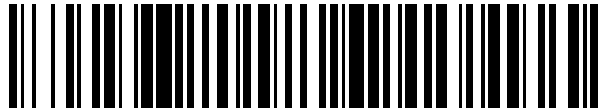


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 323**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/40**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2004 E 04735210 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 1629025**

54 Título: **Utilización de derivados de urea como agentes aceleradores para resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

**30.05.2003 DE 10324486**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.12.2014**

73 Titular/es:

**ALZCHEM AG (100.0%)  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32  
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**ANTELMANN, BJÖRN;  
HUBER, SYLVIA y  
GÜTHNER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 524 323 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

Utilización de derivados de urea como agentes aceleradores para resinas epoxídicas

5 La utilización de resinas epoxídicas está muy ampliamente propagada a causa de sus sobresalientes propiedades, tales como por ejemplo la alta tenacidad frente a los golpes y la alta resistencia a la abrasión y la buena estabilidad frente a los productos químicos, y encuentra utilización en muchos sectores. Las resinas epoxídicas muestran una capacidad de adherencia y una capacidad de aislamiento eléctrico sobresalientes. Ellas sirven, p.ej. como una matriz para materiales compuestos con fibras, p.ej. en el caso de la construcción de instalaciones de energía eólica, y como componentes estructurales en el sector de la aeronáutica. En el sector electrónico ellas pasan a emplearse como estratificados eléctricos en paneles de circuitos impresos. Además de esto, ellas están ampliamente propagadas en el empleo como pegamentos en estructuras, como barnices para moldeo por colada y como resinas para barnices en polvo.

15 El endurecimiento de las resinas epoxídicas discurre de acuerdo con diferentes mecanismos. Junto al endurecimiento con fenoles o anhídridos, muy frecuentemente se describe el endurecimiento con aminas para efectuar la reticulación de los grupos de epóxido. En este caso, se añade la cantidad estequiométrica de átomos de hidrógeno, tal como la pueden suministrar p.ej. unas aminas bifuncionales. Otro mecanismo adicional describe la reacción de un agente iniciador o acelerador con grupos de epóxido, formándose un producto intermedio altamente reactivo, que puede reaccionar con otros grupos de epóxido, sin que sean necesarios otros agentes de reticulación. Los agentes iniciadores pueden disminuir también la energía de activación de la reacción de moléculas de agentes de reticulación o de endurecimiento, de manera tal que disminuyen considerablemente las temperaturas de endurecimiento. Unos compuestos, que tienen estas propiedades, son por lo general unas aminas terciarias, unos imidazoles o también unas ureas sustituidas, que pueden disminuir por ejemplo la temperatura de endurecimiento de la diciandiamida.

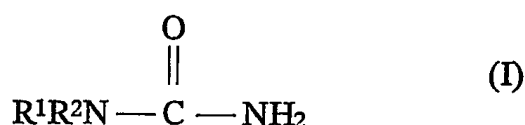
25 Usualmente, los componentes individuales de unas formulaciones de resinas epoxídicas se mezclan conjuntamente tan solo inmediatamente antes del endurecimiento y del calentamiento, con el fin de impedir una reacción prematura. En este caso, se añaden conjuntamente la resina y, por separado de ella, una mezcla de agentes endurecedores y agentes aceleradores, y a continuación se llevan a reaccionar mediante un calentamiento. Una desventaja de estas mezclas de dos componentes es un período de tiempo de vida útil relativamente corto, es decir un período de tiempo relativamente corto, en el que la mezcla puede ser elaborada. Asimismo unos errores al efectuar la mezcladura pueden conducir a unos productos no homogéneos y por consiguiente a unos resultados insatisfactorios. Las mezclas de un solo componente contienen, junto a una resina y otros componentes (tales como materiales de carga, agentes de tixotropización, pigmentos, etc), un agente endurecedor latente a la temperatura ambiente, tienen un período de tiempo de vida útil manifiestamente más largo y para efectuar el endurecimiento total necesitan unas temperaturas elevadas, en particular situadas por encima de 100°C y en la mayor parte de los casos unos períodos de tiempo de endurecimiento más largos. Un ejemplo típico de un agente endurecedor latente lo constituye la diciandiamida (compárense el documento de solicitud de patente europea EP 148 365 A1 y el documento de patente de los EE.UU. US 2.637.715 B1). Con el fin de solventar estas desventajas, a tales mezclas de un solo componente se les añaden unos agentes aceleradores latentes químicamente, teniendo que aceptarse unos acortamientos de la estabilidad en almacenamiento y del período de tiempo de elaboración, con el fin de disminuir la temperatura del endurecimiento total. Tales agentes aceleradores latentes son por ejemplo en particular unas uronas tales como p.ej. la 3-(3,4-dicloro-fenil)-1,1-dimetil-urea (diurona) (compárense los documentos de patentes británicas GB 1.153.639 A1, GB 1.293.142 A1 y los documentos US 3.386.956 B1 y US 6.231.959 B1). En el caso de estos compuestos se trata usualmente de unas 1,1-dialquil-3-aril-ureas, pudiendo el radical aromático estar sustituido o sin sustituir o sino hidrogenado. En el caso de unas temperaturas elevadas, estos compuestos ponen en libertad a la dimetilamina y a un aril-isocianato, que aceleran sinérgicamente la reacción de endurecimiento con la diciandiamida. De esta manera se puede efectuar el endurecimiento total a unas temperaturas manifiestamente más bajas. La temperatura, a la que se inicia esta disociación de la urona y por consiguiente comienza la reacción de reticulación, depende del tipo de los sustituyentes. Al mismo tiempo se encuentra que, cuanto más baja sea la temperatura a la que comienza el endurecimiento, tanto más pequeña es también la estabilidad de una tal mezcla a unas temperaturas situadas por debajo de la temperatura de endurecimiento.

55 Las uronas sustituidas con arilo, que se han empleado hasta ahora, tienen solamente una limitada estabilidad en la mezcla, es decir que sigue existiendo la necesidad de unos nuevos agentes aceleradores, que tengan la aptitud de una más larga estabilidad en almacenamiento y en la elaboración, en combinación con una alta reactividad. Adicionalmente las propiedades mecánicas del material sintético endurecido no se deben empeorar esencialmente mediante la adición del agente acelerador.

Muchos de los compuestos, que se emplean como agentes aceleradores latentes, muestran una solubilidad insuficiente en los disolventes habituales, con lo que se disminuye manifiestamente el espectro de usos, en particular en los sectores en los que se necesita una reacción uniforme. Algunos de los agentes aceleradores del tipo de uronas están sustituidos con halógenos, lo cual además restringe su uso en el sector electrónico.

El presente invento se basó por lo tanto en la misión de poner a disposición unos agentes aceleradores latentes para sistemas de resinas epoxídicas, que no tengan las desventajas mencionadas del estado de la técnica. Como agentes aceleradores latentes se entienden unas sustancias aditivas para una mezcla de una resina y un agente endurecedor, que en lo posible no disminuyen el período de tiempo de vida útil, es decir el período de tiempo en el que la mezcla es elaborable, y al mismo tiempo aceleran la reactividad, es decir la reticulación a una temperatura elevada. Por consiguiente, se desean unos compuestos que hagan posible una duración de la elaboración lo más larga que sea posible. Los agentes aceleradores conformes al invento para sistemas de resinas epoxídicas deben de poseer, como consecuencia de ello, una alta reactividad y una muy buena estabilidad en almacenamiento a la temperatura ambiente o respectivamente a unas temperaturas situadas por debajo de las temperaturas de endurecimiento, y además de ello deben estar en lo posible exentos de halógenos o respectivamente deben de ser toxicológicamente inocuos.

El problema planteado por esta misión se resolvió conforme al invento mediante el recurso de que como agentes aceleradores se emplean unos derivados de urea sustituidos asimétricamente de la fórmula general (I)



significando  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , en cada caso independientemente, un radical hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 1 hasta 4 átomos de C.

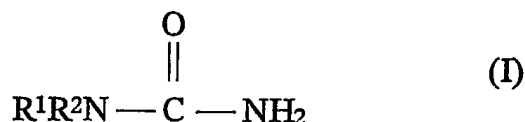
$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo y butilo. Unos ejemplos de tales derivados de urea son, por ejemplo, N,N-dietil-urea, N,N-dipropil-urea, N,N-etil-metil-urea, y N,N-dimetil-urea. Un preferido derivado de urea es la N,N-dimetil-urea.

Se ha mostrado de un modo sorprendente que los agentes aceleradores que se proponen conforme al invento no solamente tienen una reactividad y una estabilidad en almacenamiento muy buenas sino que también no ejercen ninguna influencia negativa sobre las propiedades mecánicas del material endurecido.

El empleo de la dimetil-urea como agente acelerador en combinación con la diciandiamida se recomienda ciertamente según el documento de publicación de solicitud de patente japonesa JP-OS 79-26000 para unos sistemas de resinas epoxídicas que están modificados con uretanos, pero las estabilidades en almacenamiento en estas formulaciones son solamente comparables con las que se consiguen con la (1,1'-metilen-di-p-fenilen) bis (3,3-dimetil-urea) (= MDI-urona). Sorprendentemente, con los derivados de urea sustituidos asimétricamente se pudieron conseguir, en los sistemas de resinas epoxídicas que se reivindican conforme al invento, unas estabilidades en almacenamiento esencialmente mejores que las que son posibles con la MDI-urona.

Tampoco en el documento JP-OS 81-133856, en el que se describe la combinación de la N,N-metil-urea con unas novolacas fenólicas como agentes endurecedores para sistemas de resinas epoxídicas en el sector de los sistemas de semiconductores, se encuentra ninguna mención a la influencia de la N,N-dimetil-urea sobre la estabilidad en almacenamiento de las correspondientes formulaciones de resinas epoxídicas.

Conforme al invento, en combinación con la diciandiamida como agente endurecedor latente se emplean como agentes aceleradores unos derivados de urea sustituidos asimétricamente de la fórmula general (I),



significando  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , en cada caso de manera independiente un radical hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, con 1 hasta 4 átomos de C. En este caso entran en cuestión unos radicales metilo, etilo, propilo y butilo, que pueden ser lineales o eventualmente también ramificados. Unos ejemplos de unos derivados de urea conformes al invento son N,N-dimetil-urea, N,N-dietil-urea, N,N-dipropil-urea así como N,N-etil-metil-urea. Se utiliza de manera preferente el derivado de urea N,N-dimetil-urea.

Ha de considerarse como esencial para el invento que la combinación, que se propone conforme al invento, de unos derivados de urea sustituidos asimétricamente y de la diciandiamida, se emplee para los siguientes sistemas de resinas epoxídicas: Unas resinas epoxídicas que están constituidas sobre la base de bisfenoles de los tipos A o F eventualmente halogenados así como sobre la base de resorcinol o tetrakis-fenilol-etano.

- 5 Unas resinas epoxídicas constituidas sobre la base de los bisfenoles A y F se emplean predominantemente en los sectores de los materiales compuestos con fibras, de los pegamentos al igual que, con un más alto peso molecular, como resinas sólidas en barnices en polvo.

10 En el sector de los estratificados eléctricos se espera de la resina epoxídica endurecida una ininflamabilidad especial y una alta estabilidad térmica. Para esto se emplean predominantemente unos sistemas halogenados de bisfenol A, p.ej. unos derivados de tetrabromo-bisfenol A o sus variantes sustituidas con trifluorometilo.

Unos materiales compuestos (conocidos en inglés como composites) especialmente ininflamables se producen por ejemplo con unas resinas epoxídicas constituidas sobre la base de resorcinol y tetrakis-fenilol-etano.

15 Las relaciones cuantitativas de la diciandiamida y del derivado de urea a la correspondiente resina epoxídica pueden variar dentro de amplios límites. Se ha manifestado sin embargo como especialmente ventajoso emplear la diciandiamida en una proporción de aproximadamente 1 a 15% en peso, de manera preferida de aproximadamente 2 a 12% en peso y de manera especialmente preferida de aproximadamente 2 a 8% en peso, referida a la resina epoxídica. El derivado de urea se emplea en una proporción de aproximadamente 0,5 a 15% en peso, de manera preferida de aproximadamente 1 a 12% en peso, referida a la resina epoxídica. Una proporción especialmente preferida es la de aproximadamente 1 a 10% en peso, referida a la resina epoxídica.

20 De acuerdo con una forma de realización preferida, el derivado de urea y la diciandiamida pasan a emplearse en una forma lo más finamente dividida que sea posible, teniendo los componentes un preferido tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,5 a 100 µm, en particular de aproximadamente 10 a 50 µm, de manera aproximadamente 2 a 10 µm. La reacción de endurecimiento de los agentes aceleradores y endurecedores que se proponen conforme al invento, con las respectivas resinas epoxídicas, se puede llevar a cabo de acuerdo con los métodos usuales, llevándose a cabo el endurecimiento a unas temperaturas comprendidas entre aproximadamente 25 70 y 220°C, en particular entre aproximadamente 80 y 160°C.

30 La combinación de un derivado de urea como agente acelerador y de la diciandiamida como agente endurecedor latente, que se reivindica conforme al invento, es apropiada p.ej. de manera sobresaliente para el endurecimiento en caliente de resinas epoxídicas en el sector de los materiales compuestos con fibras (composite materials), revestimientos con barnices en polvo, estratificados eléctricos así como pegamentos.

35 Las ventajas de la combinación de un agente acelerador y un agente endurecedor conforme al invento son la excelente reactividad y la muy buena estabilidad del almacenamiento. De manera sorprendente, también las propiedades mecánicas de las resinas correspondientemente endurecidas son asimismo sobresalientes y comparables con las de los agentes endurecedores bloqueados UR 200 (diurona) y UR 300 (fenurona), que ya se han empleado.

A causa de estas muy buenas propiedades técnicas de aplicaciones y de una pequeña toxicidad, los sistemas de agentes endurecedores y agentes aceleradores que se proponen conforme al invento son sobresalientemente apropiados para el empleo a escala técnica.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento con mayor detalle.

#### 40 **Ejemplos**

Los siguientes productos y materiales se emplearon en los Ejemplos:

##### Resinas epoxídicas:

Epikote 828 (de la entidad Resolution): resina de bisfenol-A, EEW 185

DER 664 UE (de la entidad Dow): resina sólida EEW 910 (resina)

45

Agentes endurecedores:

Dyhard 100 S (de la entidad Degussa): diciandiamida reducida a tamaño de micrómetros  
Tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (Dyh 100 S)

Agentes aceleradores:

5 Dyhard UR 200 (de la entidad Degussa): diurona o respectivamente 3-((3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea reducida a tamaño de micrómetros, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (UR 200)

Dyhard UR 300 (de la entidad Degussa): fenurona o respectivamente 3-fenil-1,1-dimetil-urea reducida a tamaño de micrómetros, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (UR 300)

10 Dihard UR 500 (de la entidad Degussa): TDI urona o respectivamente toluil-bis-1,1-dimetil-urea reducida a tamaño de micrómetros, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (UR 500)

Dihard MIA 5 (de la entidad Degussa): aducto de metil-imidazol con una resina de bisfenol A (Epikote 828) reducido a tamaño de micrómetros, tamaño de granos 98% < 70 µm

15 N,N-dimetil-urea o respectivamente 1,1-dimetil-urea (de la entidad Merck): molida en el laboratorio, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (1,1-DMH)

N,N-dietil-urea o respectivamente 1,1-dietil-urea (de la entidad Merck): molida en el laboratorio, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm (1,1-DEH)

20 MDI-urona, (1,1'-metilen-di-p-fenilen) bis (3,3-dimetil-urea) se preparó de acuerdo con métodos conocidos a partir de la MDI (1,1'-metilen-di-p-fenilen)diisocianato y dimetilamina (p.ej. documento EP 402 020 A1, documento de patente checoslovaca CS 233 068 81) y a continuación se molió en el laboratorio, tamaño de granos 98% < 10 µm, 50% aproximadamente 2,5 µm.

Aditivos:

Lanco Wax TPS-040 (de la entidad Lubrizol), reducido a tamaño de micrómetros en el laboratorio 98% < 80 µm.

**Ejemplo 1 (conforme al invento)**

25 Se prepararon en cada caso 5 g de una formulación, que corresponde a la composición que aparece en la segunda columna de la izquierda en la Tabla 1 ("componentes"), que estaba constituida a base de una resina de bisfenol A (Epikote 828, EEW 185), del Dyhard 100 S como agente endurecedor y de los agentes aceleradores conformes al invento 1,1-dimetil-urea (1,1-DMH) o respectivamente 1,1-dietil-urea (1,1-DEH) así como, en comparación con ellas,  
30 unas formulaciones que corresponden a las composiciones de la segunda columna a la izquierda en la Tabla 2 ("componentes") y que contienen los agentes endurecedores clásicos del tipo de las uronas que no son conformes al invento Dyhard UR 200 (diurona) y UR 300 (fenurona). En cada caso se determinó el período de tiempo de gelificación a la temperatura indicada y también se determinó la reactividad mediante una DSC (calorimetría de barrido diferencial).

35 Como programa de temperaturas para la determinación de la temperatura de pico (DSC peak) se calentó desde 30 hasta 350 ° C con una velocidad de 10°C/min. El comienzo de la reacción (DSC onset) se determinó a partir de la misma medición mediante trazado de la tangente al pico de la reacción.

40 Para la determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) el material se aprovechó el material de la determinación del período de tiempo de gelificación a 120°C. La formulación se endureció totalmente por calentamiento a 200°C (programa de temperaturas de: 30 a 200°C, velocidad de calentamiento 20°C/min) y por mantenimiento de esta temperatura durante 30 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente (TA) la muestra se calentó desde 30 hasta 200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y a partir de esto se determinó la Tg.

Tabla 1:

Ensayo	Componentes (partes en peso)	DSC (Peak)	DSC (Onset)	Tiempo de gelificación a 150°C	Tiempo de gelificación a 120°C	Tg
1.1	Resina:Dyh100S: 1,1- DMH 100:6:1	163,7°C	153,2°C	3 min. 33 seg.	28 min.	140,3 °C
1.2	Resina:Dyh100S: 1,1-DMH 100:6:3	154,6°C	142,4°C	2 min. 40 seg.	13 min. 30 seg.	17,1 °C
1.3	Resina:Dyh100S: 1,1-DMH 100:6:5	150,8°C	137,2°C	2 min. 01 seg.	10 min.	120,3 °C
1.4	Resina:Dyh100S: 1,1-DEH 100:6:1	180,3°C	171,2°C	10 min. 07 seg.	56 min.	152,4 °C
1.5	Resina:Dyh100S: 1,1-DEH 100:6:3	174,5°C	165,1°C	6 min. 28 seg.	35 min.	131,8 °C
1.6	Resina:Dyh100S: 1,1-DEH 100:6:5	170,7°C	160, 5°C	5 min. 13 seg.	18 min.	118,0 °C

Tabla 2

5

**Ejemplos (que no son conformes al invento)**

Ensayo	Componentes (partes en peso)	DSC (Peak)	DSC (Onset)	Tiempo de gelificación a 150°C	Tiempo de gelificación a 120°C	Tg
1.7	Resina:Dyh100S:UR200 100:6:1	160,7°C	151,1°C	2 min. 47 seg.	12 min.	150,4 °C
1.8	Resina:Dyh100S:UR200 100:6:3	154,0°C	145,9°C	2 min. 06 seg.	18 min.	134,7 °C
1.9	Resina:Dyh100S:UR200 100:6:5	150,9°C	143,5°C	1 min. 57 seg.	7 min.	123,2 °C
1.10	Resina:Dyh100S:UR300 100:6:1	157,6°C	149,3°C	2 min. 23 seg.	12 min.	146,2 °C
1.11	Resina:Dyh100S:UR300 100:6:3	152,1°C	144,9°C	1 min. 51 seg.	7 min. 30 seg.	130,7 °C
1.12	Resina:Dyh100S:UR300 100:6:5	148,8 °C	142,0°C	1 min. 51 seg.	5 min. 30 seg.	118,4 °C

10 En la comparación entre las dos Tablas 1 y 2 se puede observar que la reactividad de la 1,1-dimetil-urea como agente acelerador es absolutamente comparable con la de los agentes aceleradores clásicos de la serie de las uronas. Esto es válido en una medida algo más pequeña para la 1,1-dietil-urea. También la temperatura de transición vítrea del material que ha sido endurecido con agentes aceleradores del tipo de las dialquil-ureas está situada en el intervalo de los valores que se pueden conseguir con los agentes aceleradores clásicos Dyhard UR 200 y UR 300. En particular en el caso de la adición de unas cantidades más altas del agente acelerador, es menos fuertemente pronunciada la tendencia a la disminución de la Tg en el caso de las sustancias conformes al invento.

**Ejemplo 2****Ensayos de latencia:**

20 A una formulación que estaba constituida a base de 100 partes en peso de una resina epoxídica de bisfenol A (Epikote 828, EEW 185) y 6,5 partes de Dyhard 100 S se le añadieron en cada caso las cantidades de agentes aceleradores latentes que se indican en las Tablas 3 y 4. Después de la duración del almacenamiento que se indica a la respectiva temperatura (40°C o respectivamente 23°C) se determinó en cada caso la viscosidad mediante un viscosímetro de Haake. Los valores de la viscosidad se representan en las columnas 3-8 de las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

Ensayo	Duración del almacenamiento a 40°C (d)	1 parte en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	3 partes en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	5 partes en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	1 parte en peso de MDI-urona (Pa*s)	3 partes en peso de MDI-urona (Pa*s)	5 partes en peso de MDI-urona (Pa*s)
2.1	0	43	45	47	51	72	89
2.2	4	40	43	50	53	57	58
2.3	8	37	43	47	63	68	76
2.4	11	38	43	49	72	88	96
2.5	15	42	41	50	102	117	130
2.6	18	46	51	53			
2.7	22	54	49	62	212	347	508
2.8	25	55	58	56	sólida	sólida	sólida
2.9	29	67	64	61			
2.10	32	63	66	60			
2.11	39	87	73	81			
2.12	43	160	102	101			
2.13	46	217	133	106			
2.14	50	545	143	116			
2.15	53	618	190	137			
2.16	57	Sólida	348	230			
2.17	60		421	298			
2.18	64		sólida	445			
2.19	67			471			

5 Tal como se puede observar claramente a partir de la Tabla 3, las formulaciones conformes al invento tienen unas propiedades considerablemente mejores en lo que referente a la latencia: mientras que en unas formulaciones con la MDI-urona a 40°C ya después de 15 días aparece una duplicación de la viscosidad, éste es el caso con la 1,1-dimetil-urea tan solo después de aproximadamente 40 días. Para la MDI-urona la elaborabilidad de la formulación está situada por debajo de 25 días, mientras que ella para las formulaciones con 1,1-dimetil-urea está situada en un valor de más del doble (por encima de 50 días).

Tabla 4:

Ensayo	Duración del almacenamiento a 40°C (d)	1 parte en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	3 partes en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	5 partes en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	1 parte en peso de MDI-urona (Pa*s)	3 partes en peso de MDI-urona (Pa*s)	5 partes en peso de MDI-urona (Pa*s)
2.20	0	43	45	47	52	73	85
2.21	6	45	48	51	83	90	96
2.22	13	52	55	59	105	125	125
2.23	20	50	57	63	148	180	182
2.24	28	66	67	86	sólida	sólida	Sólida
2.25	35	66	74	106			
2.26	41	111	119	124			
2.27	48	157	182	234			
2.28	55	186	sólida	Sólida			
2.29	62	234					

10 La elaborabilidad de las formulaciones que contienen 1,1-dimetil-urea a la temperatura ambiente es asimismo considerablemente más alta que en el caso de unas formulaciones con MDI-urona.

### Ejemplo 3

15 **Comparación de la N,N-dimetil-urea con diferentes agentes aceleradores clásicos (MDI-urona, UR 300 y UR 500):**

5 Se producen unas formulaciones que están compuestas en cada caso a base de 100 partes en peso de una resina epoxídica de bisfenol A (Epikote 828, EEW 185), 6,5 partes en peso de Dyhard 100 S y la cantidad del respectivo agente acelerador que se indica en la Tabla 5. Después de la duración del almacenamiento a 40°C que se indica en la segunda columna se determinó en cada caso la viscosidad mediante un viscosímetro de Haake. Los valores de la viscosidad se representan en las columnas 3-6 de la Tabla 5.

Tabla 5:

Ensayo	Duración del almacenamiento a 40°C (d)	3 partes en peso de 1,1-DMH (Pa*s)	3 partes en peso de MDI-urona (Pa*s)	3 partes en peso de UR 300 (Pa*s)	3 partes en peso de UR 300 (Pa*s)
3.1	0	45	72	45	51
3.2	4	43	57	52	120
3.3	8,	43	68	sólida	Sólida
3.4	11	43	88		
3.5	15	41	117		
3.6	18	51			
3.7	22	49	347		
3.8	25	58	sólida		
3.9	29	64			
3.10	32	66			
3.11	39	73			
3.12	43	102			
3.13	46	133			
3.14	50	143			
3.15	53	190			
3.16	57	348			
3.17	60	421			
3.18	64	solida			

10 En comparación con los agentes acelerador4es clásicos de la serie de las uronas se hace todavía más manifiesta la ventaja de la utilización de 1,1-dimetil-urea en mezclas de un solo componente: mientras que los productos clásicos UR 300 y UR 500 son elaborables a 40°C solamente hasta durante 1 semana, una formulación con MDI-urona puede ser elaborada por siempre durante 3 semanas. La formulación que contiene dimetil-urea es elaborable incluso durante 7 a 8 semas.

**Ejemplo 4**

**Ejemplos con un barniz en polvo:**

15 Las siguientes formulaciones A, B, C y D, que se componían de los componentes indicados en la Tabla 6 se compararon entre ellas:

Tabla 6

	A	B	C	D
DER 664UE, EEW 910	180 g	180 g	180 g	180 g
TiO2	90 g	90 g	90 g	90 g
Lanco Wax TPS-040	3 g	3 g	3 g	3 g
Diciandiamida				6 g
Dyhard 100 S	9 g	9 g	9 g	
Dyhard UR 300	-	-	4,5 g	-
Dyhard UR 500	4,5 g	-	-	-
1,1-DMH	-	4,5 g	-	
Dyhard MIA 5				1,5 g

20 Las formulaciones fueron extrudidas en cada caso a 95°C. En el caso de la producción de los correspondientes barnices en polvo se mezclaron previamente en cada caso los materiales en bruto en forma de polvo, para la mejor homogenización se extrudieron a 95°C, a continuación se molieron y luego se aplicaron sobre unas planchas de acero mediante una pistola de atomización en unos espesores de capas comprendidos entre 60 y 80 µm y se endurecieron o respectivamente se reticularon a dos diferentes temperaturas (180 y 200°C). Los resultados de los ensayos de las formulaciones de barnices en polvo



## ES 2 524 323 T3

endurecidas se representan en la Tabla 7:

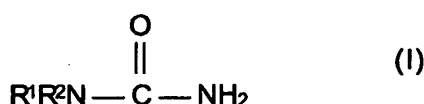
Tabla 7:

	A 180 °C	A 200 °C	B 180 °C	B 200 °C	C 180 °C	C 200 °C	D 180 °C	D 200 °C
Espesor de capa (um)	78	73	80	82	83	77	65	66
Igualación	buena	buena	buena	buena	buena	buena	piel de naranja	piel de naranja
Brillo (60 °)	73,2	72,7	61	63,2	67,1	68,1	84,6	93,4
Grado de blancura	89	85,3	90,3	89,3	90,8	89,5	85,5	80,8
Valor de amarillo	-0,52	3,7	-1,6	0,44	-1,9	-0,54	2,1	7
Errichsen mm	8,4	7,2	8,4	8,3	8,4	8,4	8,4	8,4
Flexión en mandril mm	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Impacto de bola en pulgadas	120	120	120	120	120	120	120	120

- 5 Las propiedades mecánicas de los agentes aceleradores conformes al invento en unas formulaciones de barnices en polvo son absolutamente comparables con el aducto de metili-midazol (Dyhard MIA 5) del estado de la técnica junto con una tendencia al amarilleamiento simultáneamente más pequeña y unas mejores propiedades de igualación.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de N,N-dimetil-urea como agente acelerador en combinación con diciandiamida como agente endurecedor latente para sistemas de resinas epoxídicas que están constituidas sobre la base de bisfenoles de los tipos A o F eventualmente halogenados así como sobre la base de resorcinol o tetrakis-fenilol-etano, teniendo los correspondientes sistemas de resinas epoxídicas una estabilidad en almacenamiento a 40°C de por lo menos por encima de 50 días.
- 10 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que los correspondientes sistemas de resinas epoxídicas tienen una estabilidad en almacenamiento a 40°C de por lo menos 53 días.
3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la N,N-dimetil-urea se emplea en una proporción de 0,5 a 15% en peso, referida a la resina epoxídica.
- 15 4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que la diciandiamida se emplea en una proporción de 1 a 15% en peso, referida a la resina epoxídica.
- 20 5. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que la reacción de endurecimiento de las resinas epoxídicas se lleva a cabo a unas temperaturas comprendidas entre 70 y 220°C, en particular entre 80 y 160°C.
6. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que la N,N-dimetil-urea y la diciandiamida tienen un tamaño medio de partículas de 0,5 a 100 µm.
- 25 7. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que la N,N-dimetil-urea se emplea en combinación con la diciandiamida como agente endurecedor latente para el endurecimiento en caliente de resinas epoxídicas en el sector de los materiales compuestos (composite materials), revestimientos de barnices en polvo, estratificados eléctricos así como pegamentos.
8. Utilización de unos derivados de urea sustituidos asimétricamente de la fórmula general (I)



- 30 significando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en cada caso independientemente un radical hidrocarbilo alifático lineal o ramificado con 1 hasta 4 átomos de C, empleándose los derivados de urea de la fórmula (I) para la prolongación de la estabilidad en almacenamiento de unos sistemas de resinas epoxídicas como agentes aceleradores en combinación con la diciandiamida como agente endurecedor latente para unos sistemas de resinas epoxídicas que están constituidas sobre la base de bisfenoles de los tipos A o F eventualmente halogenados así como sobre la base de resorcinol o tetrakis-fenilol-etano.
- 35