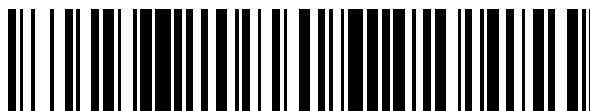


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 285**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08G 18/06** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08G 59/44** (2006.01)

**C08G 59/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2012 E 12705846 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2678369**

54 Título: **Endurecedores de alta latencia para resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

**23.02.2011 DE 102011012079**

**17.01.2012 DE 102012000674**

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

**05.06.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 537 285 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

Endurecedores de alta latencia para resinas epoxídicas

5 La presente invención se refiere a endurecedores líquidos de alta latencia novedosos para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular de resinas epoxídicas, así como a composiciones de resina epoxídica que comprenden estos endurecedores de alta latencia para la fabricación de materiales compuestos de fibras.

10 El uso de resinas epoxídicas duroplásticas está ampliamente extendido debido a su buena estabilidad frente a productos químicos, sus propiedades térmicas y dinámico-mecánicas muy buenas así como su alta capacidad de aislamiento eléctrico. Además, las resinas epoxídicas muestran una buena adherencia a muchos sustratos y por consiguiente son adecuadas óptimamente para su uso en materiales compuestos de fibras (materiales compuestos). Para su uso en materiales compuestos de fibras son deseables tanto una buena humectación de las fibras, es decir  
15 una baja viscosidad de la formulación de resina seleccionada para la preparación de materiales compuestos como también altas propiedades mecánicas tras el curado.

Para la fabricación de piezas moldeadas a partir de materiales compuestos de fibras se usan distintos procedimientos, tales como por ejemplo el procedimiento de producto pre-impregnado, distintos procedimientos de infusión o inyección, según esto en particular el procedimiento RTM (*resin transfer molding*, moldeo por transferencia de resina). De estos procedimientos han adquirido importancia en los últimos años en particular los procedimientos de infusión o de inyección. Así, por ejemplo en los procedimientos de infusión, se cubren materiales de refuerzo secos que se encuentran en un molde abierto, tales como por ejemplo esteras de fibras, materiales textiles no tejidos, tejidos o géneros de punto por trama, con una lámina de vacío hermética y tras la aplicación de vacío se  
20 impregnan a través de canales distribuidores con formulaciones de resina. Estos procedimientos presentan la ventaja de que pueden moldearse elementos grandes con geometrías complicadas en poco tiempo.

La formulación de resina epoxídica para un procedimiento de infusión o de inyección debe presentar una baja viscosidad para posibilitar la impregnación de los materiales de fibras a vacío en el correspondiente tiempo. Si se  
30 usan formulaciones de resina con viscosidades demasiado altas o si se usan formulaciones de resina que durante el periodo de inyección generan de manera muy rápida viscosidades demasiado altas, se obtienen partes no impregnadas y otros defectos en el material compuesto producido.

El endurecimiento de resinas epoxídicas discurre según distintos mecanismos. Además del endurecimiento con fenoles o anhídridos se realiza con frecuencia el endurecimiento con aminas. Estas sustancias son líquidas en la mayoría de los casos y pueden mezclarse muy bien con resinas epoxídicas. Debido a la alta reactividad y con ello a la latencia muy baja se realizan las composiciones de resina epoxídica de este tipo con dos componentes. Esto significa que la resina (componente A) y el endurecedor (componente B) se almacenan por separado y sólo poco antes de su uso se mezclan en la proporción correcta. Según esto significa "latente" que una mezcla de los  
40 componentes individuales se encuentran estables en las condiciones de almacenamiento definidas. Estas formulaciones de resina de dos componentes se designan también como las denominadas formulaciones de resina de curado en frío, seleccionándose los endurecedores usados para ello en la mayoría de los casos del grupo de las aminas o amidoaminas.

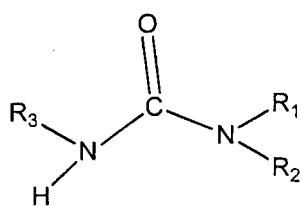
Las formulaciones de resina epoxídica de curado en caliente, de un solo componente están preparadas previamente, por el contrario, listas para su uso, es decir que la resina epoxídica y el endurecedor se encuentran mezclados por parte de la fábrica. Por tanto están descartados los defectos de mezclado de los componentes individuales en caso de uso en el lugar. Los sistemas de endurecedor latentes constituyen para ello la condición previa de que no reaccionen a temperatura ambiente con la resina epoxídica (que puedan almacenarse), sin embargo reaccionen de manera voluntaria con calentamiento dependiendo de la entrada de energía. Para tales formulaciones de resina epoxídica de un solo componente es por ejemplo dicianodiamida un endurecedor especialmente adecuado y también económico. En condiciones ambiente pueden almacenarse correspondientes mezclas de resina-endurecedor hasta doce (12) meses listas para su uso.

Desafortunadamente, estas mezclas de resina epoxídica presentan con dicianodiamida altamente latente u otros endurecedores altamente latentes el inconveniente de que los endurecedores en resinas epoxídicas son muy poco solubles y en el procedimiento de infusión o de inyección para la fabricación de materiales compuestos de fibras se retienen en los puntos de entrada para la resina de las esteras de fibras y se separan por filtración. Por consiguiente se evita un mezclado homogéneo antes de su uso del endurecedor en las resinas en el material compuesto.  
60 Mediante esto se impide un curado de todo el material compuesto.

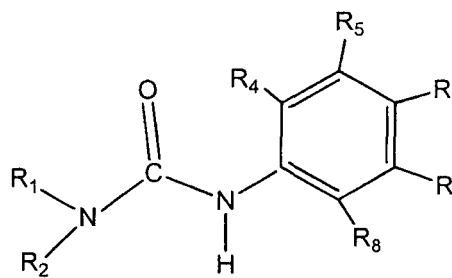
Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar sustancias, mezclas o endurecedores novedosos para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular resinas epoxídicas así como composiciones de resina epoxídica que pudieran usarse para la fabricación de materiales compuestos y matrices reforzadas con fibras. Según esto existía además la necesidad de que tales endurecedores combinaran en sí las ventajas de los endurecedores de amina conocidos y de los endurecedores en polvo de dicianodiamida

conocidos, sin adoptar sus inconvenientes, tales como baja latencia o filtración de las partículas. Estos nuevos endurecedores deben presentar una alta latencia por consiguiente una alta estabilidad en almacenamiento por debajo de la temperatura de endurecimiento así como una alta reactividad a la temperatura de endurecimiento, deben permitir una completa reticulación de la resina epoxídica, deben ser solubles o completamente miscibles en resinas epoxídicas y deben ser adecuados para su uso en procedimientos de infusión, inyección o RTM.

Estos objetivos se solucionan mediante endurecedores líquidos de acuerdo con la reivindicación 1 y composiciones de resina polimérica de acuerdo con la reivindicación 8 y 9. Con ello es objeto de la presente invención de acuerdo con una primera realización un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas, en particular de resinas poliméricas que pueden endurecerse, que comprende a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) y c) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos, presentando los derivados de urea la siguiente estructura



Fórmula (I)



Fórmula (II)

donde para los restos se aplica respectivamente de manera simultánea o independientemente entre sí:

$R^1, R^2$  = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  o juntos con formación de un anillo de alquileno  $C_3$  a  $C_{10}$ ;  
 $R^3$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , arilo, arilalquilo, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilalquilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ ;  
 $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , arilo, arilalquilo,  $-CF_3$ ,  $-NHC(O)NR^1R^2$ , alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilalquilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ .

Sorprendentemente se encontró que mezclas intensivas de cianamida y al menos un derivado de urea de acuerdo con la fórmula (I) o fórmula (II) con los significados indicados anteriormente dan como resultado mezclas de líquidas a semilíquidas con bajos puntos de fusión (en comparación con las sustancias de partida) que a temperatura ambiente se disuelven completamente en resina epoxídica o se mezclan completamente. Aunque analíticamente existan igual que antes sustancias separadas, los análisis DSC muestran picos de fusión endotérmicos de sistemas de una sola sustancia. Estas mezclas son adecuadas excelentemente para el curado de resinas poliméricas que pueden endurecerse. Su modo de acción en la resina epoxídica puede compararse con las propiedades de endurecimiento de dicianodiamida acelerada con imidazoles y se encuentra a  $< 100$  °C. A pesar de ello permanece a temperatura ambiente una latencia de varios días a varias semanas.

Sorprendentemente se ha mostrado además que los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención en comparación con mezclas en polvo de igual composición inician por regla general a temperaturas más bajas un endurecimiento de las resinas poliméricas y por consiguiente posibilitan un tiempo más corto para la fabricación de piezas moldeadas. Además, mediante los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención se reduce la viscosidad de las resinas formuladas de manera acabada, en particular de composiciones de resina epoxídica, de manera que estos endurecedores son adecuados excelentemente para su uso en resinas de infusión, en particular dado que se posibilita un considerable ahorro de tiempo para la fabricación de piezas moldeadas. Ha de destacarse a este respecto que los inconvenientes habituales de algunos endurecedores líquidos, tales como una latencia muy baja y por consiguiente muy alta reactividad ya a temperatura ambiente, no se observan. Además pueden proporcionarse resinas endurecidas con el endurecedor de acuerdo con la invención con altas temperaturas de transición vítrea en comparación con resinas endurecidas con endurecedores de amina.

Además sorprendentemente pudo determinarse que una latencia especialmente alta y con ello estabilidad en almacenamiento alta de los propios endurecedores como también de composiciones de resina epoxídica que comprenden estos endurecedores puede ajustarse cuando a las mezclas o a los endurecedores se añade un

estabilizador del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos. Mediante la adición de estabilizadores del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos pudo duplicarse la latencia, en algunos casos incluso triplicarse. Según esto se conservan simultáneamente las excelentes propiedades de endurecimiento, tales como por ejemplo la alta reactividad a la temperatura de endurecimiento, en comparación con los endurecedores sin estabilizadores.

5 En total puede ponerse a disposición un endurecedor que sea adecuado debido a su reducción de la viscosidad y la alta latencia en las composiciones de resina polimérica así como la alta reactividad en las composiciones de resina polimérica a la temperatura de endurecimiento de manera excelente para su uso en procedimientos de infusión o inyección.

10 En un perfeccionamiento de la presente invención puede estar previsto a este respecto que el endurecedor líquido comprenda cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) o mezclas de estos derivados de urea en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

15 En particular se prevé de acuerdo con la presente invención que la proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea ascienda a de 1 : 1 a 3 : 1 y además preferentemente de 1 : 1 a 2 : 1 y muy preferentemente de 2 : 1 a 4 : 1.

20 En presencia de un estabilizador pueden encontrarse las proporciones molares de cianamida : derivado de urea sin embargo también fuera del intervalo preferente de 1 : 1 a 4 : 1. Por ejemplo son posibles proporciones molares de cianamida : derivado de urea de 0,1 a < 1 : 1, en particular de 0,2 a < 1 : 1, sin embargo también proporciones molares de cianamida : derivado de urea de > 4 : 1 a 20 : 1, en particular de > 4 : 1 a 10 : 1.

25 A este respecto debe entenderse por un endurecedor líquido de acuerdo con la presente invención un endurecedor que presente un punto de fusión  $S_m$  con  $S_m < 20$  °C (presión normal) o se encuentre líquido a una temperatura de 20 °C (presión normal) y presente una viscosidad inferior a 1 Pa\*s. Las mezclas líquidas o endurecedores de acuerdo con la invención presentan preferentemente una viscosidad de  $\leq 100$  mPa\*s, más preferentemente de < 20 mPa\*s y aún más preferentemente de  $\leq 12$  mPa\*s a 25 °C. Se prefieren especialmente sin embargo aquellas mezclas líquidas o endurecedores líquidos que presenten un punto de fusión  $S_m$  con  $S_m < 10$  °C (presión normal), de manera muy especialmente preferente un punto de fusión  $S_m$  con  $S_m < 0$  °C (presión normal), o se encuentren líquidos a una temperatura de 10 °C (presión normal), de manera muy especialmente preferente a una temperatura de 0 °C (presión normal) y presenten una viscosidad inferior a 1 Pa\*s.

35 A este respecto ha de destacarse que estos endurecedores son líquidos como tales y en particular además de cianamida, al menos un derivado de urea o mezclas de los mismos y un estabilizador no comprenden disolventes o solubilizadores y por consiguiente están libres de disolventes o libres de solubilizadores. A este respecto ha de entenderse en relación con la presente invención por un disolvente o solubilizador cualquier disolvente o agente disolución o solubilizadores inorgánicos u orgánicos o mezclas de los mismos, que se use en la síntesis química o en la analítica para la preparación de una disolución. Como libre de disolventes o libre de solubilizadores se entiende en relación con la presente invención un endurecedor que esté esencialmente libre de disolventes o solubilizadores y contenga de manera condicionada por la preparación como máximo el 1,0 % en peso de disolventes o solubilizadores.

45 En una forma de realización alternativa es posible sin embargo también que los endurecedores contengan un disolvente, en particular agua. La adición de disolventes no es necesaria, a este respecto, para hacer que la mezcla sea líquida, sino que puede ser favorable por otros requerimientos de procedimiento técnico.

50 Además debe entenderse en relación con la presente invención por alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  un resto alquilo lineal o ramificado con una longitud de cadena de hasta 15 átomos de carbono que presenta en particular la fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ , en la que significa  $n = 1$  a 15. A este respecto se prevé en particular que alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  significa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, pudiendo estar estos restos alquilo además preferentemente también no ramificados, ramificados una vez, ramificados varias veces o sustituidos con alquilo.

55 Se prefieren aquellos restos alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  que por su parte están monosustituidos o polisustituidos con alquilo, en particular están sustituidos con alquilo  $C_1$  a  $C_5$ . Alquilo  $C_1$  a  $C_5$  de acuerdo con de la presente invención puede significar además preferentemente metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo o 1-etilpropilo. Con ello puede significar alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  de acuerdo con la presente invención en particular también 1-metiletilo, 1-metilpropilo, 1-metilbutilo, 1-metilpentilo, 1-metilhexilo, 1-metilheptilo, 1-metiloctilo, 1-metilnonilo, 1-metildecanoilo, 1-etilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etilpentilo, 1-etilhexilo, 1-etilheptilo, 1-etiloctilo, 1-etilnonilo, 1-etildecanoilo, 2-metilpropilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo, 2-metilhexilo, 2-metilheptilo, 2-metiloctilo, 2-metilnonilo, 2-metildecanoilo, 2-etilpropilo, 2-etilbutilo, 2-etilpentilo, 2-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etiloctilo, 2-etilnonilo, 2-etildecanoilo, 1,1-dimetiletilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilpentilo, 1,1-dimetilhexilo, 1,1-dimetilheptilo, 1,1-dimetiloctilo, 1,1-dimetilnonilo, 1,1-dimetildecanoilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,2-dimetilpentilo, 1,2-dimetilhexilo, 1,2-dimetilheptilo, 1,2-dimetiloctilo, 1,2-dimetilnonilo, 1,2-dimetildecanoilo, 2-etil-1-metilbutilo, 2-etil-1-metilpentilo, 2-etil-1-metilhexilo, 2-etil-1-metilheptilo, 2-etil-1-metiloctilo, 2-etil-1-metilnonilo, 2-etil-1-metildecanoilo, 1-etil-2-metilpropilo, 1-

etil-2-metilbutilo, 1-etil-2-metilpentilo, 1-etil-2-metilhexilo, 1-etil-2-metilheptilo, 1-etil-2-metiloctilo, 1-etil-2-metilnonilo o 1-etil-2-metildecano.

Además preferentemente, un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , en particular metilo, etilo, propilo, butilo, puede estar sustituido por su parte también con un resto cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , presentando cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  el significado reproducido a continuación. Con ello puede significar alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  en particular también cicloalquilo ( $C_3$  a  $C_{15}$ )-metilo, 1-(cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ )-1-etilo, 2-(cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ )-1-etilo, 1-(cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ )-1-propilo, 2-(cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ )-1-propilo o 3-(cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ )-1-propilo, presentando cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  el significado reproducido a continuación.

En relación con la presente invención debe entenderse por cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  un resto cicloalquilo monocíclico o bicíclico con 3 a 15 átomos de carbono, en particular un resto cicloalquilo que presenta la fórmula general  $C_nH_{2n-1}$  con  $n = 3$  a 15. Además preferentemente puede significar cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, pudiendo estar estos restos cicloalquilo por su parte además monosustituidos o polisustituidos con restos alquilo  $C_1$  a  $C_5$  del significado reproducido anteriormente. Además preferentemente puede significar con ello cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  también 1-metil-1-ciclopropilo, 1-metil-1-ciclobutilo, 1-metil-1-ciclohexilo, 1-metil-1-cicloheptilo, 2-metil-1-ciclopropilo, 2-metil-1-ciclobutilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 2-metil-1-cicloheptilo, 3-metil-1-ciclopropilo, 3-metil-1-ciclobutilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-cicloheptilo, 4-metil-1-ciclopropilo, 4-metil-1-ciclobutilo, 1,2-dimetil-1-ciclopropilo, 2,2-dimetil-1-ciclopropilo, 2,3-dimetil-1-ciclopropilo, 1,2-dimetil-1-ciclobutilo, 1,3-dimetil-1-ciclobutilo, 2,2-dimetil-1-ciclobutilo, 2,3-dimetil-1-ciclobutilo, 2,4-dimetil-1-ciclobutilo, 3,3-dimetil-1-ciclobutilo, 1,2-dimetil-1-ciclohexilo, 1,3-dimetil-1-ciclohexilo, 1,4-dimetil-1-ciclohexilo, 1,5-dimetil-1-ciclohexilo, 1,6-dimetil-1-ciclohexilo, 2,2-dimetil-1-ciclohexilo, 2,3-dimetil-1-ciclohexilo, 2,4-dimetil-1-ciclohexilo, 2,5-dimetil-1-ciclohexilo, 2,6-dimetil-1-ciclohexilo, 3,3-dimetil-1-ciclohexilo, 3,4-dimetil-1-ciclohexilo, 3,5-dimetil-1-ciclohexilo, 3,6-dimetil-1-ciclohexilo, 4,4-dimetil-1-ciclohexilo, 1,2,2-trimetil-1-ciclopropilo, 1,2,3-trimetil-1-ciclopropilo, 1,2,2-trimetil-1-ciclobutilo, 1,3,3-trimetil-1-ciclobutilo, 1,2,3-trimetil-1-ciclobutilo, 2,2,3-trimetil-1-ciclobutilo, 2,2,4-trimetil-1-ciclobutilo, 1,2,2-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,3-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,4-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,5-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,3-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,3-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,3-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,3-trimetil-1-ciclohexilo, 2,4,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,4,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,5,5-trimetil-1-ciclohexilo, 3,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 3,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 3,4,5-trimetil-1-ciclohexilo, 3,4,4-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,2-trimetil-1-cicloheptilo, 1,2,3-trimetil-1-cicloheptilo, 1,2,4-trimetil-1-cicloheptilo, 1,2,5-trimetil-1-cicloheptilo, 1,3,3-trimetil-1-cicloheptilo, 1,3,4-trimetil-1-cicloheptilo, 1,3,5-trimetil-1-cicloheptilo, 2,2,3-trimetil-1-cicloheptilo, 2,2,4-trimetil-1-cicloheptilo, 2,2,5-trimetil-1-cicloheptilo, 2,3,3-trimetil-1-cicloheptilo, 2,3,4-trimetil-1-cicloheptilo, 2,3,5-trimetil-1-cicloheptilo, 2,3,3-trimetil-1-cicloheptilo, 2,4,4-trimetil-1-cicloheptilo, 2,4,5-trimetil-1-cicloheptilo, 2,5,5-trimetil-1-cicloheptilo, 3,3,4-trimetil-1-cicloheptilo, 3,3,5-trimetil-1-cicloheptilo, 3,4,5-trimetil-1-cicloheptilo, 3,4,4-trimetil-1-cicloheptilo, 1,2,3,3-tetrametil-1-ciclopropilo, 2,2,3,3-tetrametil-1-ciclopropilo, 1,2,2,3-tetrametil-1-ciclopropilo, 1,2,2,3-tetrametil-1-ciclobutilo, 1,2,3,3-tetrametil-1-ciclobutilo, 2,2,3,3-tetrametil-1-ciclobutilo, 2,3,3,4-tetrametil-1-ciclobutilo, 1,2,2,3-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,2,4-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,2,5-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,3,3-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,3,4-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,3,5-tetrametil-1-ciclohexilo, 1,2,5,5-tetrametil-1-ciclohexilo, 2,2,3,3-tetrametil-1-ciclohexilo, 2,2,3,3-tetrametil-1-cicloheptilo, 2,2,4,4-tetrametil-1-cicloheptilo, 2,2,5,5-tetrametil-1-cicloheptilo, 3,3,4,4-tetrametil-1-cicloheptilo, 3,3,5,5-tetrametil-1-cicloheptilo, 1-etil-1-ciclopropilo, 1-etil-1-ciclobutilo, 1-etil-1-ciclohexilo, 1-etil-1-cicloheptilo, 2-etil-1-ciclopropilo, 2-etil-1-ciclobutilo, 2-etil-1-ciclohexilo, 2-etil-1-cicloheptilo, 3-etil-1-ciclopropilo, 3-etil-1-ciclobutilo, 3-etil-1-ciclohexilo, 3-etil-1-cicloheptilo, 4-etil-1-ciclopropilo o 4-etil-1-cicloheptilo.

De acuerdo con la presente invención puede significar  $R^1$  y  $R^2$  también conjuntamente alquileo  $C_3$  a  $C_{10}$ , formando  $R^1$  y  $R^2$  junto con el nitrógeno del derivado de urea un anillo que contiene nitrógeno. En particular puede preverse según esto que  $R^1$  y  $R^2$  juntos signifiquen etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno, pudiendo estar estos restos alquileo por su parte eventualmente monosustituidos o polisustituidos con restos alquilo. A este respecto forma  $R^1$  y  $R^2$  junto con el nitrógeno del derivado de urea una aziridina, azetidina, azolidina, azinano o azepano, que puede estar por su parte eventualmente monosustituido o polisustituido con restos alquilo  $C_1$  a  $C_5$  del significado reproducido anteriormente.

De acuerdo con la presente invención,  $-NHC(O)NR^1R^2$  significa un resto 1-ureaílo que en el nitrógeno N3 está sustituido con los restos  $R^1$  y  $R^2$ , presentando  $R^1$  y  $R^2$  los significados reproducidos anteriormente, y que está unido a través del nitrógeno N1 a una estructura básica.

Halógeno significa de acuerdo con la presente invención en particular flúor, cloro o bromo.

De acuerdo con la presente invención, arilo significa en particular un resto arilo aromático con 3 a 20 átomos de carbono, que además preferentemente puede estar sustituido por su parte (una vez o múltiples veces) con un resto

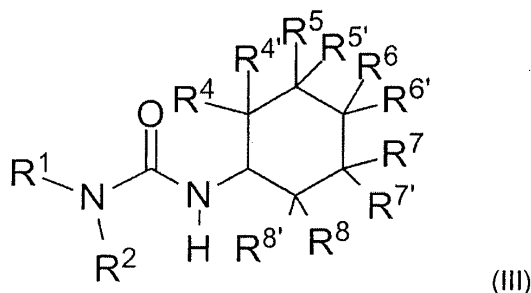
alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> del significado reproducido anteriormente. De manera especialmente preferente puede estar previsto que como resto arilo se use un resto benceno, resto naftaleno, resto antraceno o resto perileno, que puede estar por su parte monosustituido o polisustituido con un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> del significado reproducido anteriormente. Con ello significa arilo en particular toluilo, xilenilo, pseudocumolilo o mesitilenilo.

De acuerdo con la presente invención, arilalquilo significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> del significado reproducido anteriormente, que puede estar sustituido con un resto arilo del significado reproducido anteriormente. En particular puede significar arilalquilo un resto bencilo. De manera especialmente preferente, los endurecedores líquidos o mezclas de acuerdo con la invención comprenden al menos un derivado de urea alifático de acuerdo con la fórmula (I). En estos derivados de urea alifáticos de acuerdo con la fórmula (I) tiene R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> el significado indicado anteriormente y R<sup>3</sup> el significado de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>15</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o cicloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>.

De manera especialmente preferente, los endurecedores líquidos o mezclas líquidas de acuerdo con la invención comprenden al menos un derivado de urea de fórmula (I), donde al menos uno de los restos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un resto metilo. Se prefiere especialmente metilurea o N,N-dimetilurea (o sea R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = metilo y R<sup>3</sup> = H).

Además se prefieren derivados de urea alifáticos de acuerdo con la fórmula (I), donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado anteriormente, en particular hidrógeno, metilo o etilo, y R<sup>3</sup> significa cicloalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>.

Además se prefieren endurecedores líquidos o mezclas que comprenden derivados de urea alifáticos de fórmula (III)



donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>8'</sup> presentan los significados indicados anteriormente y significan en particular simultánea o independientemente entre sí:

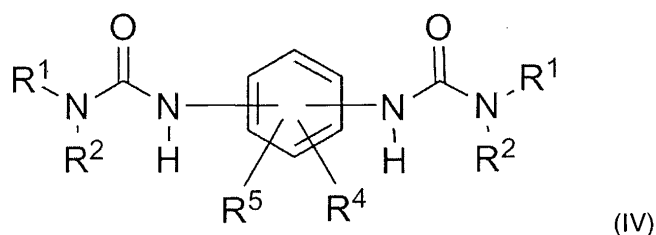
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>15</sub> o juntos con formación de un anillo de alquileno C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>;  
 R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>8'</sup> = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>15</sub>, -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>.

Además se prefieren endurecedores líquidos o mezclas que comprenden derivados de urea alifáticos de fórmula (III), donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o metilo y R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>8'</sup> significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o etilo o etilo sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>. Se prefiere especialmente 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametilo)-3,5,5-trimetilciclohexanos (o sea R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>5'</sup> = R<sup>7</sup> = metilo y R<sup>7'</sup> = -CH<sub>2</sub>-NHC(O)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y R<sup>4</sup> = R<sup>4'</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>6'</sup> = R<sup>8</sup> = R<sup>8'</sup> = hidrógeno).

Sin embargo puede estar previsto también que los endurecedores líquidos o mezclas de la presente invención comprendan derivados de urea aromáticos de fórmula (II). De estos derivados de urea aromáticos se prefieren especialmente aquellos derivados de urea, donde los restos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub>, -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, arilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o arilalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido con -NHC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>.

Además se prefieren endurecedores líquidos o mezclas que comprenden derivados de urea de fórmula (IV)

50



5 donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  presentan los significados indicados anteriormente y en particular representan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ . Preferentemente, los restos  $R^1$  y  $R^2$  significan en relación con la fórmula (IV) un resto metilo. Se prefiere especialmente 1,1'-(4-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) y 1,1'-(2-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) (o sea  $R^1 = R^2 = R^5$  metilo y  $R^4$  hidrógeno).

10 De acuerdo con otra forma de realización puede estar previsto en particular que los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención contengan a) cianamida, b) dos derivados de urea distintos uno de otro de fórmula (I), fórmula (II) o de fórmula (I) y fórmula (II) y comprendan, en particular contengan c) al menos un estabilizador del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos, comprendiendo, en particular conteniendo estos endurecedores además preferentemente cianamida y dos derivados de urea distintos uno de otro de fórmula (I), fórmula (II) o de fórmula (I) y fórmula (II) en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

15 Son especialmente adecuados aquellos endurecedores líquidos que comprenden un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II), donde para los restos  $R^1$ ,  $R^2$  significa simultánea o independientemente entre sí metilo o etilo.

20 Son muy especialmente adecuados aquellos endurecedores líquidos que comprenden un derivado de urea de fórmula (I), donde para los restos se aplica simultánea o independientemente entre sí:

$R^1$ ,  $R^2$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ ;

$R^3$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ .

25 Por consiguiente son adecuados en particular aquellos endurecedores líquidos que comprenden un derivado de urea de fórmula (I), donde para los restos se aplica simultánea o independientemente entre sí:

$R^1$ ,  $R^2$  = simultánea o independientemente entre sí metilo o etilo;

$R^3$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ .

30 De acuerdo con otra realización de la invención son objeto de la invención aquellos endurecedores líquidos que comprenden, en particular contienen a) cianamida, b) al menos un derivado de urea seleccionado del grupo urea, 1,1-dimetilurea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea, 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea, 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, 1,1'-(metilendi-p-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea), 3-(3-trifluorometilfenil)-1,1-dimetilurea, 1,1'-(2-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) y/o 1,1'-(4-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) y c) al menos un estabilizador del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos, usándose además preferentemente cianamida y el derivado de urea o mezcla de derivados de urea en una proporción molar de 1 : 1 a 4 : 1.

35 Como estabilizadores comprenden los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención estabilizadores esenciales de la invención seleccionados del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos. En una forma de realización preferente es objeto de la presente invención un endurecedor líquido que comprende a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) y c) al menos un estabilizador, seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos orgánicos.

40 Además es objeto de la presente invención una composición de resina epoxídica que comprende a) una resina epoxídica, b) al menos un endurecedor líquido del tipo descrito en el presente documento y c) un estabilizador, seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos orgánicos.

55 Como estabilizadores se han mostrado especialmente adecuados según esto en particular ácidos carboxílicos aromáticos y no aromáticos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos. Además preferentemente pueden usarse ácidos orgánicos o ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no aromáticos del grupo de ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido maleico, ácido malónico, ácido salicílico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácidos alquil-sulfónicos, ácidos arilsulfónicos, en particular ácido toluensulfónico, o sus anhídridos.

Sin embargo puede estar previsto también que los endurecedores de acuerdo con la invención comprendan como estabilizador ácidos inorgánicos seleccionados del grupo de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido orto-fosfórico, ácido difosfórico, ácido trifosfórico, ácido polifosfórico, ácido nítrico o sus anhídridos.

5 De acuerdo con otra configuración ventajosa es también objeto de la presente invención un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse que comprende a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) y c) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no  
10 aromáticos, comprendiendo el endurecedor cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

Sin embargo puede estar previsto también que un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse comprenda a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o  
15 fórmula (II) y c) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos, en particular ácidos inorgánicos seleccionados del grupo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido orto-fosfórico, ácido difosfórico, ácido trifosfórico, ácido polifosfórico, ácido nítrico o sus anhídridos, comprendiendo el endurecedor cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) y comprendiendo preferentemente en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de  
20 urea de 1 : 1 a 4 : 1.

Se prefieren especialmente aquellos ácidos, en particular ácidos inorgánicos que presenten un contenido en agua inferior al 20 % en peso (con respecto al ácido). Se prefieren muy especialmente aquellos ácidos, en particular ácidos inorgánicos que presentan un contenido en agua inferior al 15 % en peso, además preferentemente inferior al  
25 10 % en peso y muy especialmente inferior al 5 % en peso (respectivamente con respecto al ácido). Por consiguiente pueden proporcionarse endurecedores líquidos que por su parte sean líquidos y estén libres de disolventes en el sentido de la presente invención.

Sorprendentemente se encontró que la estabilidad en almacenamiento de las composiciones de resina epoxídica puede mejorarse mediante la adición de ácidos inorgánicos u orgánicos. Mediante la adición de estabilizadores, en particular del grupo ácido salicílico, ácido ftálico, ácido toluensulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus anhídridos o mezclas de los mismos, pudo duplicarse la latencia, en algunos casos incluso triplicarse. Según esto se conservan al mismo tiempo las propiedades de endurecimiento excelentes, tales como por ejemplo la alta reactividad a la temperatura de endurecimiento, en comparación con los endurecedores sin estabilizadores.  
30

Se prefieren especialmente aquellos endurecedores líquidos que contienen a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) o mezclas de los mismos y c) un estabilizador del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos.  
35

Se han mostrado como especialmente adecuados en particular aquellos endurecedores que comprenden, en particular contienen a) del 40 al 70 % en peso de cianamida, b) del 30 al 60 % en peso de al menos un derivado de urea de la fórmula (I) y/o fórmula (II) reproducidas anteriormente o la elección y c) del 0,1 al 10 % en peso de estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos.  
40

Se prefieren especialmente según esto aquellos endurecedores que comprenden o contienen del 45 al 70 % en peso, en particular del 45 al 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 45 al 55 % en peso de cianamida.  
45

Simultáneamente o independientemente de esto pueden comprender o contener los endurecedores de acuerdo con la invención en particular del 35 al 60 % en peso, en particular del 35 al 55 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 45 al 55 % en peso al menos de un derivado de urea d de la fórmula (I) y/o fórmula (II) reproducidas anteriormente o la elección.  
50

Simultáneamente o independientemente de esto pueden comprender o contener los endurecedores de acuerdo con la invención en particular del 0,1 al 8 % en peso, en particular del 0,1 al 7 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de estabilizador.  
55

En un perfeccionamiento de la presente invención son objeto de la presente invención igualmente composiciones de resina epoxídica que comprenden a) al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y b) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con el tipo descrito anteriormente así como composiciones de resina de poliuretano que comprenden a) al menos una resina de poliuretano que puede endurecerse y b) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con el tipo descrito anteriormente. A este respecto se prefieren en particular aquellas composiciones de resina epoxídica que comprenden o contienen a) una resina epoxídica, b) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con el tipo descrito anteriormente y c) un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos y/o ácidos carboxílicos orgánicos.  
60  
65



Con respecto a las resinas epoxídicas que van a endurecerse no está sujeta la presente invención a ningún tipo de limitación. Se tienen en cuenta todos los productos habituales en el comercio que presentan habitualmente más de un grupo 1,2-epóxido (oxirano) y a este respecto pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Además, las resinas epoxídicas pueden presentar sustituyentes tales como halógenos, grupos fósforo e hidroxilo. Las resinas epoxídicas a base de glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) así como el derivado sustituido con bromo (tetrabrombisfenol A), glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) y glicidilpoliéter de novolacas así como a base de anilina o anilinas sustituidas tales como por ejemplo p-aminofenol o 4,4'-diaminodifenilmetanos pueden endurecerse especialmente bien mediante el uso de los endurecedores de acuerdo con la invención.

La cantidad de uso de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención no está sujeta a limitaciones. Preferentemente se usan sin embargo por 100 partes de resina de 0,01 a 15 partes, preferentemente de 0,1 a 15 partes, preferentemente de 0,1 a 10 partes y de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 7 partes. También una combinación de varios endurecedores líquidos de acuerdo con la invención o una combinación de endurecedores líquidos de acuerdo con la invención con otros co-endurecedores se cubre conjuntamente mediante esta invención.

El endurecimiento de las resinas epoxídicas con ayuda de los endurecedores usados de acuerdo con la invención se realiza por regla general a temperaturas a partir de 80 °C. La elección de la temperatura de endurecimiento depende del requerimiento específico del procesamiento y del producto y puede variarse a través de la formulación sobre todo mediante regulación de las cantidades de endurecedor así como mediante adición de aditivos. Según esto es insignificante de qué modo se alimenta energía a las formulaciones de resina. A modo de ejemplo puede realizarse esto en forma de calor mediante un horno o elementos de calefacción, sin embargo igualmente por medio rayos infrarrojos o excitación mediante microondas o otros rayos.

Mediante la adición de varios aditivos habituales en el comercio, tal como se conocen por el experto para el endurecimiento de resinas epoxídicas, puede variarse el perfil de endurecimiento de las formulaciones de acuerdo con la invención.

Los aditivos para la mejora de la procesabilidad de las composiciones de resina epoxídica no curadas o para la adaptación de las propiedades térmico-mecánicas de los productos duroplásticos al perfil de requerimientos comprenden por ejemplo diluyentes reactivos, cargas, aditivos de reología tales como agentes tixotrópicos o aditivos de dispersión, agentes desespumantes, colorantes, pigmentos, modificaciones de la tenacidad, mejoradores de la resistencia al choque o aditivos protectores frente a incendios.

Las formulaciones de resina epoxídica con los endurecedores de acuerdo con la invención son adecuados tanto para procedimientos de procesamiento manuales como mecánicos y en especial para la fabricación de fibras de refuerzo impregnadas y materiales compuestos, tal como se han descrito entre otros en los documentos de G. W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, 2006, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, capítulo 5, página 148 y siguientes y M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, capítulo 5, página 51 y siguientes. Además del uso en procedimientos de productos pre-impregnados es en particular la manipulación en procedimientos de infusión e inyección una forma de procesamiento preferente. Según esto son ventajosas las capacidades de mezcla en general muy buenas de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención en las resinas epoxídicas, dado que para el proceso de impregnación se requieren resinas de infusión que puedan fluir con baja viscosidad (véase entre otros M. Reyne, Composite Solutions, 2006, JEC Publications, capítulo 5, página 65; y G. W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, 2006, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, capítulo 5, página 166).

Con ello es también objeto de la invención un material compuesto que comprende a) un material de soporte, en particular un material de fibras, b) al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y/o resina de poliuretano que puede endurecerse y c) al menos un endurecedor líquido del tipo descrito anteriormente.

Con ello es objeto de la presente invención igualmente el uso de endurecedores líquidos del tipo descrito anteriormente para el endurecimiento de composiciones que pueden endurecerse. En particular este uso se refiere a composiciones que comprenden al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y/o una resina de poliuretano que puede endurecerse.

Además está comprendido por la presente invención también el uso de endurecedores líquidos del tipo descrito anteriormente para el endurecimiento de materiales de fibras impregnados o tejidos, géneros de punto por trama o materiales trenzados impregnados.

Debido a las propiedades de aplicación favorables de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención y su baja dosificación se consigue una proporción ventajosa de costes-utilidades, con la que estos endurecedores sean especialmente muy adecuados para una aplicación técnica.

Los siguientes ejemplos aclaran las ventajas de la presente invención.

**Ejemplos****I. Endurecedores de acuerdo con la invención**5 **1) Preparación de los endurecedores de acuerdo con la invención**Dispositivo:

10 Dispositivo agitador de laboratorio (DISPERMAT tipo AE03-C1), recipiente de dispersión de metal de 500 ml, disco del dispositivo agitador con Ø de 60 mm, espátula de metal.

Realización:

15 En un recipiente de dispersión de 500 ml se pesan 100 g de los componentes individuales (de acuerdo con la tabla 1) y se mezclan con ayuda de una espátula brevemente. La mezcla se agita en el dispositivo agitador con 100 - 200 r/min tanto tiempo hasta que se produzca una mezcla blanda y espesa cristalina delgada. Entonces se agita la mezcla a de 500 a 2.000 r/min hasta que se alcance una temperatura de 40 °C. Eventualmente tras esto se añaden por 100 g de endurecedor 2 g de estabilizador (ácido orgánico o inorgánico) para la estabilización del líquido. A continuación se agita posteriormente el líquido con 100 r/min tanto tiempo hasta que se alcance una temperatura de 25 °C. El residuo producido se separa por filtración. La fase líquida así obtenida se envasa y se almacena a temperatura ambiente (23 °C).

Rendimiento:

25 El rendimiento se encuentra dependiendo del mezclado entre el 75 % y el 97 %.

Mediante la adición de los estabilizadores de acuerdo con la invención aumenta el rendimiento del 75 - 90 % hasta el 83 - 97 %.

30 **Tabla 1: Composiciones de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención**

Endurecedores líquidos	cianamida	urea B1	urea B2	urea B3	urea B4	estabilizador
	proporción molar	proporción molar	proporción molar	proporción molar	proporción molar	proporción molar
H1	3	1	0,16	-	-	-
H1.S2	3	0,72	0,24	-	-	0,06
H1.S3	3	0,72	0,24	-	-	0,04
H1.S4	3	1,25	0,30	-	-	0,11
H1.S5	3	0,97	0,16	-	-	0,06
H1.S6	3	1,01	0,21	-	-	0,07
H1.S7	3	1,43	0,32	-	-	0,07
H1.S8	3	0,97	0,16	-	-	0,09
H2	2	1,0	-	-	-	-
H2.S8	2	1,0	-	-	-	0,05
H3	2	-	-	1	-	-
H3.S3	2	-	-	1	-	0,04
H4	2	-	0,07	1	-	-
H4.S3	2	-	0,07	1	-	0,04
H5	3	-	-	-	0,40	-
H5.S2	3	-	-	-	0,40	0,09

Materias primas usadas:

35 cianamida : AlzChem AG  
 urea B1 : 1,1-dimetilurea - AlzChem AG  
 urea B2 : mezcla técnica de isómeros 1,1'-(4-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) y 1,1'-(2-metil-m-fenilen)-bis-(3,3-dimetilurea) - AlzChem AG  
 urea B3 : urea - Merck KGaA  
 40 urea B4 : 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano - CAS: 39992-90-0- AlzChem AG  
 E 828 : Epikote 828 - Momentive Specialty Chemicals  
 E 828LEVEL : Epikote 828 LEVEL - Momentive Specialty Chemicals  
 estabilizador S2 : [ácido fosfórico (líquido), 85 % por análisis de Merck]

## ES 2 537 285 T3

estabilizador S3 :	[ácido salicílico (sólido) & ácido fosfórico (líquido) (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 85 % por análisis de Merck)] en la proporción 1:1
estabilizador S4 :	[ácido salicílico (sólido) puro de Merck]
estabilizador S5 :	[ácido ftálico (sólido), mín. 99,5 % de Merck]
5 estabilizador S6 :	[anhídrido ftálico (sólido), > 98 % de Merck]
estabilizador S7 :	[ácido toluen-4-sulfónico monohidratado (sólido) > 97 % de Merck]
estabilizador S8 :	[ácido sulfúrico (líquido), > 97 % de J.T. Baker]
RIMR 135 :	resina epoxídica - Momentive Specialty Chemicals
RIMH 137 :	endurecedor de amina líquido - Momentive Specialty Chemicals
10 Vestamin IPDA :	endurecedor de amina líquido - Evonik Degussa GmbH

### 2) Viscosidades de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención

#### Determinación de la viscosidad:

15 Medición en HAAKE Rheostress 1 realizada a 25 °C en mPa\*s, con 0 35 mm y 1 ° con una velocidad de cizallamiento de 5,0 1/s (segundos recíprocos)

Tabla 2: Viscosidad en mPa\*s a las temperaturas indicadas

Endurecedor	a 10 °C	a 15 °C	a 20 °C	a 25 °C	a 30 °C
H1	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S2	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S3	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S4	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S5	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S6	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S7	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H1.S8	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11	10 - 11
H2	9 - 11	7 - 9	7 - 9	6 - 8	5 - 7
H2.S8	9 - 11	7 - 9	7 - 9	6 - 8	5 - 7
H3	-	5 - 7	5 - 7	5 - 6	4 - 5
H3.S3	7 - 10	5 - 7	5 - 7	5 - 6	4 - 5
H4	8 - 10	8 - 10	7 - 9	6 - 8	5 - 7
H4.S3	8 - 10	8 - 10	7 - 9	6 - 8	5 - 7
H5	13 - 15	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11
H5.S2	13 - 15	12 - 14	11 - 13	10 - 12	10 - 11

20 La tabla 2 muestra que las viscosidades de las mezclas de acuerdo con la invención no se ven influidas por la estabilización con ácido.

### 3) Puntos de fusión de los endurecedores de acuerdo con la invención

25 Determinación de los puntos de fusión por medio del procedimiento DSC.  
Medición en Mettler Toledo DSC 822  
DSC din. -40 °C - 60 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min

30 Tabla 3: Punto de fusión

Endurecedor	primer pico	segundo pico
H1	12 - 16 °C	-
H1.S2	11 - 16 °C	-
H1.S3	12 - 17 °C	-
H1.S4	12 - 16 °C	-
H1.S5	12 - 16 °C	-
H1.S6	12 - 16 °C	-
H1.S7	12 - 16 °C	-
H1.S8	11 - 16 °C	-
H2	-24 - -22 °C	10 - 17 °C
H2.S8	12 - 19 °C	-
H3	-30 - -8 °C	13 - 15 °C
H3.S3	13 - 16 °C	-
H4	-30 - -28 °C	8 - 9 °C
H4.S3	10 - 15 °C	-
H5	13 - 17 °C	-
H5.2	12 - 16 °C	-

Los puntos de fusión de los endurecedores H2, H3 y H4 se elevan mediante la estabilización con ácido en de 30 a 40 °C, en este caso corresponden entonces los segundos picos.

II. Composición de resina epoxídica de acuerdo con la invención

5

1) Preparación de composiciones de resina epoxídica

En un recipiente de dispersión de 250 ml se pesan 100 partes en peso de resina epoxídica y 7 partes en peso de los endurecedores de acuerdo con la invención y se mezclan en el dispositivo agitador con 500 r/min durante 2 minutos. A continuación se desairea la mezcla a vacío durante 10 minutos.

10

2) Procedimientos de medición

- ° DSC din.: convencional 30 - 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min
- ° Tg en frío: convencional 30 - 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min
- ° Tg final: Tg convencional
- Calentar de 30 °C a 200 °C con 20 °C/min
- Mantener durante 10,0 min a 200 °C
- Enfriar de 200 °C a 50 °C con 20 °C/min
- Mantener durante 5,0 min a 50 °C
- Calentar de 50 °C a 200 °C con 20 °C/min
- Mantener durante 10,0 min a 200 °C
- Enfriar de 200 °C a 50 °C con 20 °C/min
- Mantener durante 5,0 min a 50 °C
- Calentar de 50 °C a 220 °C con 20 °C/min
- ° Viscosidad a 25 °C en Pa\*s (cono de 1 °)
- ° Tiempo de gelificación a 140 °C
- ° Ensayos de infusión en la placa de calefacción a 80 °C

15

20

25

30

Tabla 4: Ensayos de uso de composición de resina epoxídica con endurecedores líquidos de acuerdo con la invención (sin estabilización: no de acuerdo con la invención) - respectivamente 100 partes en peso de resina epoxídica, 7 partes en peso de endurecedores líquidos o mezcla en polvo, en caso de que no se indique lo contrario

N.º	Composición de resina epoxídica	DSC din. pico [°C]	DSC din. inicio [°C]	Calor integral [J/g]	Tiempo de gelificación a 140 °C en min:s	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad a 25 °C en Pa*s
E1	E828 : (mezcla en polvo: cianamida + B1 + B2) (sin estabilizador)	153,3	142,0	143	03:30	119	5,7
E2	E828 : H1 (sin estabilizador)	147	136	287	03:40	123	4,0
E2.S2	E828LVEL : H1.S2	153	143	288	04:30	123	4,8
E2.S3	E828LVEL: H1.S3	153	143	249	04:30	124	4,1
E2.S4	E828LVEL : H1.S4	150	139	235	04:10	126	4,5
E2.S5	E828LVEL : H1.S5	150	140	247	04:15	123	4,7
E2.S6	E828LVEL: H1.S6	150	140	287	04:15	124	4,6
E2.S7	E828LVEL : H1.S7	150	142	282	04:30	126	4,2
E2.S8	E828LVEL : H1.S8	149	140	366	04:00	124	4,1
E3	E828 : (mezcla en polvo: cianamida + B1) (sin estabilizador)	144,7	130,0	339	04:10	122	5,5
E4	E828 : H2 (sin estabilizador)	143	128	380	03:15	126	3,4
E4.S8	E828LVEL : H2.S8	148	138	422	03:45	125	4,3

N.º	Composición de resina epoxídica	DSC din. pico [°C]	DSC din. inicio [°C]	Calor integral [J/g]	Tiempo de gelificación a 140 °C en min:s	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad a 25 °C en Pa*s
E5	E828 : (mezcla en polvo: cianamida + B3) (sin estabilizador)	171,4	158,1	150	53:00	138	n.m.
E6	E828 : H3 (sin estabilizador)	172	156	65	32:00	144	3,9
E6.S3	E828LEVEL : H3.S3	173	163	30	44:00	137	4,4
E7	E828: (mezcla en polvo: cianamida + B3 + B2) (sin estabilizador)	162,7	140,9	169	10:00	130	n.m.
E8	E828 : H4 (sin estabilizador)	154	135	310	05:30	137	4,8
E8.S3	E828LEVEL : H4.S3	160	142	283	10:00	139	5,1
E9	E828 : VESTAMIN IPDA 100 : 23 (sin estabilizador)	115,5	79,7	453	13:30 a 80 °C	99	5,3
E10	RIMR135 : RIMH137 100 : 30 (sin estabilizador)	125,9	87,9	436,0	40:00 a 80 °C	98	4,1
E11	E828 : H5	139,0	147,3	296	04:50	131	5,5
E11.S2	E828 : H5.S2	145,9	152,8	380	05:30	130	5,8
n.m. = no medible, en la adición individual de los polvos se forman aglomerados que impiden una medición exacta de la viscosidad en la resina epoxídica							

A partir de la tabla 4 pueden leerse las ventajas de los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención durante el endurecimiento de las resinas epoxídicas en comparación con las adiciones individuales de los endurecedores y aceleradores comparables como componentes en polvo.

5 En el caso de las mezclas líquidas de acuerdo con la invención comienza el endurecimiento en comparación con las mezclas en polvo de iguales composiciones en su totalidad a bajas temperaturas, los tiempos hasta que se inicia la polimerización (tiempo de gelificación a 140 °C) son más cortos. Las mezclas de acuerdo con la invención reducen la viscosidad de las resinas epoxídicas significativamente hasta aproximadamente el 50 %, lo que recomienda su uso como endurecedor para sistemas de resina de infusión y aumentan sus temperaturas de transición vítrea. Las cantidades de calor integral más altas en su totalidad (J/g) indican una reacción más espontánea de las mezclas de acuerdo con la invención en comparación con los componentes individuales en polvo usados como endurecedores y aceleradores. Además se requiere únicamente la mitad o un tercio de la cantidad de endurecedor (en comparación con endurecedores de amina líquidos conocidos). Mediante esto puede realizarse una ventaja de costes considerable.

10 En comparación con esto, si bien los endurecedores de amina líquidos conocidos y habituales, tales como por ejemplo RIMH 137 (empresa Momentive) o IPDA (empresa Evonik), muestran temperaturas de endurecimiento más bajas, sin embargo las muestras de acuerdo con la invención inician la polimerización en tiempos comparables y alcanzan temperaturas de transición vítrea mucho más altas.

25 Además, la visión general muestra que se modifican sólo ligeramente las reactividades de los endurecedores de acuerdo con la invención mediante la estabilización con ácidos en comparación con las mezclas base. Las reactividades se vuelven algo más bajas mediante la estabilización con ácido. También las temperaturas de transición vítrea y las viscosidades permanecen en el mismo orden de magnitud.

Tabla 5: Latencias de las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la tabla 4 en días (d) - a 23 °C en el armario climatizado (viscosidad medida a 25 °C)

N.º	Inicio	1d	4d	5d	6d	7d	8d	10d	12d	16d	18d	20d	25d	30d	35d	40d	Resultado
E1	5,7	4,8	7,2	10	21	102	>500	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E2	4,0	4,2	10,1	17,9	40,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 días
E2.S2	4,8	4,8	4,9	4,9	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	6,9	12,7	25,1	-	-	-	-	16-17 días
E2.S3	4,1	4,1	4,1	4,2	4,3	4,6	4,8	5,5	6,7	11,9	62,8	-	-	-	-	-	días 14-15
E2.S4	4,5	4,5	4,6	4,8	4,9	7,9	13,9	55,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7-8 días
E2.S5	4,7	4,7	4,8	4,9	5,7	6,6	11,0	32,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7-8 días
E2.S6	4,6	4,6	4,7	4,9	5,3	6,5	11,5	42,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7-8 días
E2.S7	4,2	4,3	4,5	5,0	6,0	7,0	11,0	38,1	-	-	-	-	-	-	-	-	7-8 días
E2.S8	4,1	4,3	4,6	5,2	5,4	5,7	9,7	21,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7-8 días
E3	5,5	5,6	14	14	14	21	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 días
E4	3,4	3,9	9,5	53,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3 días
E4.S8	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,5	4,7	4,9	11,9	133	-	-	-	-	-	-	10-11 días
E5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	sólido	-	-	-	-	-	-	-
E6	3,9	3,9	4,2	4,4	5,6	8,1	13,0	130	-	-	-	-	-	-	-	-	7 días
E6.S3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,6	6,8	38,4	35 días
E7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	sólido	-	-	-	-	-	-	n.m.
E8	4,8	4,8	5,2	6,7	13,9	47,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5 días
E8.S3	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,2	5,3	5,5	5,7	5,9	13,1	33,0	-	30 días
E9	5,3	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	> 1 día
E10	4,1	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	> 1 día
E11	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,6	5,7	6,7	8,0	12,9	37,6	-	-	-	-	17 días
E11.S2	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,9	6,0	6,1	6,4	7,8	10,1	40 días

n.m. = no medible, en la adición individual de los polvos se forman aglomerados que impiden una medición exacta de la viscosidad en la resina epoxídica

Las capacidades de almacenamiento = latencias de sistemas de endurecedores/aceleradores en la resina epoxídica se caracterizan considerablemente por la solubilidad de estos sistemas en la resina. La relativa insolubilidad de sistemas de endurecedores/aceleradores en forma de polvo a temperaturas < 60 °C en resina epoxídica permiten largos tiempos de almacenamiento de estas mezclas sin que los componentes reaccionen entre sí.

Las mezclas de endurecedores/aceleradores líquidos en la resina epoxídica pueden esperar una rápida reacción de los componentes entre sí, lo que acaba en capacidades de almacenamiento = latencias muy limitadas. Esto lo muestran los endurecedores de amina expuestos en la tabla 5 (RIMH 137 empresa Momentive y Vestamin IPDA empresa Evonik).

Sin embargo, sorprendentemente, los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención no muestran a temperatura ambiente ninguna reacción rápida con resinas epoxídicas, por tanto su capacidades de almacenamiento = latencias en resinas epoxídicas son claramente más largas que los sistemas de endurecedores de amina líquidos clásicos.

En la tabla 5 se muestra la acción total de los endurecedores de acuerdo con la invención con estabilización con ácido en comparación con sus mezclas base. Las latencias de las mezclas estabilizadas se prolongan drásticamente, lo que eleva esencialmente la seguridad de uso de formulaciones de resina epoxídica en la aplicación como formulaciones de resina de infusión o de inyección de un solo componente.

Ensayo en placas Petri:

Se pesan 30 g de una mezcla de E828LVEL y un endurecedor líquido en la proporción 100:7,0 en una placa Petri (tratada previamente como medio de separación con XTEND Release 19CMS) con un Ø de 10 cm y se cierran con una tapa. La placa Petri se pone a 80 °C en el armario de secado y se saca de nuevo después de que la mezcla se haya vuelto sólida. Tras el enfriamiento se saca el disco producido y se usa una parte del disco para una determinación de Tg en frío y Tg final.

Tabla 6: determinación de Tg en frío y Tg final de composiciones de resina epoxídica de acuerdo con a invención de acuerdo con la tabla 4

N.º	Composición de resina epoxídica	Tg en frío [°C]	Calor residual [J/g]	Tg final [°C]
E2	E828LVEL : H1	82,0	54	132
E2.S8	E828LVEL : H1.S3	71,5	103	131
E2.S3	E828LVEL : H1.S3	69,1	131	129
E4.S1	E828LVEL : H4	89,9	82	132
E4.S8	E828LVEL : H4.S8	63,0	158	126
E11.S2	E828LVEL : H5.S1	97,2	72	139

Durante el curado de la masa se comportan las mezclas de acuerdo con la invención tal como sus mezclas de partida no estabilizadas

Realización de ensayo de infusión:

Se mezclan las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la tabla 4 en un recipiente de almacenamiento que puede calentarse y se calientan previamente. El tubo flexible de alimentación se introduce en el recipiente de almacenamiento y se fija, el tubo flexible de descarga (véase la estructura de un ensayo de infusión, tabla 7) se une a través de una válvula de seguridad con la bomba de vacío, la bomba se conecta. La placa de calefacción (ésta simula el molde que puede calentarse) se lleva a la temperatura de infusión. Con la aplicación de vacío se succiona la composición de resina epoxídica a través del material compuesto de fibras. Tras la completa impregnación se desconectan el tubo de alimentación y el tubo de descarga y se tapan, toda la estructura se endurece ahora hasta la placa de calefacción para dar un material laminado. Tras el completo endurecimiento y enfriamiento se separa de la estructura el material laminado.

Tabla 7: estructura de material compuesto de fibras para los ensayos de infusión

Componente	Material
Capa base	Lámina de vacío de R&G n.º 390160
Impermeabilización	Tacky Tape SM5126-1/2" x X1/8 "
Película de separación (inferior)	Nylon Peel ply (ligamento de lino 64 g/m <sup>3</sup> ) mezclado
Material laminado (fibras de vidrio)	3 capas de Atlas FK 144 (296 g/m <sup>3</sup> )
Película de separación (superior)	Nylon Peel ply (ligamento de lino 64 g/m <sup>3</sup> ) mezclado
Lámina de separación	Lámina de separación de R&G n.º 390190
Película de aireación	Material no tejido de R&G n.º 390180
Maya de vacío	Red de desaireación de 150 g/m <sup>3</sup> (sentido de la marcha - negra)
Lámina de vacío	Lámina de vacío de R&G n.º 390160

Componente	Material
Tubos flexibles (de alimentación y de descarga)	PVC, transparente (3,0 mm de Ø interno, 5,0 mm de Ø externo)
Soporte	Placa de vidrio

Molde: placa de calefacción

Recipiente de almacenamiento: vaso de precipitados

5

Vacío: bomba de vacío convencional (<20 mbar)

Tabla 8: ensayo de infusión con composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la tabla 4 - resina : endurecedor en la proporción 100 : 7,0 (comparaciones)

Composición de resina epoxídica	Tiempo de inyección en minutos	Tiempo de endurecimiento en h, temperatura en °C	Tg en frío	Tg final	Observaciones
E2	5	1 h 59 - 63 °C 5 h 69 - 74 °C	72	128	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E2.S3	4	4,25 h 80 °C	107	134	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E4	12	20 h 70 °C	79	137	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E6	45	6 h 80 °C	56	134	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E8	45	5,5 h 75 °C-78 °C	97	140	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E9	20	6 h 70 °C	93	99	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E10	18	6,5 h 40 °C y a continuación 16 h 80 °C	68	93	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos

10

Los sistemas de endurecedores/aceleradores en forma de polvo de los componentes individuales no son adecuados para la polimerización de las resinas epoxídicas según el procedimiento de infusión. Sus mezclas con resina epoxídica se filtran (se separan) en los puntos de succión de los tejidos de malla fina y ya no están a disposición para un endurecimiento de las resinas epoxídicas. Por consiguiente, las composiciones de resina epoxídica E1, E3, E5, E7 no son adecuadas para la fabricación de materiales compuestos por medio de procedimientos de infusión. La tabla 8 muestra sin embargo que las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención E2, E4, E6 y E8, que contienen los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención H1, H2, H3 y H4, como los sistemas de amina de dos componentes conocidos (RIMH 137 empresa Momentive, IPDA empresa Evonik), permiten una impregnación de las fibras del tejido según el procedimiento de infusión en intervalos de tiempo comparables. Según esto, requieren sin embargo por regla general tiempos de endurecimiento más cortos a 80 °C y alcanzan temperaturas de transición vítrea claramente más altas.

15

20



Además, en comparación con los sistemas de amina de dos componentes (RIMH 137 empresa Momentive, IPDA empresa Evonik) se requiere una cantidad claramente más baja de endurecedores.

5 También se muestra la superioridad de los nuevos endurecedores líquidos, alcanzándose una temperatura de transición vítrea más alta ( $T_g$  final) en el material compuesto.

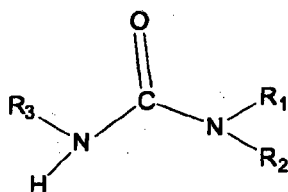
También en el ensayo de infusión pueden usarse todos los endurecedores de acuerdo con la invención como sus mezclas de partida no estabilizadas.

## REIVINDICACIONES

1. Endurecedores líquidos para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular de resinas epoxídicas, que comprenden

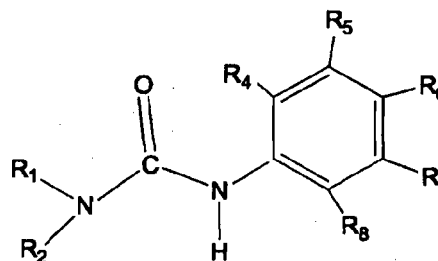
5

- a) cianamida;  
b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II)



Fórmula (I)

10



Fórmula (II)

donde para los restos se aplica respectivamente de manera simultánea o independientemente entre sí:

15

$R^1, R^2$  = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  o juntos con formación de un anillo de alquileno  $C_3$  a  $C_{10}$ ;

$R^3$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , arilo, arilalquilo, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilalquilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ ;

20

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , arilo, arilalquilo,

25

$-CF_3$ ,  
 $-NHC(O)NR^1R^2$ ,

alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o

arilalquilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ ; y c) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos.

30

2. Endurecedores líquidos según la reivindicación 1, **caracterizados por que** los endurecedores comprenden cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

35

3. Endurecedores líquidos según la reivindicación 1 o 2, **caracterizados por que** el endurecedor además de cianamida, al menos un derivado de urea y el estabilizador no comprende disolventes o solubilizadores o está libre de disolventes o libre de solubilizadores .

40

4. Endurecedores líquidos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** el endurecedor comprende al menos dos derivados de urea distintos.

45

5. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende un derivado de urea de fórmula (I), donde para los restos se aplica respectivamente de manera simultánea o independientemente entre sí:

$R^1, R^2$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ ;

$R^3$  = hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$ , alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ , cicloalquilo  $C_3$  a  $C_{15}$  sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$  o arilo sustituido con  $-NHC(O)NR^1R^2$ .

50

6. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor contiene a) cianamida, b) un derivado de urea seleccionado del grupo de urea, 1,1-dimetilurea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea, 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea, 3-fenil-1,1-dimetilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, 1,1'-(metilendi-p-fenil)-bis-(3,3-dimetilurea), 3-(3-trifluorometilfenil)-1,1-dimetilurea, 1,1'-(2-metil-m-fenil)-bis-(3,3-dimetilurea) y/o 1,1'-(4-metil-m-fenil)-bis-(3,3-dimetilurea) y c) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos.

55

7. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como ácido inorgánico u orgánico se usa un ácido seleccionado del grupo de ácido salicílico, ácido ftálico, ácido toluensulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus anhídridos o mezclas de los mismos.
- 5 8. Composición de resina epoxídica que comprende
- a) al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y
  - b) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.
- 10 9. Composición de resina de poliuretano que comprende
- a) al menos una resina de poliuretano que puede endurecerse y
  - b) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.
- 15 10. Material compuesto que comprende
- a) un material de soporte, en particular un material de fibras,
  - b) al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y/o resina de poliuretano que puede endurecerse y
  - c) al menos un endurecedor líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7.
- 20 11. Uso de endurecedores líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 para el endurecimiento de composiciones que comprenden al menos una resina epoxídica que puede endurecerse y/o resina de poliuretano que puede endurecerse.
- 25 12. Uso de endurecedores líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 para el endurecimiento de materiales de fibras impregnados o tejidos, géneros de punto por trama o materiales trenzados impregnados.