica los adhesivos estructurales combinan un largo tiempo de procesamiento con tiempos cortos de curado en las condiciones arriba mencionadas.

Ejemplos:

- 10 Como estado de la técnica se seleccionó una mezcla de poliéter-amina D230 e isoforondiamina en proporción de peso 70/30.

La combinación (*blend*), en la que se emplea la mezcla de la invención de poliéter-amina D230 e isoforondiamina y tetrametilguanidina, contiene 82 % en peso de bisglicidiléter de bisfenol-A usual en el comercio (Epilox A19-03) y 18 % en peso de bisglicidiléter de butandiol (Epilox P13-21).

- 15 Las mezclas de acuerdo con la invención para curar el sistema de resina epóxica se componen de mezclas de poliéter-amina D230 e isoforondiamina (IPDA) en proporciones constantes de peso 70/30, a las cuales se adicionan en mezcla diferentes cantidades de tetrametilguanidina (TMG). El resumen de las combinaciones se encuentra en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de las combinaciones investigadas

Ensayo No.	Peso			
Renglón/columna	Sistema de resina epóxica	Poliéter-aminas D 230	IPDA	TMG
1/1	38,71 g	7,90 g	3,39 g	0,00 g
1/2	38,26 g	7,81 g	3,35 g	0,59 g
1/3	37,77 g	7,71 g	3,30 g	1,22 g
1/4	37,23 g	7,60 g	3,26 g	1,92 g
1/5	36,65 g	7,48 g	3,20 g	2,67 g
1/6	35,30 g	7,20 g	3,09 g	4,41 g
2/2	39,18 g	7,20 g	3,08 g	0,54 g
2/3	38,71 g	7,11 g	3,05 g	1,13 g
2/4	38,21 g	7,02 g	3,01 g	1,77 g
2/5	37,65 g	6,91 g	2,96 g	2,47 g
2/6	36,37 g	6,68 g	2,86 g	4,09 g
3/2	40,15 g	6,55 g	2,81 g	0,49 g
3/3	39,71 g	6,48 g	2,78 g	1,03 g
3/4	39,24 g	6,41 g	2,75 g	1,61 g

ES 2 377 376 T3

(continuación)

Ensayo No.	Peso			
Renglón/columna	Sistema de resina epóxica	Poliéter-aminas D 230	IPDA	TMG
3/5	38,71 g	6,32 g	2,71 g	2,26 g
3/6	37,50 g	6,12 g	2,62 g	3,75 g
4/2	41,16 g	5,88 g	2,52 g	0,44 g
4/3	40,76 g	5,82 g	2,50 g	0,92 g
4/4	40,32 g	5,76 g	2,47 g	1,45 g
4/5	39,84 g	5,69 g	2,44 g	2,03 g
4/6	38,71 g	5,53 g	2,37 g	3,39 g
5/2	42,23 g	5,17 g	2,22 g	0,39 g
5/3	41,86 g	5,13 g	2,20 g	0,81 g
5/4	41,47 g	5,08 g	2,18 g	1,28 g
5/5	41,03 g	5,02 g	2,15 g	1,79 g
5/6	40,00 g	4,90 g	2,10 g	3,00 g
6/2	43,35 g	4,42 g	1,90 g	0,33 g
6/3	43,03 g	4,39 g	1,88 g	0,70 g
6/4	42,68 g	4,35 g	1,87 g	1,10 g
6/5	42,29 g	4,32 g	1,85 g	1,54 g
6/6	41,38 g	4,22 g	1,81 g	2,59 g
7/2	44,53 g	3,64 g	1,56 g	0,27 g
7/3	44,26 g	3,61 g	1,55 g	0,57 g
7/4	43,97 g	3,59 g	1,54 g	0,90g
7/5	43,64 g	3,56 g	1,53 g	1,27 g
7/6	42,86 g	3,50 g	1,50 g	2,14 g
8/2	45,79 g	2,80 g	1,20 g	0,21 g
8/3	45,57 g	2,79 g	1,20 g	0,44 g
8/4	45,34 g	2,78 g	1,19 g	0,70 g

ES 2 377 376 T3

(continuación)

Ensayo No.	Peso			
Renglón/columna	Sistema de resina epóxica	Poliéter-aminas D 230	IPDA	TMG
8/5	45,07 g	2,76 g	1,18 g	0,99 g
8/6	44,45 g	2,72 g	1,17 g	1,67 g
9/2	47,11 g	1,92 g	0,82 g	0,14 g
9/3	46,96 g	1,92 g	0,82 g	0,30 g
9/4	46,79 g	1,91 g	0,82 g	0,48 g
9/5	46,60 g	1,90 g	0,82 g	0,68 g
9/6	46,16 g	1,88 g	0,81 g	1,15 g
10/2	48,51 g	0,99 g	0,42 g	0,07 g
10/3	48,43 g	0,99 g	0,42 g	0,16 g
10/4	48,34 g	0,99 g	0,42 g	0,25 g
10/5	48,24 g	0,98 g	0,42 g	0,35 g
10/6	48,00 g	0,98 g	0,42 g	0,60 g

5 En la siguiente tabla se representan los resultados de la determinación del tiempo útil en recipiente según el método B a 60°C.

Tabla 2

Determinación de tiempo útil en recipiente según el método B a 60 °C								
		Partes en peso de TMG en la mezcla						Renglón
		0	5	10	15	20	30	
Porcentaje de curado con aminas	100	75 min	80 min	85	100	120	125	1
	90		90 min	90	100	115	130	2
	80		110	110	145	135	130	3
	70		150	135	140	140	155	4
	60		170	160	140	140	135	5
	50		195	185	165	160	155	6
	40		270	220	190	175	160	7
	30		----	285	220	200	180	8

Determinación de tiempo útil en recipiente según el método B a 60 °C							
	Partes en peso de TMG en la mezcla						Renglón
	0	5	10	15	20	30	
20		----	----	290	270	250	9
10		----	----	----	----	330	10
Renglón	1	2	3	4	5	6	

Para el estado de la técnica se definió un tiempo útil (ToB) de 75 min.

Los ensayos muestran (renglón 1), que la adición de TMG conduce a una mezcla de poliéter-aminas D230 e IPDA y el uso de esta mezcla de la invención para curar los poliepóxidos conduce a un incremento del tiempo útil. La fracción de 30 % en peso de TMG en la mezcla de la invención puede incrementar el tiempo útil en cerca de 66%. Además, los ensayos muestran (columna 3), que una reducción de la fracción de la poliéter-amina D230 y de la IPDA (porcentaje de curado con aminas) arroja un incremento más ostensible del tiempo útil que en el caso de la adición de TMG a una mezcla estequiométrica de poliéter-amina D230 e IPDA. De esta manera, para la combinación 30% de poliéter-amina D230 e IPDA (curado con aminas) y 10 % en peso de TMG en la mezcla de la invención se logra un incremento del tiempo útil de 380%.

Adicionalmente, los ensayos muestran que la velocidad de curado entre ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo es comparable o mejor. Este efecto puede detectarse determinando el tiempo de vitrificación para algunos sistemas seleccionados (1/1:2/4; 3/2; 4/2; 5/3; 6/3; 6/4; 7/4; 8/4; 9/6) (figura 3). El tiempo de vitrificación se definió por medio de MDSC como la semi-altura de la transición escalonada de la capacidad térmica específica. Este método se describe en el artículo: "Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques." (Polymer, 41 (2000) 5949 y siguientes). La mezcla de la invención reduce el tiempo de vitrificación de > 6 horas a un tiempo ≤ 3 horas para una temperatura de curado de 70°C en comparación con el estado de la técnica.

Puesto que la composición de la mezcla produce efecto no solo en la reactividad, sino también en otros parámetros tales como la temperatura de transición vítrea y parámetros mecánicos, se realizaron estudios correspondientes para los sistemas mencionados en la tabla 1.

La temperatura de transición vítrea se representa (figura 1) como función de la composición. En el eje X se representa la fracción de la suma de poliéter-amina D230 e IPDA (curado con aminas) (corresponde a los renglones) y en el eje Y está representada la fracción en peso del TMG (componente endurecedor b)) (corresponde a las columnas). El color cambia dependiendo de la temperatura de transición vítrea alcanzada. Blanco significa temperatura de transición vítrea alta y negro significa baja.

Se representa la resistencia a la flexión (figura 2) como función de la composición. Sobre el eje X se representa la fracción de la suma de poliéter-amina D230 e IPDA (curado con aminas) (corresponde a los renglones) y sobre el eje Y se representa la fracción total de TMG (componente endurecedor b)) (corresponde a columnas). El color cambia dependiendo de la resistencia a la flexión alcanzada. Blanco significa resistencia a la flexión alta y negro significa resistencia a la flexión baja.

Al considerar todos estos resultados, resulta que la mezcla de la invención representa una combinación óptima de todos los parámetros: procesamiento, duración de curado y propiedades mecánicas o térmicas.

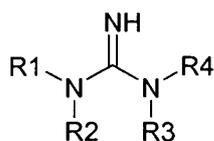
REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene un componente endurecedor a1), un componente endurecedor a2) y un componente endurecedor b), caracterizada porque

como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 2 ,

5 como componente endurecedor a2) se emplea otra amina con una funcionalidad ≥ 2 y

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



(I)

10 con R1 a R3, R5 y R6, independientemente entre sí, seleccionados del grupo de hidrógeno; y un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C; y R4 se selecciona del grupo de un residuo orgánico con 1 a 20 átomos de C y de un grupo C(NH)NR5R6;

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

2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque

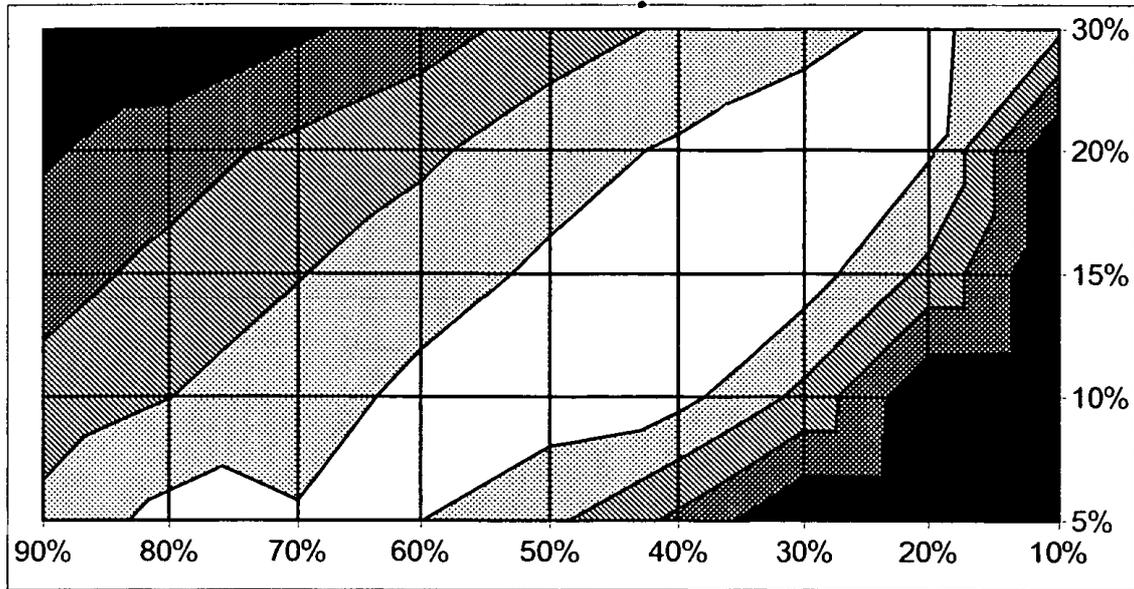
15 Como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina con una funcionalidad ≥ 2 seleccionada del grupo de 3,6-dioxa-1,8-octandiamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina, 4,7-dioxa-1,10-decandiamina, 4,9-dioxa-1,12-docecandiamina, poliéter-amina a base de trietilenglicol, con una masa molar promedio de 148, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada 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 molar promedio de 4000, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 2003, poliéter-amina alifática a base de 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 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(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) 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 mediante 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 mediante aminación de poliTHF, que tiene una masa molar promedio de 250,

40 como componente endurecedor a2) se emplea otra amina con una funcionalidad ≥ 2 seleccionada del grupo de 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 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, tolilendiamina, trietilentetramina, trimetilhexametilendiamina.

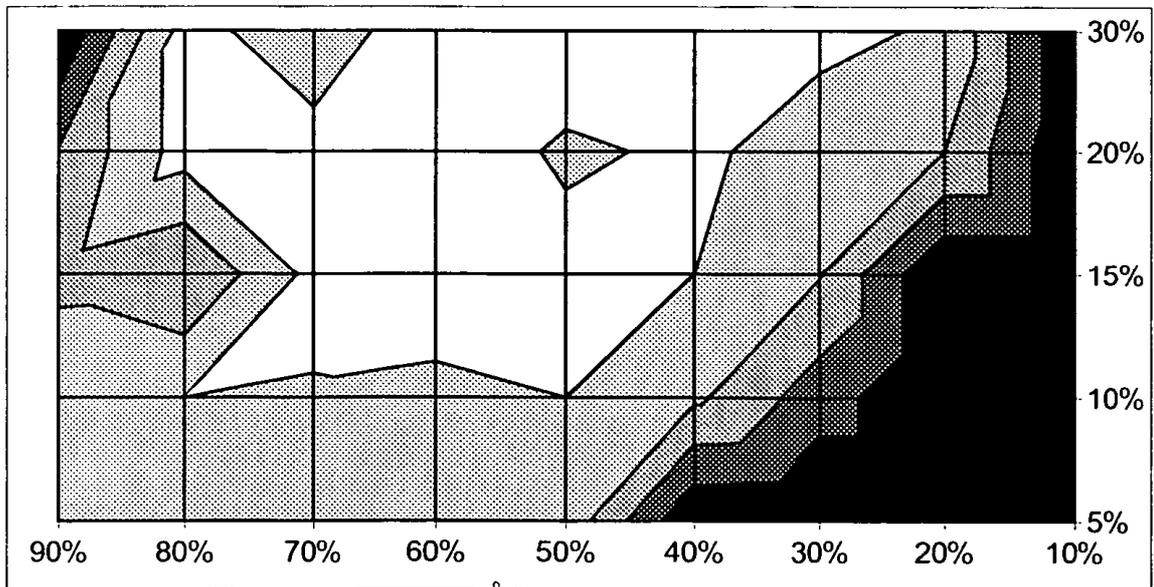
3. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque las poliéter-aminas del componente endurecedor a1) se seleccionan del grupo de poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con

- una masa molar promedio de 230, poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 400, poliéter-amina alifática primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 2000, poliéter-amina primaria, difuncional, preparada mediante aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 220, 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 alifática a base de polietilenglicol injertado con óxido de propileno, con una masa molar promedio de 900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1000, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli-(tetrametilen-éter-glicol) y polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 1900, poliéter-amina alifática a base de un copolímero de poli(tetrametilen-éter-glicol) 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 mediante aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno, con una masa molar promedio de 219, 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.
- 5
- 10
- 15
4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el componente endurecedor b) se selecciona del grupo de tetrametilguanidina, o-tolilbiguanidina y pentametilbiguanidina.
5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el componente endurecedor a1) se selecciona del grupo de poliéter-amina D 230, poliéter-amina D 400, poliéter-amina T 403 y poliéter-amina T 5000, el componente endurecedor a2) se selecciona del grupo de isoforondiamina, aminoetilpiperazina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y trietilentetraamina y el componente endurecedor b) es tetrametilguanidina y la proporción de componente endurecedor a1) a componente endurecedor a2) se encuentra en el rango de 1,5 hasta 10 a 1.
- 20
6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque como componente endurecedor a1) se emplea una poliéter-amina primaria, difuncional, a base de polipropilenglicol, con una masa molar promedio de 230, como componente endurecedor a2) se emplea isoforondiamina y como componente endurecedor b) se emplea tetrametilguanidina.
- 25
7. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la mezcla contiene además material de refuerzo de fibras y/o materiales de carga.
- 30
8. Método para preparar la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los componentes endurecedores a1), a2) y b) se mezcla entre sí por debajo de 160°C.
9. Uso de la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 para curar resinas epóxicas.
10. Uso según la reivindicación 9 como agente de curado en *prepregs*, sistemas VARTM, bobinado, pultrusión y *wet lay-up*.
- 35
11. Uso de la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 con resinas epóxicas como adhesivo estructural.
12. Adhesivo estructural que contiene la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7.
13. Resina epóxica curada que puede obtenerse mediante reacción de una resina epóxica con la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7.

Temperatura de transición vítrea (figura 1):



Resistencia a la flexión (figura 2):



Tiempo de vitrificación (figura 3):

