

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 856**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/05	(2006.01)
C08G 59/40	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
C08K 5/54	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2013 PCT/EP2013/066078**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020060**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2013 E 13742647 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2880071**

54 Título: **Endurecedores líquidos para el endurecimiento de resinas epoxídicas (I)**

30 Prioridad:

02.08.2012 DE 102012015316
02.08.2012 DE 102012015315

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

STROBEL, SYLVIA;
EBNER, MARTIN;
RITZINGER, FLORIAN y
KRIMMER, HANS-PETER

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 593 856 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 líquidos para el endurecimiento de resinas epoxídicas (I)

5 La presente invención se refiere a endurecedores líquidos 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 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 una baja viscosidad de la formulación de resina seleccionada para la preparación de materiales compuestos como también altas propiedades mecánicas tras el curado.

15 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 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.

20 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 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.

25 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 solo poco antes de su uso se mezclan en la proporción correcta. Según esto significa "latente" que una mezcla de los 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.

30 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.

35 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. Mediante esto se impide un curado de todo el material compuesto.

40 En la bibliografía de patentes se describen pocas propuestas para superar estos inconvenientes. Así se describe tanto en la solicitud de patente alemana DE 27 43 015 A1 como también en la patente austriaca AT 351 772 en cada caso un procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas usando soluciones acuosas de cianamida o una mezcla de cianamida con hasta el 75 % en peso de urea. El curado puede realizarse también usando cantidades catalíticas de aceleradores. Pueden usarse composiciones de resina epoxídica preparadas de manera correspondiente para la fabricación de tejidos de fibras de vidrio previamente impregnados, los denominados

productos pre-impregnados. Por consiguiente se describen con estos dos documentos de patente soluciones acuosas líquidas de endurecedor. Según esto es desventajoso sin embargo que los endurecedores mencionados sean soluciones, cuyo disolvente agua debe separarse durante el proceso de endurecimiento para no añadir mermas de calidad de la pieza moldeada recién curada. Este inconveniente no depende de la elección de un

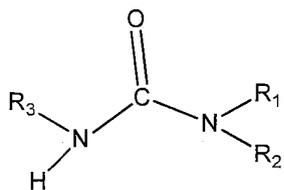
5 disolvente, dado que estos disolventes deben separarse siempre durante el endurecimiento. Además se describen con las solicitudes de patente no publicadas PCT/EP2012/053092 y PCT/EP2012/053091 endurecedores líquidos para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, que comprenden cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula dada.

10 La presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar endurecedores novedosos para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular resinas epoxídicas que pueden endurecerse, 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

15 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.

20 Estos objetivos se solucionan mediante endurecedores líquidos de acuerdo con la reivindicación 1. Por consiguiente, de acuerdo con una primera realización, es objeto de la presente invención un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas, en particular de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular resinas epoxídicas que pueden endurecerse, resinas de poliuretano y mezclas de las mismas, que comprende a)

25 cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I) y c) al menos un modificador de la viscosidad seleccionado del grupo de los mono-, di- y polioles, éteres, poliéteres, polieterpolioles, cetonas, aldehídos, nitrilos, ésteres de ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos, presentando los derivados de urea la siguiente estructura



Fórmula (I)

30 donde para los restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí y al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 es de manera diferente hidrógeno:

35 R^1 , R^2 = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con 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 $-NHC(O)NR^1R^2$.

40 De manera esencial de la invención comprende un endurecedor líquido de acuerdo con la presente invención cianamida (CAS 420-04-2). Sorprendentemente se encontró que mezclas intensivas de cianamida y al menos un derivado de urea de acuerdo con la fórmula (I) 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

45 analíticamente existan igual que antes sustancias separadas, los análisis DSC muestran picos de fusión endotérmicos de sistemas de una sola sustancia. Estas mezclas pueden mezclarse, sin influencia esencial de su estado líquido, con modificadores de la viscosidad del grupo de los mono-, di- y o polioles, éteres, poliéteres, eteralcoholes, polieterpolioles, cetonas, aldehídos, nitrilos, ésteres de ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos y son adecuadas excelentemente para el endurecimiento de resinas poliméricas, en particular de resinas poliméricas

50 que pueden endurecerse, en particular resinas epoxídicas que pueden endurecerse, resinas de poliuretano que pueden endurecerse o mezclas de las mismas. 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.

55 Sorprendentemente se ha mostrado además que los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención en comparación con mezclas en polvo o suspensiones 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 puede verse influida esencialmente la viscosidad de las resinas formuladas de manera acabada, en particular de composiciones de resina epoxídica, de manera que estos endurecedores sean adecuados excelentemente para su uso en resinas de infusión o resinas para la fabricación de productos pre-impregnados, en particular dado que se posibilita un considerable ahorro de tiempo para la fabricación de piezas moldeadas. Así, por ejemplo para la fabricación de productos pre-impregnados puede usarse un modificador de la viscosidad, que provoca un aumento de la viscosidad de la composición de resina resultante. Mediante esto se consigue una adherencia especialmente buena de la composición de resina resultante sobre los materiales de soporte. Por otro lado puede reducirse la viscosidad de la composición de resina que va a prepararse mediante adición de modificadores de la viscosidad adecuados, añadiéndose al endurecedor líquido de acuerdo con la invención un correspondiente modificador de la viscosidad. Tales endurecedores líquidos con propiedades de reducción de la viscosidad pueden usarse especialmente bien en procedimientos de infusión o inyección. Estos modificadores de la viscosidad pueden añadirse a los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención, sin que se vea influido esencialmente su estado líquido. Según esto era especialmente sorprendente que estos modificadores no influyeran negativamente en muchos casos en la latencia de las composiciones de resina mezcladas con los endurecedores líquidos. Más bien puede mostrarse también que la latencia pudo elevarse y por consiguiente pudo mejorarse la capacidad de almacenamiento de las composiciones de resina resultantes.

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.

En total puede ponerse a disposición un endurecedor líquido que, debido a 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, sea adecuado de manera excelente para su uso en procedimientos de infusión o inyección.

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 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. 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 a de 1 : 1 a 2 : 1 y muy preferentemente a de 2 : 1 a 4 : 1.

En presencia al menos de un modificador de la viscosidad del grupo de los mono-, di- y polioles, éteres, poliéteres, eteralcoholes, polieterpolioles, cetonas, aldehídos, nitrilos, ésteres de ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos pueden encontrarse las proporciones molares de cianamida : derivado de urea 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.

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. Los endurecedores líquidos 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 °C. Se prefieren especialmente sin embargo aquellos 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.

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 al menos un modificador de la viscosidad 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 de 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. Los modificadores de la viscosidad de acuerdo con la presente invención no son sin embargo disolventes. 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.

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.

Además debe entenderse en relación con la presente invención por alquilo C1 a C15 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} , donde significa $n = 1$ a 15. A este respecto se prevé en particular que alquilo C1 a C15 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.

5 Se prefieren aquellos restos alquilo C1 a C15 que por su parte están monosustituidos o polisustituidos con alquilo, en particular están sustituidos con alquilo C1 a C5. Alquilo C1 a C5 de acuerdo con 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
10 o 1-etilpropilo. Con ello puede significar alquilo C1 a C15 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-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-dimetiletilo,
15 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
20 1-etil-2-metildecano.

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 reproducido a continuación. Con ello puede significar alquilo C1 a C15 en particular también cicloalquil(C3 a C15)-
25 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 a continuación.

En relación con la presente invención debe entenderse por cicloalquilo C3 a C15 un resto cicloalquilo monocíclico o
30 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 C3 a C15 ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o 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 puede significar con ello cicloalquilo C3 a C15 también 1-metil-1-ciclopropilo, 1-metil-1-ciclobutilo,
35 1-metil-1-ciclopentilo, 1-metil-1-ciclohexilo, 1-metil-1-cicloheptilo, 2-metil-1-ciclopropilo, 2-metil-1-ciclobutilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 2-metil-1-cicloheptilo, 3-metil-1-ciclopropilo, 3-metil-1-ciclobutilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 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-ciclopentilo, 1,3-dimetil-1-ciclopentilo, 2,2-dimetil-1-ciclopentilo, 2,3-dimetil-1-ciclopentilo, 2,4-dimetil-1-ciclopentilo, 2,5-dimetil-1-ciclopentilo, 3,3-dimetil-1-ciclopentilo, 3,4-dimetil-1-ciclopentilo, 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,
45 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-ciclopentilo, 1,2,3-trimetil-1-ciclopentilo, 1,2,4-trimetil-1-ciclopentilo, 1,2,5-trimetil-1-ciclopentilo, 1,3,3-trimetil-1-ciclopentilo, 1,3,4-trimetil-1-ciclopentilo, 1,3,5-trimetil-1-ciclopentilo, 2,2,3-trimetil-1-ciclopentilo, 2,2,4-trimetil-1-ciclopentilo, 2,2,5-trimetil-1-ciclopentilo, 2,3,3-trimetil-1-ciclopentilo, 2,3,4-trimetil-1-ciclopentilo, 2,3,5-trimetil-1-ciclopentilo, 2,3,3-trimetil-1-ciclopentilo, 2,4,4-trimetil-1-ciclopentilo, 2,4,5-trimetil-1-ciclopentilo, 2,5,5-trimetil-1-ciclopentilo, 3,3,4-trimetil-1-ciclopentilo, 3,3,5-trimetil-1-ciclopentilo, 3,4,5-trimetil-1-ciclopentilo, 3,4,4-trimetil-1-ciclopentilo, 1,2,2-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,3-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,4-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,5-trimetil-1-ciclohexilo, 1,2,6-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-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-ciclopentilo, 1,2,2,4-tetrametil-1-ciclopentilo, 1,2,2,5-tetrametil-1-ciclopentilo, 1,2,3,3-tetrametil-1-ciclopentilo, 1,2,3,4-tetrametil-1-ciclopentilo, 1,2,3,5-tetrametil-1-ciclopentilo, 1,2,5,5-tetrametil-1-ciclopentilo, 2,2,3,3-tetrametil-1-ciclopentilo, 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 puede significar R^1 y R^2 también conjuntamente alquileo C3 a C10, 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 monosustituídos o polisustituídos 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 monosustituído o polisustituído con restos alquilo C1 a C5 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.

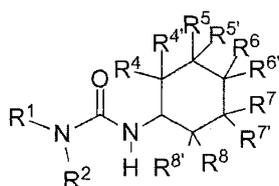
De acuerdo con la presente invención, arilo significa en particular un resto arilo aromático con 3 a 20 átomos de carbono, que además preferentemente puede estar sustituido por su parte una vez o múltiples veces con un resto alquilo C1 a C5 del significado reproducido anteriormente. De manera especialmente 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 monosustituído o polisustituído con un resto alquilo C1 a C5 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 C1-C15 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 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) significa R^1 y R^2 simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C1 a C15 y R^3 tiene 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 endurecedores líquidos de acuerdo con la invención comprenden al menos un derivado de urea de fórmula (I), donde al menos uno de los restos R^1 y R^2 representan un resto metilo. Se prefiere especialmente metilurea, 1,3-dimetilurea o 1,1-dimetilurea (o sea $R^1 = R^2 = \text{metilo}$ y $R^3 = \text{H}$).

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



Fórmula (II)

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

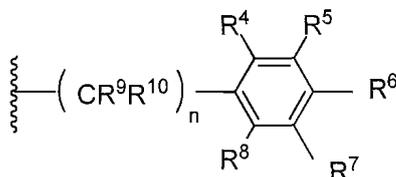
$R^1, R^2 =$ simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con formación de un anillo alquileo C3 a C10;

$R^4, R^4', R^5, R^5', R^6, R^6', R^7, R^7', R^8, R^8' =$ simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, $-NHC(O)NR^1R^2$ o alquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$.

Además se prefieren endurecedores líquidos que comprenden derivados de urea alifáticos de fórmula (II), donde R^1 y R^2 significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o metilo y $R^4, R^4', R^5, R^5', R^6, R^6', R^7, R^7', R^8, R^8'$ significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, $-NHC(O)NR^1R^2$ o metilo o etilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$. Se prefiere especialmente 1-(N,N-dimetilurea)-3-(N,N-dimetilureametilo)-3,5,5-trimetilciclohexanos (o sea $R^1 = R^2 = R^5 = R^5' = R^7 = \text{metilo}$ y $R^7' = -CH_2-NHC(O)N(CH_3)_2$ y $R^4 = R^4' = R^6 = R^6' = R^8 = R^8' = \text{hidrógeno}$).

En una realización alternativa puede preverse sin embargo también que un endurecedor líquido de acuerdo con la

invención comprenda un derivado de urea aromático. Por consiguiente comprende este endurecedor líquido al menos un derivado de urea de fórmula (I), donde el resto R^3 = arilo, arilalquilo, arilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o arilalquilo sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ representan un resto de fórmula general (III)



5

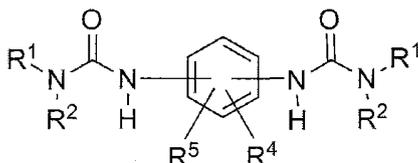
Fórmula (III)

donde los restos R^1 , R^2 presentan el significado indicado anteriormente y para los otros restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí:

- 10 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 = 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 $-NHC(O)NR^1R^2$;
 R^9 , R^{10} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C1 a C5;
 15 n = un número entre 0 y 10.

De estos derivados de urea aromáticos se prefieren especialmente aquellos derivados de urea, donde los restos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 significan simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, $-NHC(O)NR^1R^2$, arilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$ o arilalquilo C1 a C15 sustituido con $-NHC(O)NR^1R^2$. Además se prefieren endurecedores líquidos que comprenden derivados de urea de fórmula (IV)

20



Fórmula (IV)

- 25 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 C1-C15. 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).

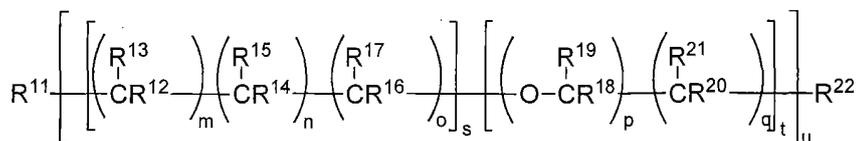
- 30 De acuerdo con otra forma de realización puede estar previsto en particular que los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención comprendan, en particular contengan a) cianamida, b) dos derivados de urea distintos uno de otro de fórmulas (I), (II) y/o (IV) y c) al menos un modificador de la viscosidad, comprendiendo estos endurecedores líquidos además preferentemente cianamida y dos derivados de urea distintos uno de otro de fórmula (I), (II) y/o (IV) en una proporción molar cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

- 35 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-metilurea, 1,1-dimetilurea, 1,3-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 modificador de la viscosidad, 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.

- 45 De manera esencial de la invención, los endurecedores líquidos comprenden de acuerdo con la presente invención al menos un modificador de la viscosidad seleccionado del grupo de los mono-, di- y/o polioles, éteres, poliéteres, eteralcoholes, polieterpolioles, cetonas, aldehídos, nitrilos, ésteres de ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos. Estos modificadores de la viscosidad, dependiendo de la elección y campo de aplicación de las composiciones de resina que van a prepararse, pueden aumentar o reducir la viscosidad de las composiciones de resina que van a prepararse. Se prefieren especialmente endurecedores líquidos que comprenden un modificador de la viscosidad del grupo expuesto, que por su parte presentan un punto de ebullición de al menos 100 °C. Estos modificadores permanecen durante el endurecimiento en las piezas moldeadas que van a fabricarse y se incorporan preferentemente en la matriz polimérica o reticulan esta matriz polimérica adicionalmente.

- 50 Como modificadores de la viscosidad especialmente eficaces se han mostrado según esto modificadores de la viscosidad del grupo de los mono-, di- y/o polioles, éteres, poliéteres, eteralcoholes, polieterpolioles o mezclas de los mismos, en particular aquéllos que presentan por su parte un punto de ebullición de al menos 100 °C.

En una realización especialmente preferente comprende un endurecedor líquido al menos un modificador de la viscosidad seleccionado del grupo de los mono-, di- y/o polioles, éteres, poliéteres, eteralcoholes o polieterpolioles o mezclas de esto de acuerdo con la fórmula general (V)



Fórmula (V)

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

- 10 $R^{11}, R^{22} =$ simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH o alquilo C1 a C15;
 $R^{12}, R^{14}, R^{16}, R^{18}, R^{20} =$ simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH o alquilo C1 a C5;
 $R^{13}, R^{15}, R^{17}, R^{19}, R^{21} =$ simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH, -NH₂ o alquilo C1 a C5;

con

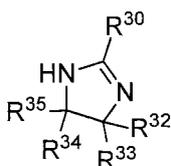
- 15 $m, n, o, s, p, q, t =$ simultánea o independientemente entre sí un número de 0 a 10, en particular de 0 a 5;
 y donde
 i) $m, s, u =$ simultánea o independientemente entre sí un número de 1 a 10, en particular de 1 a 5;
 y/o
 20 ii) $p, t, u =$ simultánea o independientemente entre sí un número de 1 a 10, en particular de 1 a 5.

Además preferentemente pueden usarse a este respecto monoalcoholes del grupo de los aminoalcoholes C2 a C10 y de los alcoholes C6 a C12, en particular 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 2-hexanol, 2-heptanol, 2-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol, 6-aminohexanol, 7-aminoheptanol, 8-aminooctanol, 9-aminononanol, 10-aminodecanol o mezclas de los mismos, de los dialcoholes del grupo de los alcoholes C2 a C12, en particular etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol o mezclas de los mismos, de los trialcoholes del grupo de los alcoholes C3 a C12, en particular 1,2,3-propanotriol, 1,2,3-butanotriol, 1,2,3-pentanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, 1,2,6-hexanotriol o mezclas de los mismos, de los aldehídos del grupo de los aldehídos C6 a C12, en particular hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal o mezclas de los mismos, de las cetonas, en particular 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 2-octanona, 3-octanona o mezclas de los mismos, de los éteres, nitrilos, poliéteres, eteralcoholes o polieterpolioles del grupo dibutiléter, dipentiléter, dihexiléter, diheptiléter, dioctiléter, dinoniléter, didecaniléter, metoxialcoholes y etoxialcoholes, metoxidialcoholes y etoxidialcoholes, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polietileno-propilenglicoles, polietilenglicolmonoalquiléter, en particular polietilenglicolmonometiléter, polietilenglicolmonoetiléter, etilhexiléter, etilheptiléter, etiloctiléter, etilnoniléter, etildecaniléter, benzonitrilo, acetónitrilo o mezclas de los mismos.

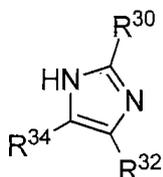
Además ha resultado en estudios que puede proporcionarse un mejor procesamiento en procedimientos de infusión o inyección sin embargo también en procedimientos de productos pre-impregnados de una composición de resina polimérica, en particular de una composición de resina epoxídica, que comprende un endurecedor líquido de acuerdo con el tipo descrito en el presente documento, cuando a los endurecedores líquidos se añade además al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolininas, a continuación también 4,5-dihidro-1H-imidazoles, o de los imidazoles.

Los endurecedores líquidos de acuerdo con la invención pueden mezclarse, sin influencia de su estado líquido, con aceleradores de endurecimiento del grupo de las imidazolininas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII) y son adecuados de manera excelente para el endurecimiento de resinas poliméricas, en particular resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular resinas epoxídicas que pueden endurecerse, resinas de poliuretano que pueden endurecerse o mezclas de las mismas. Su modo de acción en la resina epoxídica es comparable 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.

Por consiguiente, de acuerdo con otra realización, es también un objeto de la presente invención un endurecedor líquido que comprende d) al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolininas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII), presentando las imidazolininas y los imidazoles la siguiente estructura



Fórmula (VI)



Fórmula (VII)

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

- R^{30} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo;
 R^{32}, R^{34} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con formación de un anillo alquileno C3 a C15;
 R^{33}, R^{35} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con formación de un anillo alquileno C3 a C15.

15 Estas imidazolidinas e imidazoles presentan en combinación con mezclas básicas líquidas de cianamida y al menos un derivado de urea del tipo descrito en el presente documento una muy buena acción como acelerador de endurecimiento, no modificándose esencialmente las propiedades líquidas y además estando presentes endurecedores líquidos. Además se ha mostrado de manera especialmente sorprendente que mejora la latencia de los endurecedores líquidos en comparación con las mezclas básicas o los endurecedores líquidos sin acelerador de endurecimiento y por consiguiente puede elevarse la capacidad de almacenamiento. En total puede ponerse a
 20 disposición un endurecedor que, debido a la alta latencia en las composiciones de resina polimérica así como a la alta reactividad en las composiciones de resina polimérica, sea adecuado a la temperatura de endurecimiento de manera excelente para su uso en procedimientos de infusión o inyección.

25 De manera especialmente preferente pueden comprender los endurecedores líquidos en un perfeccionamiento de la invención un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolidinas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII), donde para los restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí:

- R^{30} = hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decanilo o fenilo;
 R^{32}, R^{34} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C5 o fenilo;
 R^{33}, R^{35} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C5 o fenilo.

35 De manera muy especialmente preferente pueden usarse de acuerdo con la presente invención como aceleradores de endurecimiento imidazolidinas de acuerdo con la fórmula (VI) o imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII), seleccionados del grupo 2-metil-1*H*-imidazol, 2-etil-1*H*-imidazol, 2-propil-1*H*-imidazol, 2-butil-1*H*-imidazol, 2-pentil-1*H*-imidazol, 2-hexil-1*H*-imidazol, 2-heptil-1*H*-imidazol, 2-octil-1*H*-imidazol, 2-nonil-1*H*-imidazol, 2-decil-1*H*-imidazol, 2-fenil-1*H*-imidazol, 2-metil-1*H*-imidazolina, 2-etil-1*H*-imidazolina, 2-propil-1*H*-imidazolina, 2-butil-1*H*-imidazolina, 2-pentil-1*H*-imidazolina, 2-hexil-1*H*-imidazolina, 2-heptil-1*H*-imidazolina, 2-octil-1*H*-imidazolina, 2-nonil-1*H*-imidazolina, 2-decil-1*H*-imidazolina y/o 2-fenil-1*H*-imidazolina. Los imidazoles mejoran sorprendentemente en comparación con 1-
 40 alquilimidazoles además la latencia y elevan por consiguiente la estabilidad de almacenamiento de los endurecedores líquidos.

45 De acuerdo con otra realización ventajosa es con ello también objeto de la presente invención un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, que comprende, en particular contiene a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I), (II) y/o (IV), c) un modificador de la viscosidad, en particular un modificador de la viscosidad de acuerdo con la fórmula (V) y d) al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolidinas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII), comprendiendo el endurecedor líquido preferentemente cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I), (II) o (IV) en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezclas de derivado de urea de
 50 1 : 1 a 4 : 1.

En presencia al menos de un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolidinas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII) pueden encontrarse las proporciones molares de cianamida : derivado de urea 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.

5 Además sorprendentemente pudo determinarse que puede ajustarse una latencia especialmente alta y con ello alta estabilidad en almacenamiento de los propios endurecedores como también de composiciones de resina epoxídica, que comprenden estos endurecedores, cuando a los endurecedores se añade adicionalmente un estabilizador del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos. Mediante la adición de estabilizadores del grupo de los ácidos inorgánicos u orgánicos puede duplicarse la latencia, en algunos casos incluso triplicarse. Según esto se mantienen simultáneamente las propiedades de endurecimiento excelentes, tales como por ejemplo la alta reactividad a la temperatura de curado, en comparación con los endurecedores sin estabilizadores.

10 Por consiguiente comprende la presente invención de acuerdo con otra realización también un endurecedor líquido que comprende preferentemente además e) un estabilizador seleccionado del grupo de ácidos inorgánicos u orgánicos.

15 Como estabilizadores se han mostrado especialmente adecuados según esto en particular ácidos orgánicos del grupos de los ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no aromáticos. Además preferentemente pueden usarse como ácidos orgánicos o como ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no aromáticos en particular ácidos 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.

20 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. Por consiguiente es también objeto de la presente invención un endurecedor líquido que comprende como estabilizador un ácido inorgánico u orgánico del grupo de ácido salicílico, ácido ftálico, ácido toluensulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus anhídridos o mezclas de los mismos.

25 De acuerdo con otra realización ventajosa es con ello también objeto de la presente invención un endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas que pueden endurecerse, que comprende, en particular contiene a) cianamida, b) al menos un derivado de urea de fórmula (I), (II) y/o (IV), c) al menos un modificador de la viscosidad, en particular un modificador de la viscosidad de acuerdo con la fórmula (V), d) eventualmente al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolininas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII), y e) al menos un estabilizador seleccionado del grupo de los ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos aromáticos y no aromáticos, o de los ácidos inorgánicos, en particular 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, comprendiendo el endurecedor líquido en particular cianamida y al menos un derivado de urea de fórmula (I) en una proporción molar de cianamida : derivado de urea o mezcla de derivados de urea de 1 : 1 a 4 : 1.

30 En presencia al menos de un estabilizador pueden encontrarse las proporciones molares de cianamida : derivado de urea 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.

35 Se prefieren especialmente aquellos ácidos, en particular ácidos inorgánicos que presentan 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 10 % en peso y muy especialmente inferior al 5 % en peso (en cada caso con respecto al ácido). Por consiguiente pueden proporcionarse endurecedores líquidos que por su parte sean líquidos y estén libres de disolvente en el sentido de la presente invención.

40 De acuerdo con una realización especialmente preferente de la presente invención contiene un endurecedor líquido

- 45 a) de 1 a 50 partes en peso de cianamida,
 60 b) de 1 a 50 partes en peso de al menos un derivado de urea de fórmula (I), (II) y/o (IV),
 c) de 0,01 a 50 partes en peso de al menos un modificador de la viscosidad,
 d) de 0 a 10 partes en peso de al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolininas de fórmula (VI) y/o de los imidazoles de fórmula (VII) y
 e) de 0 a 10 partes en peso de al menos un estabilizador.

65 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.

5 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 (tetrabromobisfenol 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.

15 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, en particular resina epoxídica que puede endurecerse o resina de poliuretano que puede endurecerse, 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 1 a 10 partes (en cada caso con respecto al peso). 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 por esta invención.

25 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 otros 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 de rayos infrarrojos o excitación mediante microondas u otros rayos.

30 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.

35 Los aditivos para la mejora de la procesabilidad de las composiciones de resina epoxídica no curadas o de las composiciones de poliuretano no curadas o los aditivos para la adaptación de las propiedades térmico-mecánicas de los productos duroplásticos fabricados a partir de esto 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.

45 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).

55 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.

60 Por consiguiente 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.

65 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 lo que estos endurecedores son especialmente muy adecuados para una aplicación técnica.

Ejemplos

- 5 1) Materias primas usadas:
- | | | |
|----|-----------------|--|
| | cianamida | : AlzChem AG |
| | urea B1 | : 1,1-dimetilurea- (AlzChem AG) |
| 10 | urea B2 | : 1,1'-(4-metil-m-fenil)-bis-(3,3-dimetilurea) - (AlzChem AG) |
| | urea B4 | : N'-[3-[[[(dimetilamino)carbonil]amino]metil]-3,5,5-trimetilciclohexil]-N,N-dimetil-urea - (AlzChem AG) |
| | E 828 LEVEL | : resina epoxídica Epikote 828 LEVEL - (empresa Momentive) |
| | RIMR 135 | : resina epoxídica - (empresa Momentive Specialty Chemicals) |
| 15 | RIMH 137 | : endurecedor de amina líquido - (empresa Momentive Specialty Chemicals) |
| | Vestamin IPDA | : endurecedor de amina líquido - (empresa Evonik Degussa GmbH) |
| | modificador M1 | : 1-hexanol (p.e. 157 °C) - (empresa Merck) |
| | modificador M2 | : etilenglicol (p.e. 197 °C) - (empresa Merck) |
| | modificador M3 | : hexanotriol (p.e. 178 °C) - (empresa Evonik Degussa GmbH) |
| 20 | modificador M4 | : 3-pentanona (p.e. 102 °C) - (empresa Baker) |
| | modificador M5 | : octanal (p.e. 171 °C) - (empresa Merck) |
| | modificador M6 | : benzonitrilo (p.e. 191 °C) - (AlzChem AG, Trostberg) |
| | modificador M7 | : acetoacetato de etilo (p.e. 180 °C) - (empresa Fluka) |
| | modificador M8 | : metilglicol (p.e. 124 °C) - (empresa Roth) |
| 25 | modificador M9 | : 2-aminoetanol (p.e. 172 °C) - (empresa Roth) |
| | modificador M10 | : anhídrido acético (p.e. 139 °C) - (empresa Merck) |
| | acelerador I1 | : 2-metil-1H-imidazol - (AlzChem AG) |
| | acelerador I2 | : 1-metilimidazol - (empresa Roth) |
| | acelerador I3 | : 2-fenil-1H-imidazol - (AlzChem AG) |
| 30 | acelerador I4 | : 2-fenil-1H-imidazolina - (AlzChem AG) |
| | acelerador I5 | : 4,5-dihidro-2-nonil-1H-imidazol - (AlzChem AG) |
| | acelerador I6 | : 2-nonil-1H-imidazol - (AlzChem AG) |

Tabla 1: Composiciones de los endurecedores líquidos con acelerador de endurecimiento

Mezcla de partida para endurecedores líquidos		Proporciones molares de mezcla de partida : acelerador de endurecimiento [mol : mol]										Endurecedores líquidos
N.º	cianamida	B1	B2	B4	mezcla de partida	I1	I2	I3	I4	I5	I6	N.º
H5	X	X	-	-	1	0	0	0	0	0	0	H5 *
H6	X	-	-	X	1	0	0	0	0	0	0	H6 *
H6	X	-	-	X	1	0,021	0	0	0	0	0	H611
H6	X	-	-	X	1	0	0,010	0	0	0	0	H612
H6	X	-	-	X	1	0	0	0,008	0	0	0	H613
H6	X	-	-	X	1	0	0	0	0,008	0	0	H614
H6	X	-	-	X	1	0	0	0	0	0,009	0	H615
H6	X	-	-	X	1	0	0	0	0	0	0,009	H616
H7	X	X	X	X	1	0	0	0	0	0	0	H7 *
H7	X	X	X	X	1	0,016	0	0	0	0	0	H711

* : no de acuerdo con la invención

Tabla 2: Composición de los endurecedores líquidos con modificadores de la viscosidad

Mezcla de partida de acuerdo con la tabla 1	Proporciones molares de mezcla de partida : acelerador de endurecimiento / [mol : mol]										Endurecedores líquidos		
	N.º	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9		M10	N.º
H5	1	0,304	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	H5M1
H5	1	0	0,502	0	0	0	0	0	0	0	0	0	H5M2
H5	1	0	0	0,232	0	0	0	0	0	0	0	0	H5M3
H5	1	0	0	0	0,362	0	0	0	0	0	0	0	H5M4
H5	1	0	0	0	0	0,248	0	0	0	0	0	0	H5M5
H5	1	0	0	0	0	0	0,302	0	0	0	0	0	H5M6
H5	1	0	0	0	0	0	0	0,239	0	0	0	0	H5M7
H5	1	0	0	0	0	0	0	0	0,409	0	0	0	H5M8
H5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,510	0	0	H5M9
H5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,305	0	H5M10
H6	1	0,362	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	H6M1
H6	1	0	0,597	0	0	0	0	0	0	0	0	0	H6M2
H6	1	0	0	0,276	0	0	0	0	0	0	0	0	H6M3
H6	1	0	0	0	0,430	0	0	0	0	0	0	0	H6M4
H6	1	0	0	0	0	0,289	0	0	0	0	0	0	H6M5
H6	1	0	0	0	0	0	0,359	0	0	0	0	0	H6M6
H6	1	0	0	0	0	0	0	0,284	0	0	0	0	H6M7
H6	1	0	0	0	0	0	0	0	0,487	0	0	0	H6M8
H6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,607	0	0	H6M9
H6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,363	0	H6M10

Tabla 3: Composición de endurecedores líquidos de acuerdo con la invención con modificadores de la viscosidad y acelerador de endurecimiento-proporciones molares / [mol : mol]

Mezcla de partida de acuerdo con la tabla 1	Mezcla de partida	M3	Endurecedores líquidos
H6I1	1	0,276	H6I1M3
H6I2	1	0,276	H6I2M3
H6I3	1	0,276	H6I3M3
H6I4	1	0,276	H6I4M3
H6I5	1	0,276	H6I5M3
H6I6	1	0,276	H6I6M3
H7I1	1	0,276	H7I1M3

2) Preparación de endurecedores líquidos

5

a) con modificadores de la viscosidad y aceleradores de endurecedor

Aparato: recipiente de reacción de doble pared de 500 ml, termostato, agitador KPG, agitador metálico de 3 hojas, termómetro, embudo para polvo,
 realización: a través del embudo para polvo se añaden en primer lugar cianamida, las diversas ureas (B1, B2, B4), el modificador de la viscosidad (M3) así como los aceleradores de endurecedor (11-16) en el recipiente de reacción. Entonces se alimenta al recipiente de reacción de doble pared agua caliente de 40 a 42 °C y se conecta el agitador metálico de 3 hojas (200 r/min). Dependiendo del modificador de la viscosidad se prepara ahora, a una temperatura interna de 35 °C a 40 °C, en de 20 a 40 minutos un endurecedor líquido. A continuación se enfría el endurecedor líquido hasta de 20 a 25 °C, se introduce en recipientes de vidrio y se almacena a 23 °C.

10

15

b) con modificadores de la viscosidad

Aparato: recipiente de reacción de doble pared de 500 ml, termostato, agitador KPG, agitador metálico de 3 hojas, termómetro, embudo para polvo,
 realización: a través del embudo para polvo se añaden en primer lugar cianamida, las diversas ureas (B1, B2, B4), así como el modificador de la viscosidad (M1-M10) en el recipiente de reacción. Entonces se alimenta al recipiente de reacción de doble pared agua caliente de 40 a 42 °C y se conecta el agitador metálico de 3 hojas (200 r/min). Dependiendo del modificador de la viscosidad se prepara ahora, a una temperatura interna de 35 °C a 40 °C, en de 20 a 40 minutos un endurecedor líquido. A continuación se enfría el endurecedor líquido hasta de 20 a 25 °C, se introduce en recipientes de vidrio y se almacena a 23 °C.

20

25

3) Resultados de ensayos de uso: propiedades de composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención

30

a) Composición de composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención. Para los ensayos de uso se usó una composición de resina epoxídica con endurecedor líquido de acuerdo con la invención con iguales proporciones de mezcla (en cada caso 100 partes en peso de resina epoxídica, 10 partes en peso de endurecedor líquido).

35

b) Preparación de composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la invención. En un recipiente de dispersión de 250 ml se pesan 100 partes en peso de resina epoxídica (Epikote 828 LEVEL) y 10 partes en peso de los endurecedores de acuerdo con la invención de acuerdo con las tablas 1-3 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.

40

c) Procedimientos de medición para la determinación de las propiedades

° DSC din: medición en Mettler Toledo DSC 822
 convencional 30 - 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min

45

° Temperatura de transición vítrea: medición en Mettler Toledo DSC 822
 Tg 3 x calentar
 calentar de 30 °C a 200 °C con 20 °K/min, mantener durante 10,0 min a 200 °C
 enfriar de 200 °C a 50 °C con 20 °K/min, mantener durante 5,0 min a 50 °C
 calentar de 50 °C a 200 °C con 20 °K/min, mantener durante 10,0 min a 200 °C
 enfriar de 200 °C a 50 °C con 20 °K/min, mantener durante 5,0 min a 50 °C
 calentar de 50 °C a 220 °C con 20 °K/min

50

° Viscosidad: medición en HAAKE Rheostress 1
 realizada a 25 °C en Pa*s, con cuerpo giratorio cono 1° C35/1 Ti Ø 35 mm con una velocidad de cizallamiento de 5,0 1/s (segundo recíproco)

55

ES 2 593 856 T3

° Tiempo de gelificación: medición en termostato de bloque metálico VLM 2.0/-HAT en tapones ALU-Steck (Ø 15 mm x 25 mm de altura) a 140 °C

- 5 ° Latencia: capacidad de almacenamiento de las composiciones de resina epoxídica en días (d) tras almacenamiento a 23 °C en un armario climatizado.
Definición de latencia: es el tiempo en días (d) tras el cual se ha duplicado la viscosidad de la composición de resina epoxídica. En este momento se alcanza el final de la capacidad de almacenamiento.

Tabla 4: Composiciones de resina epoxídica, endurecedores líquidos así como sus propiedades

Composición de resina epoxídica	Endurecedor líquido	DSC din inicio [°C]	DSC din pico [°C]	Calor integral [J/g]	Tiempo de gelificación a 140 °C [min:s]	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad a 25 °C [Pa*s]	Latencia a 23 °C [d]
E1 *	H5 *	132	144	342	03:30	111	5,5	6
E2	H5M1	137	146	271	02:20	113	2,3	3
E3	H5M2	133	144	281	02:55	111	3,3	3
E4	H5M3	139	148	254	05:20	113	6,2	21
E5	H5M4	143	152	219	04:20	121	2,2	20
E6	H5M5	129	142	198	01:20	110	4,7	3
E7	H5M6	142	152	191	02:30	116	2,6	3
E8	H5M7	-	-	-	-	-	-	-
E9	H5M8	143	153	253	08:15	121	2,1	20
E10	H5M9	-	-	-	-	-	-	-
E11	H5M10	-	-	-	-	-	-	-
E12 *	H6 *	134	144	252	12:00	113	6,1	6
E13	H6M1	135	145	247	10:45	127	3,6	6
E14	H6M2	142	151	195	08:30	125	4,7	22
E15	H6M3	139	148	262	06:30	121	7,4	27
E16	H6M4	147	152	281	15:30	121	3,6	19
E17	H6M5	128	141	175	14:30	119	5,8	5
E18	H6M6	147	160	238	15:00	121	3,2	25
E19	H6M7	141	151	214	16:30	121	2,9	4
E20	H6M8	143	153	253	08:15	121	2,1	11
E21	H6M9	111	152	246	03:30	123	9,3	< 1h
E22	H6M10	95	131	450	40:00	126	2,7	8
E23	H6I1M3	135	144	315	04:00	120	9,7	10
E24	H6I2M3	127	142	147	04:30	121	8,0	2
E25	H6I3M3	143	151	275	05:20	121	7,5	25
E26	H6I4M3	141	149	275	05:00	120	8,2	34
E27	H6I5M3	144	150	265	05:45	118	8,0	34
E28	H6I6M3	142	149	267	06:00	119	7,3	19
E29 *	H7 *	127	133	232	06:15	128	5,4	1

Composición de resina epoxidica	Endurecedor líquido	DSC din inicio [°C]	DSC din pico [°C]	Calor integral [J/g]	Tiempo de gelificación a 140 °C [min:s]	Temperatura de transición vítrea Tg [°C]	Viscosidad a 25 °C [Pa*s]	Latencia a 23 °C [d]
E30	H7M311	131	142	356	03:00	115	7,4	6
E31 **	VESTAMIN PDA *	80	116	453	13:30 a 80 °C	99	5,3	<1
E32 ***	RIMH137 *	88	126	436	40:00 a 80 °C	98	4,1	<1

* : no de acuerdo con la invención
** : resina epoxidica usada no de acuerdo con la invención E828 - (empresa Momentiv Speciality Chemicals), 100 partes de resina epoxidica : 23 partes de Vestamin IPDA - (empresa Evonik Degussa GmbH)
*** : resina epoxidica usada no de acuerdo con la invención RIMR 135 - (empresa Momentiv Speciality Chemicals), 100 partes de resina epoxidica : 30 partes de RIMH 137 - (empresa Momentiv Speciality Chemicals)

Los resultados expuestos en la tabla 4 de las reacciones de los distintos endurecedores líquidos con viscosidad modificada con resina epoxídica muestran de manera unívoca que los modificadores de la viscosidad apenas ejercen influencia sobre la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero resultante. Su influencia sin embargo sobre las viscosidades, tal como se pretende, las latencias y los tiempos de gelificación es considerable. Según esto,

5 las distintas clases de los modificadores de la viscosidad pueden ejercer distintas influencias sobre los endurecedores líquidos con viscosidad modificada de acuerdo con la invención.

Mientras que con los endurecedores H5 y H6 los alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados, cetonas, nitrilos y éteres actúan reduciendo la viscosidad, los alcoholes trihidroxilados elevan la viscosidad. Los aldehídos actúan de manera neutra con respecto a la viscosidad. Con el endurecedor H6 actúan también aún ésteres y anhídridos reduciendo la viscosidad, mientras que los aminoalcoholes elevan las viscosidades. Los endurecedores H5 reaccionan de manera espontánea con los modificadores de la viscosidad de la serie de los ésteres, anhídridos y aminoalcoholes, por tanto no pueden medirse las viscosidades, tiempos de gelificación y latencias.

10

Tanto sobre las estabildades en almacenamiento (latencias) de las distintas mezclas de resina epoxídica/endurecedor como también sobre su reactividad tienen los distintos modificadores de la viscosidad sin embargo una influencia extraordinariamente fuerte. En el caso de los endurecedores H5, los alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados, aldehídos y nitrilos reducen las latencias hasta la mitad, mientras que los alcoholes trihidroxilados, cetonas y éteres aumentan las latencias más del triple. Las latencias de las mezclas de resina epoxídica/H6 se comportan de manera irregular, en este caso triplican también los alcoholes dihidroxilados y nitrilos las estabildades en almacenamiento.

15
20

Los tiempos de gelificación dan información sobre la capacidad de reacción de las mezclas de resina epoxídica/endurecedor. Es llamativo que los modificadores de la viscosidad reduzcan los tiempos de gelificación y otros puedan aumentar éstos. Los alcoholes monohidroxilados y dihidroxilados aceleran por regla general la reacción, mientras que los alcoholes trihidroxilados, cetonas y éteres ralentizan ésta. Los aldehídos y nitrilos aceleran las reacciones de los endurecedores H5, mientras que éstos ralentizan las reacciones de los endurecedores H6. En caso de H6 actúan también ésteres y anhídridos ralentizando, mientras que los aminoalcoholes aceleran de manera natural sin embargo sin reaccionar de manera espontánea.

25
30

Si se modifican los endurecedores líquidos con viscosidad modificada en su composición con imidazoles, entonces si bien pueden observarse otras disminuciones de los tiempos de gelificación y con ello un aumento de la reactividad, esto va acompañado sin embargo sin excepción de aumentos considerables de las viscosidades y estabildades en almacenamiento (latencias).

35

En comparación con esto muestran los endurecedores de amina líquidos conocidos y usados tales como por ejemplo RIMH 137 (empresa Momentiv Speciality Chemicals) o IPDA (empresa Evonik Degussa GmbH) si bien temperaturas de endurecimiento más bajas, sin embargo las mezclas de acuerdo con la invención inician la polimerización en tiempos comparables y consiguen temperaturas de transición vítrea ampliamente más altas, sin embargo tienen una latencia mucho más grande.

40

Mediante el uso de modificadores de la viscosidad e imidazoles en los endurecedores líquidos con viscosidad modificada de acuerdo con la invención se genera un haz de perfiles de propiedades especiales de estos endurecedores líquidos, tal como se requieren en muchas aplicaciones en el campo de los materiales compuestos.

45 Mediante este gran ancho de banda de las propiedades, pueden adaptarse individualmente los endurecedores líquidos con viscosidad modificada de acuerdo con la invención a casi todos los requerimientos.

Tabla 5: ensayo de infusión con composiciones de resina epoxídica de acuerdo con la tabla 4

Composición de resina epoxídica	Tiempo de inyección en minutos	Tiempo de endurecimiento en h Temperatura en °C	Tg en frío	Tg final	Observaciones
E2	4	4 h 78°- 80 °C	116	118	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E20	4	6 h 88°- 90 °C	120	126	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos
E30	4	2 h 78°- 80 °C	118	121	el material compuesto de fibras puede distinguirse bien, el material compuesto de fibras tiene buen aspecto, es uniforme, no tiene defectos

Tabla 6: 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 ³) mezclado
Material laminado (fibras de vidrio)	3 capas de Atlas FK 144 (296 g/m ³)
Película de separación (superior)	Nylon Peel ply (ligamento de lino 64 g/m ³) 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 ³ (sentido de la marcha - negra)
Lámina de vacío	Lámina de vacío de R&G n.º 390160
Tubos flexibles (de alimentación y de descarga)	Teflón, (4,0 mm de Ø interno, 5,0 mm de Ø externo), PVC, transparente (6,0 mm de Ø interno, 7,0 mm de Ø externo)
Soporte	Placa de vidrio

- 5 Molde: placa de calefacción
 Recipiente de almacenamiento: vaso de precipitados
 Vacío: bomba de vacío convencional (15-20 mbar)

Realización de ensayo:

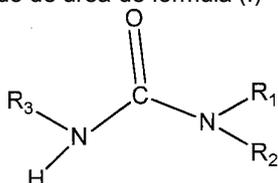
- 10 Se mezclan las composiciones de resina epoxídica E2, E20 en un recipiente de almacenamiento que puede calentarse y se calientan previamente. El tubo flexible de alimentación se introduce en el recipiente de almacenamiento y se fija, el tubo flexible de descarga (véase la estructura de un ensayo de infusión, tabla 5) 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 sobre la placa de calefacción para dar un material laminado. Tras el completo endurecimiento y enfriamiento se separa de la estructura el material laminado.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Endurecedor líquido para el endurecimiento de resinas poliméricas, en particular de resinas poliméricas que pueden endurecerse, en particular de resinas epoxídicas, que comprende

5

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



Fórmula (I)

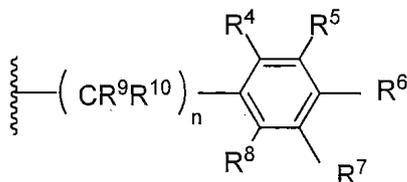
10 donde para los restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí y al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 no es igual a hidrógeno:

- 15 R^1 , R^2 = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con 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)NR¹R², cicloalquilo C3 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R², arilo sustituido con -NHC(O)NR¹R² o arilalquilo sustituido con -NHC(O)NR¹R²;

20 y
c) al menos un modificador de la viscosidad seleccionado del grupo de los mono-, di- y/o polioles, éteres, poliéteres, polieterpolioles, cetonas, aldehídos, nitrilos, ésteres de ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos.

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

3. Endurecedor líquido según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el resto R^3 = arilo, arilalquilo, arilo sustituido con -NHC(O)NR¹R² o arilalquilo sustituido con -NHC(O)NR¹R² representa un resto de fórmula general (III)



Fórmula (III)

30

donde los restos R^1 , R^2 presentan el significado indicado anteriormente y para los otros restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí:

- 35 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 = hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, arilo, arilalquilo, -CF₃, -NHC(O)NR¹R², alquilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R², arilo sustituido con -NHC(O)NR¹R² o arilalquilo sustituido con -NHC(O)NR¹R²;
 R^9 , R^{10} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C1 a C5;
n = un número entre 0 y 10.

40

4. 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 de manera simultánea o independientemente entre sí:

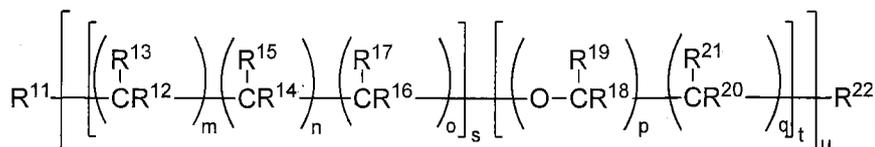
- 45 R^1 , R^2 = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C1 a C15;
 R^3 = hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15, alquilo C1 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R² o cicloalquilo C3 a C15 sustituido con -NHC(O)NR¹R².

5. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende un derivado de urea de acuerdo con la fórmula (I) seleccionado del grupo 1-metilurea, 1,1-dimetilurea, 1,3-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).

50

6. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende un modificador de la viscosidad, que presenta por su parte un punto de ebullición de al menos 100 °C.

5 7. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende al menos un modificador de la viscosidad seleccionado del grupo de los mono-, di- y o polioles, éteres, eteralcoholes, poliéteres o polieterpolioles o mezclas de los mismos de acuerdo con la fórmula general (V),



Fórmula (V),

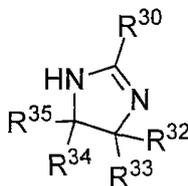
donde para los restos se aplica de manera simultánea o independientemente entre sí:

15 R^{11}, R^{22} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH o alquilo C1 a C10;
 $R^{12}, R^{14}, R^{16}, R^{18}, R^{20}$ = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH o alquilo C1 a C5;
 $R^{13}, R^{18}, R^{17}, R^{19}, R^{21}$ = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, -OH, -NH₂ o alquilo C1 a C5;

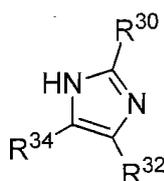
con

20 m, n, o, s, p, q, t = simultánea o independientemente entre sí un número de 0 a 10, y donde
 i) m, s, u = simultánea o independientemente entre sí un número de 1 a 10, y/o
 ii) p, t, u = simultánea o independientemente entre sí un número de 1 a 10.

25 8. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende además d) al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolininas de acuerdo con la fórmula (VI) o de los imidazoles de acuerdo con la fórmula (VII)



Fórmula (VI)



Fórmula (VII)

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

35 R^{30} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C20, cicloalquilo C3 a C20, arilo, arilalquilo;
 R^{32}, R^{34} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con formación de un anillo alquileno C3 a C15;
 R^{33}, R^{35} = simultánea o independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1 a C15, cicloalquilo C3 a C15 o juntos con formación de un anillo alquileno C3 a C15.

40 9. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor comprende además e) un estabilizador seleccionado del grupo de ácidos inorgánicos u orgánicos.

45 10. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como estabilizador comprende un ácido inorgánico u orgánico del grupo de ácido salicílico, ácido ftálico, ácido toluensulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus anhídridos o mezclas de los mismos.

11. Endurecedor líquido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el endurecedor contiene:

- 5 de 1 a 50 partes en peso de cianamida,
de 1 a 50 partes en peso de al menos un derivado de urea de fórmula (I),
de 0,01 a 50 partes en peso de al menos un modificador de la viscosidad
de 0 a 10 partes en peso de al menos un acelerador de endurecimiento de la clase de las imidazolinas de
fórmula (VI)
y/o de los imidazoles de fórmula (VII) y
10 de 0 a 10 partes en peso de al menos un estabilizador.

12. Composición de resina epoxídica que comprende

- 15 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 mencionadas anteriormente 1 a 11.

13. Composición de resina de poliuretano que comprende

- 20 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 mencionadas anteriormente 1 a 11.

14. Material compuesto que comprende

- 25 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 11.

- 30 15. Uso de endurecedores líquidos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para el endurecimiento de materiales de fibras impregnados o tejidos, géneros de punto por trama o materiales trenzados impregnados.