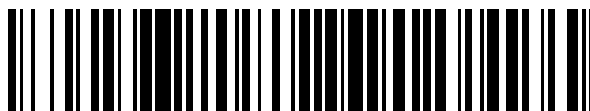


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 231**

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 12705309 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2678368**

54 Título: **Nuevos agentes de curado 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:

18.06.2015

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
HUBER, MICHAELA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 538 231 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

Nuevos agentes de curado para resinas epoxídicas

5 La presente invención se refiere a mezclas novedosas, que contienen cianamida y al menos un derivado de urea, agentes de curado líquidos para el curado de resinas epoxídicas así como composiciones de resina epoxídica que comprenden agentes de curado líquidos para la producción de materiales compuestos de fibra.

10 El uso de resinas epoxídicas termoendurecibles está extendido debido a su buena resistencia a productos químicos, sus muy buenas propiedades térmicas y mecánicas dinámicas así como su alta capacidad de aislamiento eléctrico. Además, las resinas epoxídicas exhiben una buena adhesión a muchos sustratos y son por consiguiente altamente adecuadas para el uso en materiales compuestos de fibra (*composites*). Para el uso en materiales compuestos de fibra, son deseables tanto una buena humectación de las fibras, es decir una baja viscosidad de la formulación de resina seleccionada para producir el material compuesto, como altas propiedades mecánicas después del endurecimiento.

15 Se usan distintos procedimientos para producir piezas moldeadas a partir de los materiales compuestos de fibras, tal como, por ejemplo, el procedimiento de preimpregnado, distintos procedimientos de infusión o inyección, en particular, los procedimientos de RTM (*Resin Transfer Molding*, moldeo por transferencia de resina). De estos procedimientos, los procedimientos de infusión o inyección, en particular, han ganado importancia en los últimos años. Por ejemplo, en los procedimientos de infusión, en los cuales los materiales secos de refuerzo, tal como, por ejemplo, esteras de fibras, productos no tejidos, productos tejidos o productos tejidos de punto, colocados en una herramienta abierta se cubren con una película impermeable al vacío, y después de la aplicación del vacío, estos se impregnan con formulaciones de resina a través de canales distribuidores. Estos procedimientos tienen la ventaja que se pueden moldear grandes elementos con geometrías complejas en un corto tiempo.

20 La formulación de resina epoxídica para un procedimiento de infusión o procedimiento de RTM debe presentar una baja viscosidad, para permitir la impregnación de los materiales de fibra en el vacío en un tiempo correspondiente. Si se usan formulaciones de resina con viscosidades demasiado altas o se usan formulaciones de resina, que durante los periodos de inyección generan demasiado rápidamente viscosidades demasiado altas, se obtienen piezas no impregnadas y otros defectos en el material compuesto generado.

25 El curado de resinas epoxídicas transcurre de acuerdo con diferentes mecanismos. Además del curado con fenoles o anhídridos, frecuentemente el curado se lleva a cabo con aminas. Estas sustancias son principalmente líquidas y se pueden mezclar muy bien con resinas epoxídicas. Debido a su alta reactividad y por consiguiente su muy baja latencia, las composiciones de resina epoxídica de este tipo se producen en forma de dos componentes. Esto significa que la resina (componente A) y el agente de curado (componente B) se almacenan por separado y no se mezclan en la relación correcta hasta poco antes del uso. "Latente" significa en este sentido que una mezcla de los componentes individuales es estable en condiciones de almacenamiento definidas. Estas formulaciones de resina de dos componentes también se denominan formulaciones de resina de curado en frío, los agentes de curado usados para esto se seleccionan principalmente del grupo de las aminas o amidoaminas.

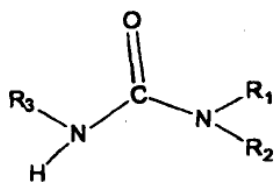
30 Las formulaciones de resina epoxídica de curado en caliente, de solo un componente, por el contrario, se prefabrican en forma lista para el uso, es decir, la resina epoxídica y el agente de curado se mezclan por el fabricante. Por lo tanto, se excluyen los errores de mezclado de los componentes individuales durante el uso *in situ*. Una condición previa de estos son los sistemas de agentes latentes de curado, que no reaccionan (son almacenables) con la resina epoxídica a temperatura ambiente, pero reaccionan fácilmente cuando se calientan, en función del aporte de energía. Un agente de curado particularmente adecuado y también barato para estas formulaciones de resina epoxídica de un solo componente es, por ejemplo, diciandiamida. En condiciones ambientales, las correspondientes mezclas de resina/agente de curado se pueden almacenar listas para el uso hasta doce (12) meses.

35 Por desgracia, estas mezclas de resina epoxídica con diciandiamida altamente latente u otros agentes de curado altamente latentes tienen la desventaja que los agentes de curado en resinas epoxídicas son sólo poco solubles y en el procedimiento de infusión o de inyección para la producción de materiales compuestos de fibra se mantienen y se filtran en los sitios de entrada para la resina de las esteras de fibras. Por lo tanto, se impide una mezcla homogénea antes de la aplicación del agente de curado en las resinas en el material compuesto. Con ello se impide un endurecimiento de todo el material compuesto.

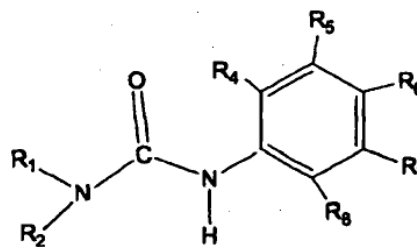
40 La presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar sustancias o mezclas novedosas para el curado de resinas de polímero curables, en particular resinas epoxídicas, que pueden usarse para la producción de materiales compuestos y matrices reforzadas con fibra. En este sentido existía además la necesidad de que tales agentes de curado reúnan en sí las ventajas de los agentes de curado de amina conocidos y de los agentes de curado de polvo de diciandiamida, sin tomar sus desventajas, tal como baja latencia o filtración de las partículas. Estos nuevos agentes de curado presentarán una latencia suficientemente alta en un intervalo de temperatura de 15 °C a 30 °C y permitirán por completo una reticulación de la resina epoxídica, serán solubles o completamente miscibles en

resinas epoxídicas y serán adecuados para el uso en procedimientos de infusión, inyección o de RTM.

Estos objetivos se resuelven mediante agentes de curado líquidos de acuerdo con la reivindicación 1 y mezclas líquidas de acuerdo con la reivindicación 7. Por lo tanto es una mezcla líquida como agente de curado para el curado de resinas de polímero, en particular de resinas de polímero curables, en particular de resinas epoxídicas que contienen a) cianamida y b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II)



Fórmula (I)



Fórmula (II)

en las que para los restos en cada caso al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido y al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 es distinto de hidrógeno:

R^1 , R^2 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con la formación de un anillo alquileno C3 a C10;

R^3 = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

cicloalquilo C3 a C15 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 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo, $-CF_3$, $-NHC(O)NR^1R^2$,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o

arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$;

Objeto de la presente invención, contiene la cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

En este sentido es esencial para la invención que cianamida se encuentra siempre en una cantidad equimolar o en un exceso de como máximo 4 : 1 con respecto a la cantidad total de todos los derivados de urea. Sólo en este intervalo de relaciones existen mezclas líquidas, que son adecuadas para el uso como agente de curado para el curado de resinas de polímero curables, en particular resinas epoxídicas.

Es esencial para la invención que la composición de acuerdo con la invención es líquida, dado que los componentes en las relaciones de cantidades indicadas forman una mezcla eutéctica. Es decir, la composición no se encuentra en forma sólida y en particular no se encuentra como polvo. Solo debido a que la composición de acuerdo con la invención se encuentra en forma líquida, puede utilizarse para el procedimiento de infusión o el procedimiento de inyección. Se estableció sorprendentemente que se obtiene una mezcla eutéctica y por lo tanto una composición líquida exclusivamente cuando cianamida y derivado de urea se encuentran en una relación molar de 1 : 1 a 4 : 1. Ya con el uso de por ejemplo dicianamida en lugar de cianamida no se obtiene ninguna mezcla líquida.

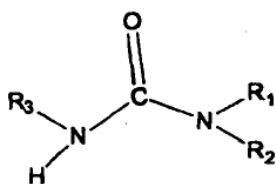
Preferentemente, como derivado de urea de fórmula (I) o (II) se utiliza metilurea o/ y dimetilurea. Si bien es posible el uso de urea, es decir, compuestos, en los que R^1 , R^2 y R^3 representan en cada caso hidrógeno, según la invención es menos preferente.

Además se prefieren mezclas o agentes de curado, que no contienen urea, es decir un compuesto de fórmula (I), en la que $R^1 = R^2 = R^3 = H$.

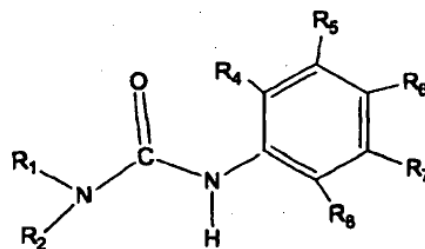
Sorprendentemente se descubrió que mezclas intensivas de cianamida con derivados de urea de acuerdo con la fórmula (I) o fórmula (II) con los significados indicados anteriormente, dan como resultado mezclas líquidas a mezclas semilíquidas con bajos puntos de fusión (en comparación con las sustancias de partida), que se disuelven a temperatura ambiente por completo en resina epoxídica o se mezclan por completo. Aunque analíticamente, ahora como antes, existen sustancias separadas, los análisis de DSC muestran picos de fusión endotérmicos de sistemas de una sola sustancia. Su modo de acción en la resina epoxídica es comparable con las propiedades de curado de dicianamida acelerada con imidazoles y se encuentra a < 100 °C. A pesar de ello, a temperatura ambiente se

mantiene una latencia de varios días hasta varias semanas. Además se reduce considerablemente la viscosidad de resinas epoxídicas, mediante lo cual estas mezclas son excelentemente adecuadas para el uso en resinas de infusión.

- 5 Por lo tanto, son también agentes de curado líquidos para el curado de resinas de polímero, en particular de resinas de polímero curables, en particular resinas epoxídicas que comprenden a) cianamida y b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II)



Fórmula (I)



Fórmula (II)

- 10 en las que para los restos en cada caso al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido:
- 15 $R^1, R^2 =$ al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con la formación de un anillo alquileno C3 a C10;
- $R^3 =$ hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo, alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$, cicloalquilo C3 a C15 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 $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 =$ al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo, $-CF_3$, $-NHC(O)NR^1R^2$, alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$, arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$;

25 Objeto de la presente invención, comprenden la cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

30 Es esencial para la invención en este sentido que cianamida se encuentra siempre en una cantidad equimolar o hasta un exceso de como máximo 4 : 1 con respecto a la cantidad total de todos los derivados de urea. Sólo en este intervalo de relaciones, existen los agentes de curado líquidos para el curado de resinas de polímero curables, en particular resinas epoxídicas, que son especialmente adecuados para el uso en materiales compuestos.

35 En particular está previsto de acuerdo con la presente invención, que la relación molar de cianamida : derivado 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.

40 De este modo, por una mezcla líquida o un agente de curado líquido de acuerdo con la presente invención se entenderá una mezcla o un agente de curado, que presenta un punto de fusión S_m con $S_m < 20^\circ C$ (presión normal) o a una temperatura de $20^\circ C$ (presión normal) se encuentra en forma líquida y que presenta una viscosidad de menos de 1 Pa*s. Las mezclas o agentes de curado de acuerdo con la invención presentan preferentemente una viscosidad de ≤ 100 mPa*s, más preferentemente de < 20 mPa*s y aún más preferentemente de ≤ 12 mPa*s a $25^\circ C$. Se prefieren especialmente sin embargo aquellas mezclas líquidas o agentes de curado líquidos, que presentan un punto de fusión S_m con $S_m < 10^\circ C$ (presión normal), de manera muy especialmente preferente un punto de fusión S_m con $S_m < 0^\circ C$ (presión normal), o a una temperatura de $10^\circ C$ (presión normal), de manera muy especialmente preferente a una temperatura de $0^\circ C$ (presión normal), se encuentran en forma líquida y presentan una viscosidad de menos de 1 Pa*s.

45 Ha de destacarse en este sentido que estos agentes de curado o mezclas se encuentren líquidas como tal y en particular aparte de cianamida y al menos un derivado de urea no comprendan ningún disolvente o solubilizante y por lo tanto estén libres de disolvente o libres de solubilizante. A este respecto, en el contexto de la presente invención, por un disolvente o solubilizante ha de entenderse cualquier disolvente o medio disolvente o solubilizante orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos, que se usa en la síntesis química o en la analítica para la producción de una disolución. Como libre de disolvente o libre de solubilizante se entiende en el contexto de la presente invención una mezcla o agente de curado, que está esencialmente libre de disolventes o de solubilizantes y debido a la producción contiene como máximo el 1,0 % en peso, en particular como máximo el 0,7 % en peso, en

particular como máximo el 0,5 % en peso de disolvente o solubilizante y de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso y de manera muy especialmente preferente ningún disolvente o solubilizante.

5 Además en el contexto de la presente invención por alquilo C1 a C15 se entenderá un resto alquilo lineal o ramificado, que presenta la fórmula general C_nH_{2n+1} , en la que $n = 1$ a 15. A este respecto está previsto en particular que alquilo C1 a C15 signifique 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.

10 Se prefieren aquellos restos alquilo C1 a C15, que por su parte están monosustituidos o polisustituidos con alquilo C1 a C5. Alquilo C1 a C5 de acuerdo con la presente invención puede significar metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimeteililo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo o 1-etilpropilo. Por consiguiente, alquilo de acuerdo con la presente invención puede significar en particular también 1-metiletilo, 1-metilpropilo, 1-metilbutilo, 1-metilpentilo, 1-metilhexilo, 1-metilheptilo, 1-metiloctilo, 1-metilnonilo, 1-metildecano, 1-etilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etilpentilo, 1-etilhexilo, 1-etilheptilo, 1-etiloctilo, 1-etilnonilo, 1-etildecano, 2-metilpropilo, 2-metilbutilo, 2-metilpentilo, 2-metilhexilo, 2-metilheptilo, 2-metiloctilo, 2-metilnonilo, 2-metildecano, 2-etilpropilo, 2-etilbutilo, 2-etilpentilo, 2-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etiloctilo, 2-etilnonilo, 2-etildecano, 1,1-dimeteililo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilpentilo, 1,1-dimetilhexilo, 1,1-dimetilheptilo, 1,1-dimetiloctilo, 1,1-dimetilnonilo, 1,1-dimetildecano, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,2-dimetilpentilo, 1,2-dimetilhexilo, 1,2-dimetilheptilo, 1,2-dimetiloctilo, 1,2-dimetilnonilo, 1,2-dimetildecano, 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-metildecano, 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.

25 Además preferentemente un resto alquilo C1 a C15, en particular metilo, etilo, propilo, butilo, puede estar sustituido por su parte también con un resto cicloalquilo C3 a C15, presentando cicloalquilo C3 a C15 el significado representado más adelante. Por consiguiente, alquilo C1 a C15 en particular también puede significar (cicloalquil C3 a C15)-metilo, 1-(cicloalquil C3 a C15)-1-etilo, 2-(cicloalquil C3 a C15)-1-etilo, 1-(cicloalquil C3 a C15)-1-propilo, 2-(cicloalquil C3 a C15)-1-propilo o 3-(cicloalquil C3 a C15)-1-propilo, presentando cicloalquilo C3 a C15 el significado reproducido más adelante.

En el contexto de la presente invención, por cicloalquilo C3 a C15 se entenderá 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, cicloalquilo C3 a C15 puede significar ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, pudiendo estar estos restos cicloalquilo por su parte además preferentemente monosustituidos o polisustituidos con restos alquilo C1 a C5 del significado reproducido anteriormente. Además preferentemente, por consiguiente, cicloalquilo C3 a C15 puede significar 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-ciclobutilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-cicloheptilo, 4-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-cicloheptilo, 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, 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, 1,3,3-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 1,3,6-trimetil-1-ciclohexilo, 1,4,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,3-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,2,6-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,3-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,3,6-trimetil-1-ciclohexilo, 2,4,4-trimetil-1-ciclohexilo, 2,4,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,4,6-trimetil-1-ciclohexilo, 2,5,5-trimetil-1-ciclohexilo, 2,5,6-trimetil-1-ciclohexilo, 2,6,6-trimetil-1-ciclohexilo, 3,3,4-trimetil-1-ciclohexilo, 3,3,5-trimetil-1-ciclohexilo, 3,3,6-trimetil-1-ciclohexilo, 3,4,4-trimetil-1-ciclohexilo, 3,4,5-trimetil-1-ciclohexilo, 3,4,6-trimetil-1-ciclohexilo, 3,5,6-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,3,3-tetrametil-1-ciclopropilo, 2,2,3,3-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-

ciclohexilo, 2,2,4,4-tetrametil-1-ciclohexilo, 2,2,5,5-tetrametil-1-ciclohexilo, 3,3,4,4-tetrametil-1-ciclohexilo, 3,3,5,5-tetrametil-1-ciclohexilo, 1-etil-1-ciclopropilo, 1-etil-1-ciclobutilo, 1-etil-1-ciclopentilo, 1-etil-1-ciclohexilo, 1-etil-1-cicloheptilo, 2-etil-1-ciclopropilo, 2-etil-1-ciclobutilo, 2-etil-1-ciclopentilo, 2-etil-1-ciclohexilo, 2-etil-1-cicloheptilo, 3-etil-1-ciclobutilo, 3-etil-1-ciclopentilo, 3-etil-1-ciclohexilo, 3-etil-1-cicloheptilo, 4-etil-1-ciclohexilo o 4-etil-1-cicloheptilo.

De acuerdo con la presente invención R^1 y R^2 también pueden significar juntos alquileo C3 a C10, formando R^1 y R^2 junto con el nitrógeno del derivados de urea un anillo que contiene nitrógeno. En particular puede estar previsto en este sentido que R^1 y R^2 signifiquen juntos etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno, pudiendo estar estos restos alquileo por su parte opcionalmente monosustituídos o polisustituídos con restos alquilo. A este respecto R^1 y R^2 forma junto con el nitrógeno del derivados de urea una aziridina, azetidina, azolidina, azinan o azepan, que por su parte puede estar opcionalmente mono sustituido o polisustituido con restos alquilo C1a C5 del significado representado anteriormente.

De acuerdo con la presente invención $-NHC(O)NR^1R^2$ significa un resto 1-ureaílo, que en el N3 está sustituido con R^1 y R^2 , presentando R^1 y R^2 los significados representados anteriormente.

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

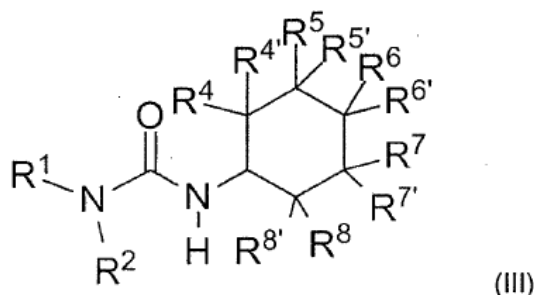
De acuerdo con la presente invención arilo significa en particular un resto arilo aromático con 3 a 20 átomos de carbono, que además puede estar sustituido preferentemente por su parte (monosustituido o polisustituido) con un resto alquilo C1 a C5 del significado representado anteriormente. De manera especialmente preferente puede estar previsto que como resto arilo se use un resto benceno, resto naftaleno, resto antraceno o resto perileno, que por su parte puede estar monosustituido o polisustituido con un resto alquilo C1 a C5 del significado representado anteriormente. Por consiguiente, arilo significa en particular toluílo, xilenilo, pseudocumolilo o mesitilenilo.

De acuerdo con la presente invención arilalquilo significa un resto alquilo C1 a C15 del significado representado anteriormente, que está sustituido con un resto arilo del significado representado anteriormente. En particular arilalquilo puede significar un resto bencilo. De manera especialmente preferente, los agentes de curado o mezclas líquidas 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) R^1 y R^2 tienen el significado indicado anteriormente y R^3 el significado hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o cicloalquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$.

De manera especialmente preferente los agentes de curado líquidos o mezclas líquidas de acuerdo con la invención comprenden al menos un derivado de urea de fórmula (I), en la que al menos uno de los restos R^1 y R^2 representa un resto metilo. Se prefiere especialmente metilurea o N,N-dimetilurea (es decir $R^1 = R^2 =$ metilo y $R^3 = H$).

Además se prefieren derivados de urea alifáticos de acuerdo con la fórmula (I), en la que R^1 y R^2 tienen el significado indicado anteriormente, en particular hidrógeno, metilo, etilo, y R^3 significa cicloalquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$.

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



en la que R^1 , R^2 , R^4 , R^4 , R^5 , R^5 , R^6 , R^6 , R^7 , R^7 y R^8 , R^8 presentan los significados indicados anteriormente y en particular al mismo tiempo o independientemente entre sí significan:

R^1 , R^2 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con la formación de un anillo alquileo C3 a C10;

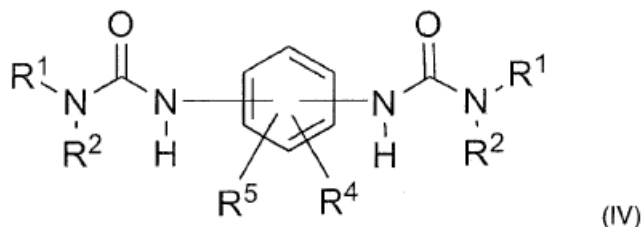
R^4 , R^4 , R^5 , R^5 , R^6 , R^6 , R^7 , R^7 , R^8 , R^8 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15,

-NHC(O)NR¹R² o
alquilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R².

Además se prefieren agentes de curado líquidos o mezclas que comprenden derivados de urea alifáticos de fórmula (III) en la que R¹ y R² significan al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno o metilo y R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ significan al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, -NHC(O)NR¹R² o metilo o etilo sustituido con -NHC(O)NR¹R². Se prefiere especialmente 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano (es decir, R¹ = R² = R⁵ = R⁶ = R⁷ = metilo y R³ = -CH₂-NHC(O)N(CH₃)₂ y R⁴ = R⁴ = R⁶ = R⁸ = hidrógeno).

Sin embargo, puede estar previsto también que los agentes de curado 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 en los que los restos R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ significan al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, -NHC(O)NR¹R², arilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R² o arilalquilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R².

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



en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ presentan los significados indicados anteriormente y en particular al mismo tiempo o independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C1-C15. Preferentemente los restos R¹ y R² en relación con la fórmula (IV) significan 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) (es decir R¹ = R² = R⁵ metilo y R⁴ hidrógeno).

De acuerdo con una forma de realización adicional puede estar previsto en particular que los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención para el curado de resinas epoxídicas contengan a) cianamida y b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) con los restos representados anteriormente, conteniendo estos agentes de curado cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1. Se prefieren muy especialmente agentes de curado líquidos, que contienen y dos derivados de urea distintos entre sí de fórmula (I), fórmula (II) o de fórmula (I) y fórmula (II), conteniendo estos agentes de curado cianamida y dos derivados de urea distintos entre sí de fórmula (I), fórmula (II) o de fórmula (I) y fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

Son especialmente adecuados aquellos agentes de curado líquidos, que comprenden un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II), en las que para los restos R¹, R² significa al mismo tiempo o independientemente entre sí metilo o etilo.

Son muy especialmente adecuados aquellos agentes de curado líquidos que comprenden un derivado de urea de fórmula (I), en la que para los restos al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido:

R¹, R² = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15;
R³ = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15,
alquilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R²,
cicloalquilo C3 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R², o
arilo sustituido con -NHC(O)NR¹R².

De acuerdo con una realización especialmente preferida adicional de la invención tales agentes de curado líquidos son objeto de la invención, que contienen cianamida y al menos un derivado de urea seleccionado del grupo urea, 1,1-dimetilurea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,11-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) en una relación molar de cianamida con respecto a derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 3 : 1 y aún más preferentemente de 2 : 1 a 3 : 1. Se prefieren muy especialmente aquellos agentes de curado líquidos que contienen cianamida y al menos un derivado de urea de este grupo.

Han resultado especialmente adecuados en particular aquellos agentes de curado o mezclas, que comprenden, en particular que contienen el 40 - 70 % en peso de cianamida y del 30 al 60 % en peso de al menos un derivado de

urea de la fórmula (I) y/o fórmula (II) representada anteriormente o elección.

Se prefieren especialmente en este sentido aquellos agentes de curado o mezclas, que comprenden o contienen el 45 - 70 % en peso, en particular el 45 - 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 45 al 55 % en peso de cianamida.

Al mismo tiempo o independientemente de esto, las mezclas o agentes de curado de acuerdo con la invención pueden comprender, o en particular contener en particular el 35 - 60 % en peso, en particular el 35 - 55 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 45 al 55 % en peso de al menos un derivado de urea de las fórmulas representadas anteriormente (I) y/o fórmula (II) o elección.

En un perfeccionamiento de la presente invención son así mismo composiciones de resina epoxídica que comprenden a) al menos una resina epoxídica y b) al menos un agente de curado líquido de acuerdo con el tipo descrito anteriormente de objeto de la presente invención.

La presente invención no se somete a ninguna limitación con respecto a las resinas epoxídicas que van a curarse. Se tienen en cuenta todos los productos comercialmente disponibles que comprenden de manera convencional más de un grupo 1,2-epóxido (oxirano) y pueden estar saturados o insaturados, ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Las resinas epoxídicas pueden contener además sustituyentes tal como halógenos, grupos fósforo y grupos hidroxilo. Las resinas epoxídicas a base de glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y derivado sustituido con bromo (tetrabromo-bisfenol A), glicidil-poliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F) y glicidil-poliéter de novolacas así como aquellos a base de anilina o anilinas sustituidas, tal como, por ejemplo, p-aminofenol o 4,4'-diaminodifenilmetanos se pueden curar de manera especialmente adecuada al usar los agentes de curado de acuerdo con la invención.

La cantidad de uso de los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención no se somete a ninguna limitación. Preferentemente se utilizan sin embargo sobre 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 agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención o una combinación de agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención con agentes de co-curado adicionales se cubre por esta invención.

El curado de las resinas epoxídicas con ayuda de los agentes de curado utilizados de acuerdo con la invención tiene lugar por regla general a temperaturas de 10 a 120 °C. La elección de la temperatura de curado depende de los requisitos de procesamiento y de producto específicos y puede variarse a través de la formulación sobre todo mediante regulación de las cantidades de agente de curado así como mediante adición de aditivos. En este sentido es irrelevante de qué manera se suministra energía a las formulaciones de resina. A modo de ejemplo esto puede producirse en forma de calor mediante un horno o elemento calentador, pero también por medio de rayos infrarrojos o excitación mediante microondas u otros rayos.

El perfil de curado de las formulaciones de acuerdo con la invención se puede variar por la adición de aditivos adicionales comercialmente disponibles, como se conoce por el experto en la técnica para el curado de resinas epoxídicas.

Los aditivos para mejorar la procesabilidad de las composiciones no curadas de resina epoxídica o para adaptar las propiedades termomecánicas de los productos termoendurecibles al perfil de requerimientos comprenden, por ejemplo, diluyentes reactivos, agentes de relleno, aditivos de reología, tal como agentes tixotrópicos o aditivos de dispersión, desespumantes, colorantes, pigmentos, modificadores de impacto, mejoradores de impacto o aditivos a prueba de fuego.

Una clase especial de los aditivos son los denominados estabilizadores, que mejoran la estabilidad en almacenamiento por lo tanto la latencia de los agentes de curado de acuerdo con la invención. Sorprendentemente se descubrió que la estabilidad en almacenamiento de las composiciones de resina epoxídica puede mejorarse mediante la adición de ácidos orgánicos. Como estabilizadores se han mostrado en este sentido especialmente adecuados en particular ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no aromáticos.

Por consiguiente, de acuerdo con un perfeccionamiento también un agente de curado líquido es objeto de la presente invención, 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.

Además una composición de resina epoxídica es objeto de la presente invención, que comprende a) una resina epoxídica, b) al menos un agente de curado líquido de acuerdo con el tipo descrito anteriormente y c) un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos orgánicos.

Sorprendentemente se ha mostrado que los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención, en comparación con mezclas de polvos de igual composición, inician sin excepción a bajas temperaturas un curado de las resinas de polímero y por consiguiente posibilitan un tiempo más corto para la producción de piezas moldeadas. Además, mediante los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención se reduce la viscosidad de las resinas formuladas acabadas, mediante lo cual se posibilita así mismo un ahorro de tiempo considerable para la producción de piezas moldeadas. Ha de destacarse a este respecto que no se observa la desventaja habitual de otros agentes de curado líquidos, tal como una latencia muy baja y por lo tanto una reactividad muy alta. Además, con el agente de curado de acuerdo con la invención pueden proporcionarse resinas curadas con altas temperaturas de transición vítrea en comparación con resinas curadas con agentes de curado de amina. Los agentes de curado de amina convencionales presentan una baja latencia, en particular un corto tiempo de procesamiento en mezclas de resina de sólo aproximadamente, como máximo, 3 minutos.

Las formulaciones de resina epoxídica que comprenden los agentes de curado de acuerdo con la invención son adecuadas tanto para procedimientos manuales como de procesamiento en máquina y en particular para la producción de fibras y productos compuestos de refuerzo, impregnados, como se describen, entre otros, en los trabajos 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. A parte del uso en los procedimientos de preimpregnado, el manejo en los procedimientos de infusión e inyección es una forma preferida de procesamiento. Las miscibilidades en general muy buenas de los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención en las resinas epoxídicas son ventajosas, dado que para el proceso de infusión son necesarias resinas de infusión fluidas 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).

Precisamente por el estado líquido de los agentes de curado de acuerdo con la invención, éstos pueden utilizarse en procedimientos de infusión y de inyección.

Por consiguiente, así mismo el uso de agentes de curado líquidos o mezclas líquidas del tipo descrito anteriormente para el curado de composiciones curables es objeto de la presente invención. En particular este uso va dirigido a composiciones que comprenden al menos una resina epoxídica y/o una resina de poliuretano.

Además, la presente invención comprende también el uso de mezclas líquidas o agentes de curado líquidos del tipo descrito anteriormente para el curado de materiales de fibra impregnados o tejidos impregnados, productos tejidos de punto o tejidos trenzados.

Debido a las propiedades ventajosas de aplicación de los agentes de curado de acuerdo con la invención y su producción barata y, asociada con los mismos, una relación ventajosa de coste-beneficio, son particularmente adecuados para una aplicación técnica.

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas de la presente invención.

Ejemplos

I. Mezclas y agentes de curado de acuerdo con la invención

1) Producción de las mezclas y agentes de curado de acuerdo con la invención

Aparatos:

Disolvedor de laboratorio (DISPERMAT Tipo AE03-C1), 500 ml de recipiente de dispersión de metal, disco de disolvedor con Ø de 60 mm, espátula de metal

Realización:

En un recipiente de dispersión de 500 ml se pesan 100 g de los componentes individuales y se mezclan brevemente con ayuda de una espátula. La mezcla se agita en el disolvedor con 100 - 200 rpm hasta que se forma una pasta de cristal delgada. Entonces se agita la mezcla a de 500 a 2000 rpm hasta que se alcanza una temperatura de 40 °C. A continuación se agita adicionalmente el líquido con 100 rpm hasta que se ha alcanzado una temperatura de 25 °C. El residuo precipitado se separa por filtración. La fase líquida así recuperada se rellena y se almacena a temperatura ambiente (20 - 25 °C).

Rendimiento:

Después de mezclar, el rendimiento se encuentra entre el 75 y el 90 %.

Tabla 1: Composiciones de las mezclas líquidas/agentes de curado de acuerdo con la invención

Mezclas líquidas / agentes de curado	Cianamida		Urea B1		Urea B2		Urea B3		Urea B4	
	% en peso	porcentaje molar	% en peso	porcentaje molar	% en peso	porcentaje molar	% en peso	porcentaje molar	% en peso	porcentaje molar
H1	50	3	34	1	17	0,16	-	-	-	-
H2	50	2	50	1	-	-	-	-	-	-
H3	60	2	-	-	-	-	40	1	-	-
H4	50	2	-	-	10	0,07	40	1	-	-
H5	-	3	-	-	-	-	-	-	-	0,4

Materias primas utilizadas:

Cianamida : AlzChem Trostberg GmbH
 Urea B1 : 1,1-dimetilurea -AlzChem Trostberg GmbH
 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 Trostberg GmbH
 Urea B3 : urea -Merck KGaA
 Urea B4 : 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametil)-3,5,5-trimetilciclohexano -CAS: 39992-90-0 -AlzChem Trostberg GmbH
 E 828 : Epikote 828 EVEL -Momentive Specialty Chemicals
 RIMR 135 : resina epoxídica -Momentive Specialty Chemicals
 RIMH137 : agente de curado de amina líquido -Momentive Specialty Chemicals
 Vestamin IPDA : agente de curado de amina líquido -Evonik Degussa GmbH

2) Viscosidades de las mezclas y agentes de curado de acuerdo con la invención

5

Determinación de la viscosidad:

Medición en HAAKE Rheostress 1 llevada a cabo a 25 °C en mPa*s, con 35 mm de diámetro y 1 ° con una velocidad de cizalladura de 5,0 1/s (segundos a la inversa)

10

Tabla 2: Viscosidad en mPa*s a las temperaturas dadas

Mezcla/ agente de curado	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
H2	9-11	7-9	7-9	6-8	5-7
H3	-	5-7	5-7	5-6	4-5
H4	8-10	8-10	7-9	6-8	5-7
H5	13-15	12-14	11 -13	10-12	10-11

3) Puntos de fusión de las mezclas y agentes de curado de acuerdo con la invención

15 Determinación de los puntos de fusión por medio de método de DSC.

Medición en Mettler Toledo DSC 822

DSC din. a -40 °C - 60 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K/min

Tabla 3: punto de fusión

Mezcla/ Agente de curado	Primer pico	Segundo pico
H1	12 -16 °C	-
H2	-24 --22 °C	10 -17 °C
H3	-30 - -8 °C	13 - 15 °C
H4	-30 --28 °C	8 -9 °C
H5	13 -17 °C	-

20

II. Composición de resina epoxídica de acuerdo con la invención

1) Producción de composiciones de resina epoxídica

25 En un recipiente de dispersión de 250 ml se pesan 100 partes en peso de resina epoxídica y 7 partes en peso de las mezclas de acuerdo con la invención y se mezclan en el disolventor con 500 rpm durante 2 minutos. A continuación se desairea la mezcla a vacío durante 10 minutos.

2) Métodos de medición

30

- DSC din.: Estándar 30 -250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min
- Tg terminal: Tg estándar
 calentar desde 30 °C hasta 200 °C con 20 °C/min
 mantener 10,0 min a 200 °C
 enfriar desde 200 °C hasta 50 °C con 20 °C/min
 mantener 5,0 min a 50 °C
 calentar desde 50 °C hasta 200 °C con 20 °C/min
 mantener 10,0 min a 200 °C
 enfriar desde 200 °C hasta 50 °C con 20 °C/min
 mantener 5,0 min a 50 °C

calentar desde 50 °C hasta 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 sobre la placa de calentamiento a 80 °C

3) Prueba de uso y latencias

5 **Tabla 4:** Pruebas de uso - composición de resina epoxídica con mezclas líquidas/agentes de curado de acuerdo con la invención frente a adiciones individuales (mezcla de polvo – no de acuerdo con la invención) a iguales relaciones de mezcla (en cada caso 100 partes en peso de resina epoxídica, 7 partes en peso de mezcla de polvo o agentes de curado líquidos, en caso de no indicarse lo contrario)

Nº	Composición de resina epoxídica	Pico DSC din. [°C]	Comienz o DSC din. [°C]	Calor integral [J/g]	Tiempo de gelificación a 140 °C en min:sec	Transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad a 25 °C en Pa*s
E1	E828: (mezcla de polvo: cianamida + B1 + B2)	153,3	142,0	143	03:30	119	5,7
E2	E828: H1	147,0	135,6	224	03:10	121	5,0
E3	E828 : (mezcla de polvo: cianamida + B1)	144,7	130,0	339	04:10	122	5,5
E4	E828: H2	143,7	129,0	336	03:10	126	3,5
E5	E828: (mezcla de polvo: cianamida + B3)	171,4	158,1	150	53:00	138	n.m.
E6	E828 : H3	168,8	153,2	70	36:00	145	4,9
E7	E828: (mezcla de polvo: cianamida + B3 + B2)	162,7	140,9	169	10:00	130	n.m.
E8	E282: H4	155,0	136,7	237	07:00	142	5,1
E19	E828 : VESTAMIN IPDA 100 : 23	115,5	79,7	453	13:30 a 80 °C	99	5,3
E10	RIMR ¹ 35 : RIMH137 100:30	125,9	87,9	436,0	40:00 a 80 °C	98	4,1
E11	E282 : H5	139,0	147,3	296	04:50	131	5,5

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

10 De la Tabla 4 se desprenden las ventajas de las mezclas líquidas/agentes de curado de acuerdo con la invención en el caso de un curado de resinas epoxídicas en comparación con las adiciones individuales de los agentes de curado y aceleradores comprobables como componentes de polvo.

15 En las mezclas líquidas de acuerdo con la invención, el curado comienza, en comparación con las mezclas de polvo de iguales composiciones sin excepción a temperaturas más bajas, los tiempos hasta la polimerización incipiente (tiempo de gelificación a 140 °C) son más cortos. Las mezclas de acuerdo con la invención reducen la viscosidad de las resinas epoxídicas de manera significativa hasta aproximadamente el 50 %, lo que recomienda su uso como agente de curado para sistemas de resina de infusión, y aumentan sus temperaturas de transición vítrea. Las cantidades de calor integrales sin excepción más altas (J/g) indican una reacción más espontánea de las mezclas de acuerdo con la invención en comparación con los componentes individuales de polvo utilizados como agente de curado y acelerador. Además, se necesita sólo la mitad o un tercio de la cantidad de agente de curado (en comparación con los agentes de curado líquidos conocidos). Con ello puede realizarse una ventaja considerable en cuanto al coste.

25 En comparación con esto, si bien los agentes de curado de amina líquidos conocidos y habituales, tal como por ejemplo RIMH 137 (empresa Momentive) o IPDA (empresa Evonik) muestran temperaturas de curado más bajas, las mezclas de acuerdo con la invención comienzan la polimerización en cambio en tiempos comparables y alcanzan temperaturas de transición vítrea mucho más altas.

Tabla 5: Latencias de las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la Tabla 4 en días (d) - a temperatura ambiente (19 - 21 °C) (viscosidad medida a 25 °C)

Composición de resina epoxídica	Inicio	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	10 d	11 d	14 d
E1	5,7	4,8	4,9	5,8	7,2	10	21	102	>500	sólido	-	-
E2	4,9	5,1	6,2	7,7	16	58	437	sólido	-	-	-	-
E3	5,5	5,6	5,7	5,8	14	14	14	21	sólido	-	-	-
E4	3,9	5,6	4,6	5,8	58	123	740	sólido	-	-	-	-
E5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	sólido
E6	4,7	4,8	3,9	4,5	4,1	4,5	4,5	7,9	32	73	500	sólido
E7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	sólido
E8	5,0	5,0	4,9	5,0	5,0	6,0	6,0	20	27	165	sólido	-
E9	5,3	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E10	4,1	sólido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E11	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,6	5,7	6,7	8,0

n.m. = no medible, en el caso de 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 agente de curado/acelerador en resina epoxídica se marcan considerablemente por la solubilidad de estos sistemas en la resina. La insolubilidad relativa de sistemas de agente de curado/acelerador en forma de polvo a temperaturas < 60 °C en resina epoxídica permite largos tiempos de almacenamiento de estas mezclas sin que reaccionen entre sí los componentes.

5 Las mezclas de agente de curado líquido/acelerador en resina epoxídica pueden esperar una rápida reacción de los componentes entre sí, lo que da lugar a capacidades de almacenamiento = latencias muy limitadas. Esto lo muestran los agentes de curado de amina expuestos en la Tabla 5 (RIMH 137 empresa Momentive y Vestamin IPDA empresa Evonik).

10 Sorprendentemente, en cambio las mezclas/agente de curado de acuerdo con la invención, líquidos, no muestran a temperatura ambiente ninguna reacción rápida con resinas epoxídicas, sus capacidades de almacenamiento = latencias en resinas epoxídicas es por lo tanto claramente más larga que en los sistemas clásicos de agente de curado de amina líquidos.

15 **Tabla 6:** Ensayo de infusión con composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la Tabla 4 - Epikote E828: agente de curado en la relación 100 : 7,0 (comparación)

Composición de resina epoxídica	Tiempo de inyección en minutos	Tiempo de curado en h Temperatura en °C	Tg en frío	Tg terminal	Comentarios
E2	5	1 h a 59 -63 °C 5 h a 69 -74 °C	72	128	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto
E4	12	20 h a 70 °C	79	137	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto
E6	45	6 h a 80 °C	56	134	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto
E8	45	5,5 h a 75°-78 °C	97	140	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto
E9	20	6 h a 70 °C	93	99	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto
E10	18	6,5 h a 40 °C y a continuación 16 h a 80 °C	68	93	El material compuesto de fibra puede desgranarse adecuadamente El material compuesto de fibra tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene ningún defecto

Tabla 7: Material compuesto de fibra – Estructura para ensayos de infusión

Elemento constructivo	Material
Capa de base	R&G Lámina de vacío N° 390160
Sellado	Tacky Tape SM5126-1/2" x X1/8 "
Película de separación (inferior)	Nylon Peel ply (ligamento de tafetán 64 g/m ³) desplazado
Material laminado (fibra de vidrio)	3 Capas de Atlas FK 144 (296 g/m ³)
Película de separación (superior)	Nylon Peel ply (ligamento de tafetán 64 g/m ³) desplazado
Lámina de separación	R&G Lámina de separación N° 390190
Película de ventilación	R&G Velo N° 390180
Malla de vacío	Red de desaireación 150 g/m ³ (dirección de la marcha – color negro)
Lámina de vacío	R&G Lámina de vacío N° 390160
Mangueras (para, entre otros, evacuación)	PVC, transparente (3,0 mm de diámetro interno, 5,0 mm de diámetro exterior 0)
Soporte	Placa de vidrio

Molde: Placa de calentamiento

5 Recipiente de almacenamiento: vaso de precipitados

Vacío: Bomba de vacío estándar (2 kPa (20 mbar))

Realización de ensayos:

10 Se mezclan las composiciones de resina epoxídica E1 - E10 en un recipiente de almacenamiento calentable y se calientan previamente. La manguera de entrada se introduce en el recipiente de almacenamiento y se fija, la manguera de salida (véase la estructura de un ensayo de infusión, Tabla 7) se conecta a través de una válvula de seguridad con la bomba de vacío, se enciende la bomba. La placa de calentamiento (ésta simula el molde calentable) se lleva hasta la temperatura de infusión. Con la aplicación del vacío se aspira la composición de resina epoxídica a través del material compuesto de fibra. Después de la impregnación completa se desconectan la manguera de entrada y de salida y se tapan, toda la estructura cura ahora sobre la placa de calentamiento dando un material laminado. Después del curado y el enfriamiento completo se retira el material laminado de la estructura.

20 Los sistemas de agente de curado/acelerador en forma de polvo de los componentes individuales no son adecuados para la polimerización de las resinas epoxídicas de acuerdo con el procedimiento de infusión. Sus mezclas con resina epoxídica se filtran (separan) en los puntos de aspiración de los tenidos de malla fina y ya no se encuentran disponibles para un curado de las resinas epoxídicas. Por lo tanto, las composiciones de resina epoxídica E1, E3, E5, E7 no son adecuadas para la producción de materiales compuestos por medio de procedimientos de infusión.

25 En cambio, la Tabla 6 muestra que las composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención E2, E4, E6 y E8, que contienen los agentes de curado líquidos de acuerdo con la invención H1, H2, H3 y H4, tal como los sistemas de amina de dos componentes conocidos (RIMH 137, empresa Momentive, IPDA, empresa Evonik) permiten una impregnación de las fibras de tejido después del procedimiento de infusión a intervalos de tiempo comparables. En este sentido, necesitan sin embargo por regla general, tiempos de curado más cortos a 80 °C y alcanzan temperaturas de transición vítrea claramente más altas.

30 Además, en comparación con los sistemas de amina de dos componentes (RIMH 137, empresa Momentive, IPDA, empresa Evonik) se necesita una cantidad claramente menor de agente de curado.

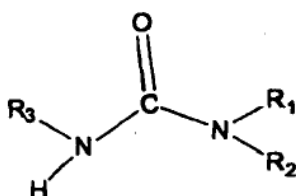
35 También se muestra la superioridad de los nuevos agentes de curado líquidos, consiguiéndose una temperatura de transición vítrea más alta (T_g terminal) en el material compuesto.

REIVINDICACIONES

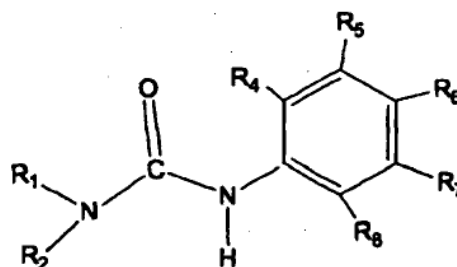
1. Agente de curado líquido para el curado de resinas de polímero, en particular de resinas epoxídicas que comprende

5

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



Fórmula (I)



Fórmula (II)

10

en las que para los restos en cada caso al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido y al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 es distinto de hidrógeno:

15

R^1 , R^2 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con la formación de un anillo alquileo C3 a C10;

R^3 = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

cicloalquilo C3 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$, o

20

arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C15,

cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo, $-CF_3$, $-NHC(O)NR^1R^2$,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o

25

arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$;

caracterizado por que

el agente de curado líquido comprende cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

30

2. Agente de curado líquido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el agente de curado aparte de cianamida y al menos un derivado de urea no comprende ningún disolvente o solubilizante o está libre de disolvente o libre de solubilizante.

35

3. Agente de curado líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de curado comprende al menos dos derivados de urea distintos.

4. Agente de curado líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**

40

el agente de curado comprende un derivado de urea de fórmula (I), en la que para los restos en cada caso al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido:

R^1 , R^2 = hidrógeno, alquilo C1 a C15;

R^3 = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

45

cicloalquilo C3 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$, o

arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$.

5. Agente de curado líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente de curado contiene cianamida y 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) en una relación molar de cianamida con respecto a derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

50

6. Composición de resina epoxídica que comprende

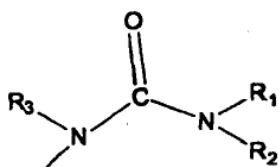
- a) al menos una resina epoxídica y
b) al menos un agente de curado líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5.

7. Composición de resina de poliuretano que comprende

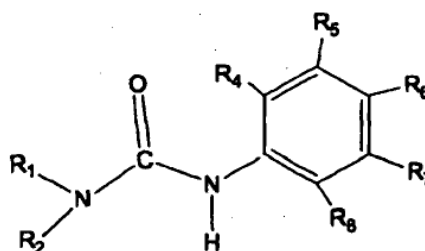
- a) al menos una resina de poliuretano y
b) al menos un agente de curado líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5.

8. Mezclas líquidas como agente de curado para el curado de resinas de polímero curables, en particular de resinas epoxídicas que contienen

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



Fórmula (I)



Fórmula (II)

en las que para los restos en cada caso al mismo tiempo o independientemente entre sí es válido y al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 es distinto de hidrógeno:

R^1 , R^2 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con la formación de un anillo alquileno C3 a C10;

R^3 = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo,

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

cicloalquilo C3 a C15 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 = al mismo tiempo o independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C10, arilo, arilalquilo, $-CF_3$, $-NHC(O)NR^1R^2$ o

alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$,

arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o

arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$;

caracterizado por que las mezclas contienen cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) o fórmula (II) en una relación molar de cianamida : derivado de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

9. Uso de agentes de curado líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5 para el curado de composiciones que comprenden al menos una resina epoxídica.

10. Uso de agentes de curado líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5 para el curado de composiciones que comprenden al menos una resina de poliuretano.

11. Uso de agentes de curado líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5 para el curado de materiales de fibra impregnados o tejidos impregnados, productos tejidos de punto o tejidos trenzados.