

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 524 394**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10774216 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2496642**

(54) Título: **Uso de derivados de guanidina como aceleradores del curado para resinas epoxídicas**

(30) Prioridad:

05.11.2009 DE 102009052061

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HITZLER, MARTIN;
KRIMMER, HANS-PETER;
STROBEL, SYLVIA y
BRANDL, MONIKA**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 524 394 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

Uso de derivados de guanidina como aceleradores del curado para resinas epoxídicas

- 5 La presente invención se refiere a derivados de guanidina, a su uso como aceleradores del curado en resinas epoxídicas de curado en frío, así como a un procedimiento para la producción de resinas epoxídicas de curado en frío.
- 10 El uso de resinas epoxídicas duroplásticas está muy difundido en virtud de su buena estabilidad frente a los productos químicos, sus muy buenas propiedades térmicas y dinámico-mecánicas, así como su elevada capacidad de aislamiento eléctrico. Además, muestran una buena adherencia sobre muchos sustratos. En virtud de estas propiedades, sirven preferiblemente como matriz con escasa contracción para materiales compuestos de fibras (composites) que se emplean como elementos estructurales con al mismo tiempo escaso peso. Además de ello, se encuentran resinas epoxídicas con frecuencia como componente de resinas de colada, electro-laminados, adhesivos estructurales, pinturas en polvo y lechadas (véase G. W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, 2006, 2^a edición, editorial Carl Hanser, Munich, páginas 63 - 68; y M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, páginas 31 - 37).
- 15 El curado de resinas epoxídicas discurre según diferentes mecanismos. Junto al curado con fenoles o anhídridos, se lleva a cabo a menudo el curado con aminas. Para este fin, se añade la cantidad estequiométrica de átomos de hidrógeno tal como los proporcionan, por ejemplo, aminas bifuncionales. A este respecto, se ha de remitir al Capítulo 2 "Curing Agents for Epoxy resins" en "Chemistry and Technology of Epoxi Resins" de Bryan Ellis, publicado en 1993 por la editorial Blackie Academic & Professional. En él se describe que la reticulación se lleva a cabo con frecuencia mediante aminas aromáticas, alifáticas, aralifáticas o cicloalifáticas, poliamidas, poliamidoaminas, poliéteraminas o bases de Mannich. En virtud de la elevada reactividad y, con ello, de la baja latencia, composiciones de curado de resinas epoxídicas de este tipo se realizan la mayoría de las veces de dos componentes. Esto significa que la resina (componente A) y el agente de curado (componente B) se conservan por separado y sólo poco antes del uso se mezclan en la relación correcta. En este caso, "latente" significa que está presente una mezcla de los componentes individuales bajo condiciones de almacenamiento y tiempos de almacenamiento definidos y que cura rápidamente sólo después de una activación, la mayoría de las veces térmica (H. Sanftenberg, M. Fedke *Angew. Makrom. Chem.* 1995, 225, 99-107). Para completar la reticulación y para alcanzar las cantidades finales deseadas del material durómero se somete también a composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío de este tipo, a menudo, a un tratamiento posterior térmico. Un intervalo de temperaturas típico para el tratamiento posterior térmico oscila entre 60 y 80°C.
- 20 30 35 40 45 50 55
- Por el contrario, mezclas mono-componentes y de curado en caliente están pre-confeccionadas acabadas, listas para el uso, estando excluidos errores de mezcladura de los componentes individuales durante el uso en el lugar. Premisa para ello lo forman sistemas de curado latentes que son estables (almacenables) a temperatura ambiente, pero que reaccionan solícitamente bajo calentamiento. Para formulaciones de resinas epoxídicas mono-componente de este tipo, por ejemplo diciandiamida (dici) es un agente de curado adecuado y también económico. Bajo las condiciones ambientales pueden almacenarse listas para el uso correspondientes mezclas de resina-agente de curado durante hasta seis (6) meses. Esta propiedad se fundamenta, ante todo, por la insolubilidad de dici en resinas epoxídicas a la temperatura ambiente (Bryan Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1993, editorial Blackie Academic & Professional, página 49). No obstante, sistemas de este tipo requieren, en virtud de la acusada inercia de reacción de dici, tiempos de curado largos a temperaturas elevadas (R. Lopez, 1966, documento US 3.391.113; G. Ott, 1949, documento US 2.637.715 B1; J. v. Seyerl, 1984, documento EP 0 148 365). Para reducir los tiempos de curado pueden emplearse aceleradores en combinación con el agente de curado de diciandiamida. Compuestos que presentan estas propiedades son, entre otros, uronas (Th. Güthner, B. Hammer *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 50, 1453 - 1459; Brockmann et al. *J. Adhesion & Adhesives*, 2000, 20, 333 - 340; Poisson et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 69, 2487 - 2497) o imidazoles (documento GB 1 050 679). Mientras que para sistemas de uronas se describen tiempos de latencia extraordinariamente prolongados, formulaciones de imidazol con o sin diciandiamida poseen, por lo general, un escaso tiempo de estado líquido de únicamente algunas horas (Bryan Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1993, editorial Blackie Academic & Professional, páginas 58 - 60).
- En la memoria de publicación alemana DE 19 51 600 se describen pegamentos de curado rápido a la temperatura ambiente o inferior que se componen de una combinación de resina epoxídica, una etilenpoliamina tal como, por ejemplo, dietilentriamina (DETA) N-(aminoethyl)-piperazina, diciandiamida (dici) y un compuesto de imidazol. Se da a conocer de manera detallada que tanto un imidazol como también dici son forzosamente requeridos para la

realización de acuerdo con la invención.

En la memoria de patente alemana DE 21 31 929 se describe el uso de una combinación a base de aminas y dici para la preparación de masas de resina epoxídica curables en caliente y espesadas. El problema planteado de poder habilitar masas de resina epoxídica blandas, en la medida de lo posible no pegajosas, pero estables al almacenamiento, que curan rápidamente al calor, se resuelve mediante un espesamiento previo de las masas mediante agentes de curado de aminas reactivos. La dici todavía contenida en la masa previamente espesada, que no ha reaccionado, puede luego completar la reticulación mediante la acción de calor.

Además de ello, con la solicitud de patente alemana DE 10 2006 056 311 A1 se describen formulaciones de resina epoxídica de curado en caliente que presentan una muy buena estabilidad al almacenamiento (latencia). En estas formulaciones se emplean, junto a diciandiamida como agente de curado, derivados de guanidina seleccionados como aceleradores. Las formulaciones de resina epoxídica mostradas se realizan como sistemas monocomponente.

Además de ello, con la solicitud de patente europea EP 310 545 A2 y la solicitud de patente internacional WO 92/01726 A1 se describen diferentes cianoguanidinas en calidad de agentes de curado. Estos agentes de curado presentan una buena latencia y, por consiguiente, son bien adecuados para formulaciones epoxídicas de curado en caliente que deban presentar una buena estabilidad al almacenamiento.

El documento US 3 660 316 da a conocer composiciones epoxídicas que comprenden bis-urea como agente de curado y 1-ciano-3-(alquilo inferior)-guanidina como acelerador del curado. Estas composiciones presentan una buena estabilidad al almacenamiento.

El documento US 3 397 156 describe composiciones epoxídicas que comprenden agentes de curado de diciandiamida y aceleradores del curado de acilguanidina. Estas composiciones epoxídicas pueden curar rápidamente a temperaturas elevadas en resinas duroplásticas.

El documento WO 92/01726 da a conocer cianoguanidinas sustituidas como agentes de curado para resinas epoxídicas. Estas cianoguanidinas sustituidas son solubles en diferentes disolventes y no requieren de un disolvente indeseado.

El documento WO 94/14866 describe composiciones de resina epoxídica exentas de disolvente que contienen diciandiamidas mono-sustituidas en calidad de agente de curado. Con ayuda de estas diciandiamidas mono-sustituidas se puede evitar el uso de disolventes.

El documento US 3 575 926 describe un procedimiento para el curado de poliepóxidos a temperatura ambiente, que comprende la mezcladura y reacción de un poliepóxido con una poliamina alifática en presencia de una N-(aminoalquil)piperazina, diciandiamida y un imidazol.

La presente invención tiene, por lo tanto, la misión de habilitar aceleradores adecuados para sistemas de resinas epoxídicas de curado en frío con elevada reactividad y, con ello, baja latencia. En este caso, deben habilitarse aquellos aceleradores que presenten una elevada ventaja utilidad-costes, debiendo ser estas sustancias al mismo tiempo bien dosificables. Además, se ha de habilitar un procedimiento para la producción de resinas epoxídicas de curado en frío con el empleo de estos aceleradores.

Estos problemas se resuelven, de acuerdo con la invención, mediante el empleo de derivados de guanidina conforme a la reivindicación 1.

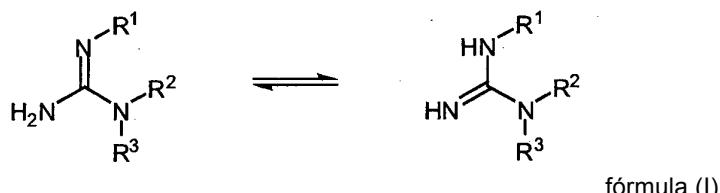
En este caso, se ha demostrado, sorprendentemente, que los derivados de guanidina conforme a la fórmula (I), por lo demás conocidos como agentes de curado con una elevada latencia y estables a lo largo de un tiempo prolongado a temperatura ambiente en masas epoxídicas, pueden emplearse como aceleradores de masas epoxídicas, en particular sistemas de resinas epoxídicas de curado en frío, que comprenden agentes de curado de aminas. Estos derivados de guanidina aceleran un curado de masas epoxídicas, en particular masas epoxídicas de curado en frío, que comprenden un agente de curado de aminas, de modo que los tiempos de curado pueden acortarse hasta la mitad con el mismo agente de curado de aminas. Además de ello, los derivados de guanidina recogidos conforme a la fórmula (I) son sólidos, de manera que con ello puede tener lugar una dosificación particularmente sencilla y manipulable con seguridad.

En el marco de la presente invención, por composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío se han de

entender en este caso aquellas composiciones que presentan un tiempo de gelificación a temperatura ambiente de a lo sumo 48 horas.

Conociendo que aminas inician, por lo general, un curado solítamente ya a la temperatura ambiente, pero los derivados de guanidina muy latentes sólo pueden ser activados mediante elevadas temperaturas, fue tanto más

5 sorprendente que precisamente los derivados de guanidina conforme a la fórmula (I) muy lento a reaccionar, aceleran adicionalmente a temperatura ambiente el curado de aminas que se inicia solítamente. De manera correspondiente a la presente invención, como aceleradores del curado para composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío se habilitan derivados de guanidina de la fórmula general (I),



10 en donde se cumple: $R^1 = -CN, -NO_2, -(C=O)-R^4,$
 $R^2 = -H, -alquilo, -bencilo, -fenilo, -arilo, -(C=O)-R^4,$
 $R^3 = -H, -alquilo,$
 $R^4 = -H, -alquilo, -NH_2, -NH-alquilo, -O-alquilo,$
15 y en donde para $R^1 = -CN$, no se cumple al mismo tiempo $R^2 = R^3 = -H.$

En este caso, se prefieren particularmente aquellos derivados conformes a la fórmula (I) para los que $R^2 = -alquilo$ o $R^3 = -alquilo$ al mismo tiempo, o independientemente uno de otro representan los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo.

20 De manera muy particularmente sorprendente se ha demostrado en este caso que derivados de guanidina de este tipo conforme a la fórmula (I) se pueden emplear como aceleradores del curado para composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío, para los que se cumple:

25 $R^1 = -NO_2$
 $R^2 = -H, -alquilo, -bencilo, -fenilo, -arilo,$
 $R^3 = -H, -alquilo.$

30 Estos derivados de nitroguanidina se distinguen por una aceleración particularmente elevada del tiempo de curado (véanse los ejemplos de la Tabla 1).

Se ha de destacar en este caso, que los radicales $R^2 = -bencilo, -fenilo$ o $-arilo$ conforme a la presente invención incluyen también derivados sustituidos de bencilo, fenilo o arilo. En particular, R^2 significa -clorobencilo, -clorofenilo o -cloroarilo.

35 A modo de ejemplo y no de forma limitativa para los derivados de guanidina de la fórmula general (I) de acuerdo con la invención se emplean como representantes preferidos 1,1-dimetil-3-cianoguanidina, 1-acetil-3-cianoguanidina, 1-(p-clorofenil)-3-cianoguanidina, nitroguanidina, 1-metil-3-nitroguanidina, 1-etil-3-nitroguanidina, 1-butil-3-nitroguanidina, 1-bencil-3-nitroguanidina, formilguanidina, acetilguanidina, carbamoilguanidina o metoxicarbonilguanidina.

40 Conforme a otro aspecto es también objeto de la presente invención, por consiguiente, el uso de derivados de guanidina conforme a la fórmula (I), como también el uso de los derivados de guanidina mencionados y preferidos como aceleradores del curado en composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío.

45 En este caso, se ha manifestado como particularmente ventajoso que estos derivados de guanidina se utilicen junto con al menos un agente de curado de aminas para resinas epoxídicas que sea activable a una temperatura de < 60°C.

50 En este caso, se ha comprobado de manera particularmente sorprendente que estos derivados de guanidina, a pesar de que presentan una elevada latencia en resinas epoxídicas, aceleran de manera particular el curado de composiciones de resinas epoxídicas de curado en frío. En particular, se acelera el curado de aquellas

composiciones de resinas epoxídicas que comprenden un agente de curado de aminas.

En este caso, puede estar previsto particularmente que se utilicen derivados de guanidina conformes a la invención junto con agentes de curado de aminas del grupo alquildiaminas, arildiaminas, alquilpoliaminas, arilpoliaminas, poliéteraminas, presentando cada uno de los agentes de curado de aminas al menos dos grupos amina libres.

Muy particularmente preferidos son en este caso agentes de curado de aminas del grupo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, meta-xilendiamina, metilendianilina, para-aminociclohexilmetano, isoforondiamina y poliéteramina.

En relación con las cantidades a emplear se ha manifestado que los derivados de guanidina de acuerdo con la invención pueden emplearse y utilizarse en una cantidad de 0,01 a 15% en peso, referido a la composición de epóxido. Además de ello, los derivados de guanidina pueden emplearse y utilizarse también en una relación de 0,01 a 15 partes, referidas a 100 partes de resina epoxídica.

En relación con las resinas epoxídicas a curar, la presente invención no está sometida a limitación alguna. Entran en consideración todos aquellos productos usuales en el comercio que habitualmente presentan más de un grupo 1,2-epóxido (oxirano) y, en este caso, pueden estar saturados o insaturados, ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Además, las resinas epoxídicas pueden presentar sustituyentes tales como halógenos, grupos fósforo e hidroxilo. Resinas epoxídicas a base de glicidilpoliéster de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), así como el derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidilpoliéster de 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) y glicidilpoliéster de novolacas, así como a base de anilina o anilinas sustituidas tales como, por ejemplo, p-aminofenol o 4,4'-diaminodifenilmetanos, pueden curarse de manera particularmente bien en presencia de aminas mediante la aplicación de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención.

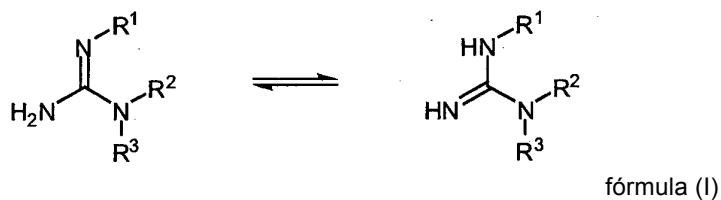
A modo de ejemplo para los agentes de curado de aminas empleados de acuerdo con la invención se mencionan, como representantes preferidos, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), meta-xilendiamina (MXDA), metilendianilina (MDA), para-aminociclohexilmetano (PACM), isoforondiamina (IPDA) y poliéteraminas (Jeffamine).

La preparación de las masas de resina epoxídica en el sentido de la invención tiene lugar según los fundamentos conocidos por el experto en la materia. Para ello, en una primera etapa, se mezclan homogéneamente resina y agente de curado de aminas. En este caso, el agente de curado de aminas representa preferiblemente el componente reticulante y, por consiguiente, se emplea en la cantidad estequiométrica requerida. La cantidad de partida depende la mayoría de las veces directamente del peso molecular del compuesto de amina elegido y, con ello, también del valor HEW (siglas inglesas de peso equivalente del hidrógeno) específico en cada caso. Éste puede deducirse de la hoja de datos del fabricante o se puede representar como cociente, dividiéndose el peso molecular de la amina por el número de las funciones NH reactivas. De manera complementaria, el valor HEW también se puede determinar con mayor precisión, por ejemplo, a través de la determinación de la temperatura de transición vítrea máxima (método de Tg-Max). Para el curado estequiométrico de 100 partes de resina epoxídica se forma el cociente a base del HEW (amina) y EEW (resina) y se multiplica por 100. El valor EEW (peso equivalente del epoxi) de la resina se obtiene a partir de la hoja de datos del fabricante.

En la segunda etapa tiene lugar la adición de los derivados de guanidina conforme a la fórmula (I) de acuerdo con la invención como aceleradores, no siendo vinculante la secuencia del preparado de mezcla a base de resina, agente de curado, acelerador y, eventualmente, otros aditivos para el efecto de la invención.

Por lo tanto, conforme a otro aspecto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una composición de resina epoxídica de curado en frío. En este procedimiento, la preparación de la composición de la resina epoxídica tiene lugar por medio de una mezcladura a fondo homogénea de los componentes habilitados o agregados, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas de procedimiento

- a. habilitar al menos una resina epoxídica con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula,
- b. añadir al menos un agente de curado de aminas para resinas epoxídicas, que es activable a una temperatura de < 60°C,
- c. agregar al menos un derivado de guanidina conforme a la fórmula (I) como acelerador del curado



en donde se cumple: $R^1 = -CN, -NO_2, -(C=O)-R^4$,
 $R^2 = -H, -alquilo, -bencilo, -fenilo, -arilo, -(C=O)-R^4$,
 $R^3 = -H, -alquilo,$
 $R^4 = -H, -alquilo, -NH_2, -NH-alquilo, -O-alquilo,$
y en donde para $R^1 = -CN$, no se cumple al mismo tiempo $R^2 = R^3 = -H$.

con la condición de que las etapas b) y c) del procedimiento tengan lugar sucesivamente o al mismo tiempo.

- 10 En este caso, a este respecto se ha demostrado de manera sorprendente que la adición simultánea o sucesiva de los componentes agente de curado de aminas y derivado de guanidina conforme a la estructura indicada, conduce a un procedimiento, cuyo resultado es una composición de resina epoxídica que endurece en frío de manera particularmente rápida. Esto es tanto más sorprendente en tanto en cuanto que los derivados de guanidina empleados conforme a la presente invención hasta ahora sólo eran conocidos como agentes de curado latentes para resinas epoxídicas de curado en frío. Por consiguiente, con el presente procedimiento se puede habilitar, con el empleo de derivados de guanidina de acuerdo con la invención, un procedimiento para la preparación de composiciones de resina epoxídica de curado en frío con tiempos de curado particularmente cortos.

Conforme a otra realización preferida del procedimiento, primero tiene lugar la adición del agente de curado de aminas y, después de ello, la adición del acelerador del curado. Con ello se puede alcanzar una mezcladura a fondo particularmente uniforme y, por consiguiente, particularmente homogénea.

Se prefieren, además, procedimientos que tengan lugar sin una incorporación adicional de calor.

- 25 Además de ello, conforme a la presente invención puede estar previsto que antes de las etapas b) o c) del procedimiento tenga lugar la adición de al menos un coadyuvante y/o aditivo, en donde el coadyuvante y/o aditivo se elige preferiblemente del grupo diluyentes reactivos, cargas, aditivos de reología, agentes tixotrópicos, aditivos dispersantes, agentes anti-apelmazamiento, colorantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad y/o aditivos ignífugos.

En este caso, se ha demostrado en particular que aquellos procedimientos en los que se emplean en la etapa c) del procedimiento 1,1-dimetil-3-cianoguanidina, 1-acetil-3-cianoguanidina, 1-(p-clorofenil)-3-cianoguanidina, nitroguanidina, 1-metil-3-nitroguanidina, 1-etil-3-nitroguanidina, 1-butil-3-nitroguanidina, 1-bencil-3-nitroguanidina, formilguanidina, acetilguanidina, carbamoilguanidina o metoxicarbonilguanidina en calidad de aceleradores del curado conduce a resinas epoxídicas que curan de manera particularmente rápida.

Como procedimientos particularmente preferidos se han de destacar, conforme a la presente invención, también aquellos procedimientos en los que como aceleradores del curado encuentran uso los derivados de guanidina arriba descritos y preferidos.

- 40 En relación con el agente de curado de aminas pueden emplearse, conforme a la presente invención, en particular aquellos agentes de curado de aminas que sean activables a una temperatura de > 10°C y < 60°C, en particular > 10°C y < 40°C. En este caso, se ha comprobado que como agentes de curado de aminas se pueden emplear particularmente aquellos agentes de curado que se eligen del grupo alquildiamina, arildiamina, alquilpoliamina, arilpoliamina, poliéteramina, presentando estos agentes de curado de aminas en cada caso al menos dos grupos amina libres. Como grupo amina libre se designan en el marco de la presente invención aquellos grupos amina que presentan dos átomos de hidrógeno (-NH₂). Muy particularmente preferidos son aquellos procedimientos en los que el agente de curado de aminas se elige del grupo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, metaxilendiamina, metilendianilina, para-amonociclohexilmetano, isoforondiamina y/o poliéteraminas.

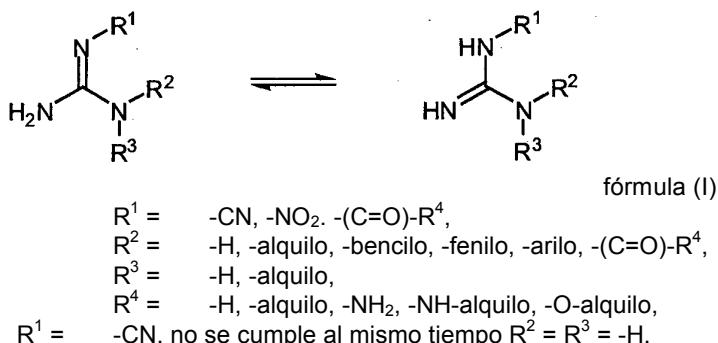
45

50 Igualmente poco limitantes son los coadyuvantes utilizados para la realización de la invención. Vías preferidas para la mezcoladura homogénea de los componentes lo representan, por ejemplo, disolviéndoles o emulsionando.

La cantidad de partida de los aceleradores del curado de acuerdo con la invención, conforme a la fórmula (I) no está sometida a limitación alguna. Preferiblemente, por cada 100 partes de resina se emplean 0,01 a 15 partes, preferiblemente 0,1 a 15 partes, de preferencia 0,1 a 10 partes, preferiblemente 0,1 a 5 partes y de manera particularmente preferida 0,5 a 1 partes. También se cubre por parte de esta invención una combinación de varios aceleradores del curado conforme a la fórmula (I).

El curado de las resinas epoxídicas con ayuda de los compuestos (I) empleados de acuerdo con la invención tiene lugar, por norma general, a temperaturas de 10 a 80°C. La elección de la temperatura de curado depende del requisito de tratamiento y del producto específico y puede variarse a través de la formulación, ante todo mediante la regulación de las cantidades de agente de curado, así como mediante la agregación de aditivos. En este caso, se ha de señalar particularmente que los sistemas de curado en frío descritos pueden tener lugar también sin incorporación de calor adicional. En este caso, las reacciones discurren de manera espontánea. Sin embargo, en el marco de la presente invención puede efectuarse una incorporación adicional de calor para completar las reacciones. En este caso, es irrelevante de qué forma se aporte la energía a las formulaciones de resina. A modo de ejemplo, esto puede suceder en forma de calor a través de una estufa o elementos calefactores, pero asimismo mediante radiadores infrarrojos o excitación por microondas o demás rayos.

Sin estar ligados a la teoría, el modo de acción acelerado de los derivados de guanidina (I) sustituidos de acuerdo con la invención sobre el curado de aminas de resinas epoxídicas puede explicarse con ayuda de la fórmula (I).



Como bases orgánicas, las aminas tienen un carácter nucleófilo acusado. En contraposición a ello, las guanidinas presentan un átomo de carbono electrófilo. Mediante el ataque de un agente de curado de aminas al átomo de carbono de guanidina tiene lugar, bajo la eliminación de amoníaco o de una amina de bajo peso molecular, la formación del correspondiente compuesto de guanidina sustituido con el agente de curado de aminas atacante. Como enseñanza esencial de esta invención se ha de sacar por consiguiente la conclusión de que mediante una reacción de sustitución de una amina de elevado peso molecular se pueden liberar a partir de guanidinas de la composición (I) aminas de bajo peso molecular o amoníaco. Amoníaco y aminas de bajo peso molecular tales como, p. ej., dimetilamina, muestran una mayor reactividad frente a grupos epóxido que los agentes de curado de aminas descritos, empleados comercialmente de manera habitual. Las guanidinas (I) portan en su estructura, por lo tanto, aminas bloqueadas de bajo peso molecular que pueden ser liberadas mediante la adición de otras aminas en una reacción en equilibrio. De nuevo, éstas pueden catalizar y, por consiguiente, acelerar el curado de la resina epoxídica en virtud de la mayor reactividad.

Mediante la adición de otros aditivos usuales en el comercio tal como son conocidos por el experto en la materia para el curado de resinas epoxídicas, puede variarse el perfil de curado de las formulaciones de acuerdo con la invención. Así, p. ej., se pueden continuar reduciendo las temperaturas de desencadenamiento en función de la cantidad añadida o bien adaptarse los tiempos de gelificación y, con ello, los tiempos de curado a las especificaciones técnicas y, por consiguiente, a las necesidades especiales de los clientes.

Aditivos para la mejora de la aptitud de tratamiento de las masas de resina epoxídica no curadas o para la adaptación de las propiedades térmico-mecánicas de los productos duroplásticos al perfil de exigencias comprenden, por ejemplo, diluyentes reactivos, cargas, aditivos de reología tales como agentes tixotrópicos o aditivos de dispersión, agentes anti-apelmazantes, colorantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad o aditivos ignífugos.

Tampoco existen limitaciones en relación con la forma física tanto de las resinas como también de los agentes de curado, co-agentes de curado y de los otros aditivos. En particular, componentes en forma de polvo pueden encontrar uso en forma micronizada o bien no micronizada. También es ventajosa la adición de disolventes en algunas aplicaciones. Ejemplos de disolventes son agua, distintos ésteres de glicoléteres, pero también cetonas tales como acetona, MEK, MIBK o disolventes tales como DMF, etc.

5 Formulaciones de resina epoxídica con los aceleradores de acuerdo con la invención se adecuan tanto para procesos de tratamiento manuales como también mecánicos y, en particular, para la producción de fibras de refuerzo impregnadas tal como se describe, entre otros, en los documentos G. W. Ehrenstein, Faserbund-Kunststoffe, 2006, 2^a edición, editorial Carl Hanser, Munich, Capítulo 5, páginas 148 y siguientes, y M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, Capítulo 5, páginas 51 y siguientes. Junto al empleo en procedimientos de pre-impregnación, la manipulación en procesos de infusión es una forma de tratamiento preferida. En este caso, son ventajosas, en general, solubilidades muy buenas de los derivados de guanidina conforme a la fórmula (I), tanto en los agentes de curado de aminas como en las resinas epoxídicas, dado que en el proceso de impregnación se requieren resinas de infusión capaces de fluir con una baja viscosidad (véase, entre otros, M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, Capítulo 5, página 65; y G. W. Ehrenstein, Faserbund-Kunststoffe, 2006, 2^a edición, editorial Carl Hanser, Munich, Capítulo 5, página 166).

10 15 20 En virtud de las favorables propiedades de aplicación de la formulación de agente de curado de acuerdo con la invención así como de su producción económica y, acompañado con ello, de una ventajosa relación de costes-aprovechamiento, esta formulación es particularmente buena para una aplicación técnica.

Los siguientes Ejemplos explican las ventajas de la presente invención.

25 Ejemplos

Para explicar la invención se emplearon en los Ejemplos los siguientes componentes de resina-agente de curado:

Resina epoxídica:			
Denominación	Símbolo	EEW	Nº CAS
Resina líquida de bisfenol A ¹⁾	Epikote 828 peso molecular medio ≤ 700	182-187	[25068-38-6]
Agente de curado de aminas:			
Denominación	Símbolo	EEW	Nº CAS
Isoforondiamina ²⁾	IPD	43	[2855-13-2]
Etilendiamina ²⁾	EDA	15	[107-15-3]
Trietilentetraamina ²⁾	TETA	25	[112-24-3]
Meta-xilendiamina ²⁾	MXDA	34	[1477-55-0]
Jeffamin JD-230 ³⁾	JD-230	60	[9046-10-0]
Aceleradores del curado de guanidina:			
Denominación	Símbolo	EEW	Nº CAS
1,1-dimetil-3-cianoguanidina ^{4,6,7,8)}	DMDCD	16	[1609-06-9]
1-acetil-3-cianoguanidina ^{4,9)}	AcDCD	21	[63071-29-4]
1-(p-clorofenil)-3-cianoguanidina ^{4,6,7,8)}	CPDCD	38	[1482-62-8]
Nitroguanidina ⁵⁾	Nigu (NQ)	27	[556-88-7]
1-metil-3-nitroguanidina ^{4,5,10,11)}	MNQ	34	[4245-76-5]
1-etil-3-nitroguanidina ^{4,12)}	ENQ	38	[39197-62-1]
1-butil-3-nitroguanidina ^{5,11)}	BuNQ	40	[5458-83-3]
Acetilguanidina ^{5,13,14)}	AcGu	17	[5699-40-1]
Carbamoilguanidina ^{4,15)} (guanilurea)	CarbamGu	14	[141-83-3]
Metoxicarbonilguanidina ^{5,16)}	MetcarbGu	24	[30884-40-3]

Procedencia de las resinas epoxídicas y agentes de curado de aminas, así como procedencia y producción de los aceleradores de curado de guanidina:

- 1) Hexion Speciality Chemicals
- 2) Sigma-Aldrich Group
- 5 3) Huntsman Corporation
- 4) Alzchem GmbH, Trostberg
- 5) Nigu Chemie, Waldkraiburg
- 6) Documento US 2.455.807 (American Cyanamid Co), 1948
- 7) Documento WO 92/01726 (Allied-Signal Inc), 1990
- 10 8) Documento US 5.534.565 (Allied-Signal Inc), 1994
- 9) Documento US 2.407.161 (American Cyanamid Co), 1946
- 10) Documento DE 19939609 (Nigu Chemie), 2001
- 11) Documento US 2.559.085 (A. F. McKay), 1951
- 12) A. F. McKay *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1968-70
- 15 13) W. Traube *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1911**, 43, 3586-90
- 14) Documento US 2.408.694 (Libby-Owens-Ford Glass Co.), 1946
- 15) Documento US 2.277.823 (American Cyanamid Co.), 1942
- 16) E. Hoffmann, C. Laub *Israel J. Chem.* **1970**, 8(4), 651-4

20 Preparación de la muestra

Para la preparación de la formulación de resina-agente de curado, los componentes se pesaron en un mortero de porcelana en las proporciones indicadas y se mezclaron a fondo homogéneamente a mano. En este caso, la adición de las sustancias constitutivas tuvo lugar de modo que se dispuso la resina epoxídica y primero se añadió el agente de curado de aminas así como, en la segunda etapa, el acelerador del curado de guanidina. Después de la adición tuvo lugar una mezcladura a fondo homogénea.

Determinación del tiempo de gelificación

30 Aproximadamente 700 - 800 mg de la muestra recientemente preparada se pesaron en un pequeño crisol de aluminio, el cual se introdujo en bloque calefactor previamente regulado a la temperatura indicada (comienzo del cronometraje). El examen sobre la gelificación tuvo lugar por medio de una varita de madera, la cual se sumergió en la resina líquida. Si al retirarla resultaba un hilo estable (no se producía ya goteo), entonces este tiempo se definió como tiempo de gelificación

35 Realización del ensayo en estado líquido

40 100 g de la muestra recién preparada se pesaron a temperatura ambiente en un recipiente con tapa de rosca de 250 ml (comienzo del cronometraje). El transcurso de la temperatura se registró mediante un termosensor que estaba sumergido de manera centrada en la muestra a través de un agujero de 4 mm en la tapa y se registró digitalmente. Al alcanzar la temperatura más alta, se anotó el tiempo transcurrido.

Realización de las mediciones DSC dinámicas

45 Para la determinación de la temperatura pico DSC (T pico DSC), la muestra se calentó con una tasa de calentamiento de 10 K/min de 30 hasta 250°C. La temperatura de inicio de DSC (T de inicio DSC) se determinó a partir de la misma medición mediante la aplicación de la tangente al pico de reacción exotérmica. Para la determinación del tiempo de reacción isotérmica se incorporó por medio de un suministrador de muestras una segunda muestra en la estufa DSC caldeada a la temperatura indicada, y se mantuvo constante a esa temperatura durante 40 min. La posición del pico de curado correspondía al instante de la exotermia máxima liberada y se definió como tiempo de reacción isotérmica.

Medición de la temperatura de transición vítrea mediante DSC (Tg final)

55 Para la determinación de la temperatura de transición vítrea máxima alcanzable (Tg final), se recurrió a la muestra previamente gelificada de la determinación del tiempo de gelificación. La muestra se curó por completo mediante calentamiento a 200°C (programa de temperatura de DSC: 30 a 200°C, tasa de calentamiento 20 K/min) y mantenimiento de la temperatura durante 30 min. Despues del enfriamiento hasta 30°C, la muestra se calentó de nuevo con una tasa de calentamiento de 10 K/min de 30 a 200°C y a partir de la curva de calentamiento se

determinó mediante la aplicación de la tangente en el punto de inflexión de la mayor variación de la capacidad calorífica (ΔC_p) de la Tg.

5 Medición de la Tg dinámica mediante DSC (Tg Din)

En contraposición a la Tg final, para la determinación de la Tg dinámica, la muestra no se sometió previamente a programa de temperatura alguno. Para la determinación de la Tg dinámica, la muestra se calentó de una vez con una tasa de calentamiento de 10 K/min de -40 a 250°C. La evaluación sucedió mediante la aplicación de la tangente en el punto de inflexión de la mayor variación de la capacidad calorífica (ΔC_p).

Definición y determinación de EEW y HEW

La definición del peso equivalente del epóxido (EEW) y del peso equivalente del H (HEW) se encuentra, entre otros, en *Faserverbund-Kunststoffe*, G. W. Ehrenstein, 2006, 2^a edición, editorial Carl Hanser, Munich, en la página 64. El EEW y el HEW se tomaron, en la medida en que estuvieran presentes, de las hojas de datos técnicas del fabricante. Si el HEW no estaba disponible, entonces éste se determinó con ayuda del método Tg-Max. Para ello, se determinó la Tg final de formulaciones de agentes de curado de resina con diferentes cantidades de agentes de curado. A partir de la composición con la Tg final más elevada se re-calcularon el HEW del agente de curado.

20 Aparatos de análisis utilizados

Tiempo de gelificación	bloque calefactor	VLM 2.0 HT
Mediciones DSC	aparato DSC	Mettler-Toledo DSC 822
Viscosidad	reómetro	Haake RehoStress 1

25 Ejemplo 1

Tiempo de gelificación del agente de curado IPD con aceleradores del curado de acuerdo con la invención

30 Las formulaciones de resina de acuerdo con la invención se prepararon y sometieron a ensayo como se describe al comienzo de manera correspondiente a las composiciones indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Tiempo de gelificación a 80°C

Ensayo (de acuerdo con la invención)	Resina epoxídica [partes]	Agente de curado de aminas [partes]	Acelerador del curado de guanidina [partes]	Tiempo de gelificación a 80°C [min:s]
1,1 (no, comparativo)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	-	13 min 15 s
1,2 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	DMDCD (1,0 partes)	10 min 00 s
1,3 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	AcDCD (1,0 partes)	8 min 00 s
1,4 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	CPDCD (1,0 partes)	6 min 30 s
1,5 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	NQ (1,0 partes)	7 min 30 s
1,6 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	MNQ (1,0 partes)	6 min 30 s
1,7 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	ENQ (1,0 partes)	6 min 00 s
1,8 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	BuNQ (1,0 partes)	9 min 00 s
1,9 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	AcGu (1,0 partes)	10 min 00 s
1,10	Epikote 828	IPD	CarbamGu	9 min 30 s

(si)	(100 partes)	(23,0 partes)	(1,0 partes)	
1,11 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	MetcarbGu (1,0 partes)	9 min 00 s

Mediante la adición de los aceleradores del curado de acuerdo con la invención (1.2 - 1,11) al agente de curado de aminas IPD se redujeron los tiempos de gelificación a 80°C con respecto a la muestra comparativa (1.1).

5 Ejemplo 2

Ensayo en estado líquido de agentes de curado de aminas con aceleradores del curado de acuerdo con la invención

10 Las formulaciones de resina de acuerdo con la invención se prepararon y sometieron a ensayo como se describe al comienzo de manera correspondiente a las composiciones indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2: Ensayo en estado líquido

Ensayo (de acuerdo con la invención)	Resina epoxídica [partes]	Agente de curado de aminas [partes]	Acelerador del curado de guanidina [partes]	Ensayo en estado líquido: tiempo t [min] hasta la Tmax [°C]
2.1 (no, comparativo)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	-	T = 127,8°C t = 175,0 min
2.2 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	AcDCD (1,0 partes)	T = 187,1°C t = 50,0 min
2.3 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	CPDCD (1,0 partes)	T = 182,4°C t = 45,0 min
2.4 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	MNQ (1,0 partes)	T = 164,6°C t = 85,0 min

15 Mediante la adición de los aceleradores del curado de acuerdo con la invención (2.2 - 2.4) a los agentes de curado de aminas se alcanzaron en el menor tiempo las temperaturas máximas con respecto a la muestra comparativa (2.1).

20 Ejemplo 3

Tg final de agentes de curado de aminas con aceleradores del curado de acuerdo con la invención

25 Las formulaciones de resina de acuerdo con la invención se prepararon y sometieron a ensayo como se describe al comienzo de manera correspondiente a las composiciones indicadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Tg final

Ensayo (de acuerdo con la invención)	Resina epoxídica [partes]	Agente de curado de aminas [partes]	Acelerador del curado de guanidina [partes]	Tg final [°C]
3.1 (no, comparativo)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	-	163
3.2 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	NQ (1,0 partes)	167
3.3 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	MNQ (1,0 partes)	165

30 Mediante la adición de los aceleradores (3.2, 3.3) de curado de aminas se alcanzaron mayores valores de Tg final frente a la muestra comparativa (3.1).

Ejemplo 4

Transcurso de la Tg del agente de curado IPD con aceleradores de curado de acuerdo con la invención a 60°C.

- 5 Las formulaciones de resina de acuerdo con la invención se prepararon y sometieron a ensayo como se describe al comienzo de manera correspondiente a las composiciones indicadas en la Tabla 4.

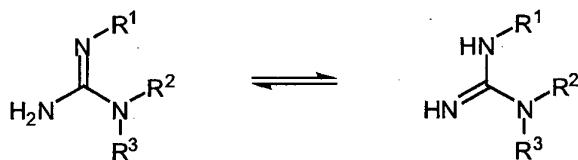
Tabla 4:

Ensayo (de acuerdo con la invención)	Resina epoxídica [partes]	Agente de curado de aminas [partes]	Acelerador del curado de guanidina [partes]	Transcurso de la Tg en curado a 60°C [h] / [°C]
4.1 (no, comparativo)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	-	0 h / -29°C 1h / 23°C 2h / 69°C 48 h / 96°C
4.2 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	AcDCD (1,0 partes)	0 h / -32°C 1 h / 52°C 2 h / 72°C 48 h / 94°C
4.3 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	CPDCD (1,0 partes)	0 h / -29°C 1 h / 65°C 2 h / 74°C 48 h / 93°C
4.4 (si)	Epikote 828 (100 partes)	IPD (23,0 partes)	CPDCD (1,0 partes)	0 h / -28°C 1 h / 60°C 2 h / 75°C 48 h / 95°C

- 10 Mediante la adición de los aceleradores del curado (4.2 - 4.4) al agente de curado de aminas IPD se aceleró el transcurso del curado a 60°C con respecto a una muestra comparativa (4.1). En particular, se alcanzó un rápido aumento de los valores Tg din. en el espacio de las primeras dos horas. La Tg máxima alcanzable era, por el contrario, idéntica en el marco del intervalo de oscilación.

REIVINDICACIONES

1. Uso de derivados de guanidina de la fórmula general (I),



5

fórmula (I)

en donde se cumple: R¹ = -CN, -NO₂, -(C=O)-R⁴,
 10 R² = -H, -alquilo, -bencilo, -fenilo, -arilo, -(C=O)-R⁴,
 R³ = -H, -alquilo,
 R⁴ = -H, -alquilo, -NH₂, -NH-alquilo, -O-alquilo,

y en donde para R¹ = -CN, no se cumple al mismo tiempo R² = R³ = -H,

en calidad de aceleradores del curado en composiciones de resinas epoxidicas de curado en frío, utilizándose el derivado de guanidina junto con al menos un agente de curado de aminas para resinas epoxídicas que es activable a una temperatura de < 60°C.

2. Uso de derivados de guanidina según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza 1,1-dimetil-3-cianoguanidina, 1-acetil-3-cianoguanidina, 1-(p-clorofenil)-3-cianoguanidina, nitroguanidina, 1-metil-3-nitroguanidina, 1-etil-3-nitroguanidina, 1-butil-3-nitroguanidina, 1-bencil-3-nitroguanidina, formilguanidina, acetilguanidina, carbamoilguanidina o metoxicarbonilguanidina en calidad de aceleradores del curado para composiciones de resinas epoxidicas de curado en frío.

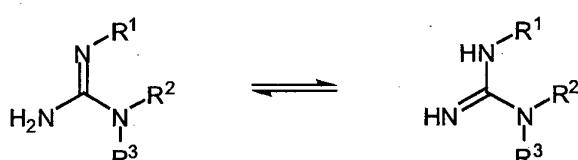
3. Uso de derivados de guanidina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2 precedentes, caracterizado por que el agente de curado de aminas se elige del grupo alquildiaminas, arildiaminas, alquilpoliaminas, arilpoliaminas, poliéteraminas, presentando cada uno de los agentes de curado de aminas al menos dos grupos amina libres.

4. Uso de derivados de guanidina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, caracterizado por que el agente de curado de aminas se elige del grupo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, meta-xililendiamina, metilendianilina, para-aminociclohexilmetano, isoforondiamina y poliéteraminas.

5. Uso de derivados de guanidina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, caracterizado por que el derivado de guanidina se emplea en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, referido a la composición de resina epoxídica.

6. Uso de derivados de guanidina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 precedentes, caracterizado por que el derivado de guanidina se emplea en una cantidad de 0,1 a 15 partes, referida a 100 partes de resina epoxídica.

40 7. Composición de resina epoxídica de curado en frío, que comprende uno o varios derivados de guanidina de la fórmula general (I),



45

fórmula (I)

en donde se cumple: $R^1 = -CN, -NO_2, -(C=O)-R^4,$
 $R^2 = -H, -alquilo, -bencilo, -fenilo, -arilo, -(C=O)-R^4,$
 $R^3 = -H, -alquilo,$
 $R^4 = -H, -alquilo, -NH_2, -NH-alquilo, -O-alquilo,$

5 y en donde para $R^1 = -CN$, no se cumple al mismo tiempo $R^2 = R^3 = -H$,
 en calidad de aceleradores del curado,
 utilizándose el derivado de guanidina junto con al menos un agente de curado de aminas para resinas epoxídicas
 que es activable a una temperatura de < 60°C.

- 10 8. Composición de resina epoxídica de curado en frío según la reivindicación 7, caracterizada por que en calidad de aceleradores del curado se emplea 1,1-dimetil-3-cianoguanidina, 1-acetil-3-cianoguanidina, 1-(p-clorofenil)-3-cianoguanidina, nitroguanidina, 1-metil-3-nitroguanidina, 1-etil-3-nitroguanidina, 1-butil-3-nitroguanidina, 1-bencil-3-nitroguanidina, formilguanidina, acetilguanidina, carbamoilguanidina o metoxicarbonilguanidina.
- 15 9. Composición de resina epoxídica de curado en frío según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que la composición comprende, en calidad de agente de curado de aminas, una alquildiamina, arildiamina, alquilpoliamina, arilpoliamina, poliéteramina, presentando estos agentes de curado de aminas en cada caso al menos dos grupos amina libres.
- 20 10. Composición de resina epoxídica de curado en frío según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada por que la composición comprende uno o varios agentes de curado de aminas que se eligen del grupo etilendiamina, dietilenetriamina, trietilentetramina, meta-xilendiamina, metilendianilina, para-aminociclohexilmetano, isoforondiamina y poliéteraminas.
- 25 11. Composición de resina epoxídica de curado en frío según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada por que la composición contiene, además, uno o varios coadyuvantes y/o aditivos, que se eligen preferiblemente del grupo diluyentes reactivos, cargas, aditivos de reología, agentes tixotrópicos, aditivos dispersantes, agentes anti-apelmazamiento, colorantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad y/o aditivos ignífugos.
- 30 12. Procedimiento para la preparación de una composición de resina epoxídica de curado en frío según una de las reivindicaciones 7 a 11, por medio de mezcladura a fondo homogénea, que comprende las etapas de procedimiento
- a. habilitar al menos una resina epoxídica con un promedio de más de un grupo epóxido por molécula,
 - 35 b. añadir al menos un agente de curado de aminas para resinas epoxídicas, que es activable a una temperatura de < 60°C,
 - c. agregar al menos un derivado de guanidina según la reivindicación 1 como acelerador del curado,
- 40 con la condición de que las etapas b) y c) del procedimiento tengan lugar sucesivamente o al mismo tiempo.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que primero tiene lugar la adición del agente de curado de aminas y después de ello la adición del acelerador del curado.
- 45 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 12 ó 13 precedentes, caracterizado por que antes de las etapas b) o c) de procedimiento tiene lugar la adición de al menos un coadyuvante y/o aditivo, eligiéndose el coadyuvante y/o aditivo preferiblemente del grupo diluyentes reactivos, cargas, aditivos de reología, agentes tixotrópicos, aditivos dispersantes, agentes anti-apelmazamiento, colorantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad y/o aditivos ignífugos.
- 50 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14 precedentes, caracterizado por que el procedimiento tiene lugar sin la incorporación adicional de calor.