

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 391**

51 Int. Cl.:

C08K 5/30 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2012 PCT/EP2012/072588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072354**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12787434 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2780410**

54 Título: **Alquil- o dialquil-semicarbazonas como endurecedores para resinas epoxi**

30 Prioridad:
15.11.2011 DE 102011118501

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2017

73 Titular/es:
**ALZCHEM AG (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:
**BRANDL, MONIKA;
EBNER, MARTIN y
KRIMMER, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 643 391 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

Alquil- o dialquil-semicarbazonas como endurecedores para resinas epoxi

La presente invención se refiere al empleo de alquil- o dialquil-semicarbazonas como endurecedor para el endurecimiento de resinas epoxídicas y a un procedimiento para el endurecimiento controlado de composiciones de resina epoxídica, así como a composiciones de resina epoxídica.

Debido a su buena estabilidad frente a productos químicos, sus muy buenas propiedades térmicas y dinámico-mecánicas, así como su elevado poder de aislamiento eléctrico, el empleo de resinas epoxídicas duroplásticas está extendido ampliamente. Además, las resinas epoxídicas muestran una buena adherencia sobre muchos sustratos y, por consiguiente, son apropiadas para el empleo en materiales compuestos fibrosos (compuestos). Para el empleo en materiales compuestos fibrosos son deseables tanto una buena humectación de la fibra, es decir, una baja viscosidad de la formulación resinica seleccionada para la producción de compuestos, como también propiedades mecánicas elevadas.

Para la producción de piezas moldeadas a partir de materiales compuestos fibrosos se utilizan diferentes procedimientos, como por ejemplo el procedimiento de preimpregnación, diversos procedimientos de infusión o inyección, en este caso especialmente el procedimiento RTM (Resin Transfer Molding). En los últimos años, de estos procedimientos han adquirido significado en especial los procedimientos de infusión o inyección. A modo de ejemplo, en los procedimientos de infusión, los materiales de refuerzo anhidros que se encuentran en una herramienta abierta, como por ejemplo esteras de fibras, telas no tejidas, telas o tejidos, se cubren con una lámina de vacío hermética y se impregnan con formulaciones resinicas tras aplicación de vacío a través de canales distribuidores. Estos procedimientos presentan la ventaja de que se pueden moldear grandes elementos con geometrías complicadas en poco tiempo.

El endurecimiento de resinas epoxídicas se desarrolla según diferentes mecanismos. Además del endurecimiento con fenoles o anhídridos, frecuentemente se lleva a cabo el endurecimiento con aminas. Estas sustancias son casi siempre líquidas, y se pueden mezclar muy convenientemente con resinas epoxídicas. Debido a la elevada reactividad, y con ésta la latencia muy reducida, tales composiciones de resina epoxídica se realizan en dos componentes. Esto significa que resina (componente A) y endurecedor (componente B) se almacenan por separado, y se mezclan en proporción correcta poco antes de empleo. En este caso "latente" significa que una mezcla de componentes aislados se presenta en forma estable bajo condiciones de almacenaje definidas. Estas formulaciones resinicas de dos componentes se clasifican también como las denominadas formulaciones resinicas que endurecen en frío, seleccionándose los endurecedores empleados a tal efecto en la mayor parte de los casos a partir del grupo de aminas o amidoaminas.

Por el contrario, las formulaciones resinicas epoxídica de un componente, que se endurecen en caliente, están confeccionadas previamente listas para su empleo, es decir, la resina epoxídica y el endurecedor se presentan mezclados por parte de la fábrica. Por lo tanto, se excluyen defectos de mezcla de componentes aislados en el caso de empleo en el lugar. Constituyen una condición a tal efecto los sistemas endurecedores latentes, que no reaccionan a temperatura ambiente con la resina epoxídica (son aptos para almacenaje), pero reaccionan activamente bajo calentamiento, según alimentación de energía. Para tales formulaciones resinicas epoxídica de un componente, a modo de ejemplo diciandiamida es un endurecedor especialmente apropiado y también económico. Bajo condiciones ambientales, las mezclas de resina-endurecedor correspondientes se pueden almacenar hasta 12 meses listas para su empleo.

Las uronas son conocidas desde hace tiempo como acelerador de endurecimiento para el endurecimiento acelerado de resinas epoxídicas. De este modo, estas uronas se emplean en una pluralidad de aplicaciones en combinación con endurecedores latentes, como por ejemplo diciandiamida. El empleo de diciandiamida como endurecedor latente, en combinación con las más diversas uronas como acelerador de endurecimiento, se describe también en una pluralidad de solicitudes de patente. En este contexto remítase, a modo de ejemplo, a los siguientes documentos EP 603131 A1, EP 429395 A2, US 2,993,044 A, US 3,386,956 A, US 3,789,071, EP 2295483 A1, WO 2004/106402 A1, WO 2007/062853 A1.

Además, las semicarbazonas son conocidas como acelerador de endurecimiento para el endurecimiento acelerado de resinas epoxídicas por medio de endurecedores termoactivables, como diciandiamida. Los resultados de investigación a tal efecto han mostrado que estas semicarbazonas aceleran el endurecimiento de resinas epoxídicas por medio de endurecedores termoactivables latentes, análogamente a las uronas conocidas (solicitud de patente no publicada DE 102010020882.5). El documento SU 1574618 A, que se refiere a composiciones de pegamento, describe la adición de N,N-dietil-N'-(3-trifluorometilfenil)urea (I) y 5-nitrofurfural-semicarbazona (II) para dar una composición que comprende resina epoxídica de bisfenol A, diciano-diamida, así como disolventes. En la literatura no se mencionan semicarbazonas de la fórmula (I) como endurecedores para el endurecimiento o la reticulación de resinas epoxídicas.

Lamentablemente, las mezclas de resinas epoxídicas con diciandiamida altamente latente, u otros endurecedores altamente latentes, presentan el inconveniente de que éstas mezclas de resinas epoxídicas se endurecen muy rápidamente y con descarga térmica elevada, es decir, bajo liberación de cantidades elevadas de energía. Este efecto es tanto más claro si para el endurecimiento de mezclas de resinas epoxídicas se emplea diciandiamida y un acelerador de endurecimiento, como por ejemplo una urona o una semicarbazona. Este hecho constituye un problema considerable para los expertos que se ocupan de la construcción y producción e piezas moldeadas, ya que, con la energía liberada, los cuerpos moldeados obtienen tensiones internas según grosor de capa. Estas tensiones internas conducen a grietas en las piezas moldeadas, mediante lo cual las piezas moldeadas no alcanzan la estabilidad mecánica requerida. Si la descarga de calor fuera demasiado elevada en función del grosor de capa, en casos aislados estos cuerpos moldeados son completamente inservibles.

La aplicación de componentes compuestos como sustitución de componentes de metal, o bien madera, como por ejemplo en instalaciones eólicas, es cada vez más relevante. A modo de ejemplo, los fabricantes de instalaciones eólicas proyectan agregados cada vez mayores, que se accionan por palas de rotor más grandes. En la producción de estas palas de rotor, el calor producido en el proceso de producción se debe eliminar del modo más efectivo y uniforme posible para que el componente no se deteriore térmicamente durante el proceso de producción. En el caso de empleo de composiciones de resinas epoxi, que comprenden diciandiamida como sistema de endurecimiento como endurecedor y uronas o semicarbazonas como acelerador de endurecimiento, esto se puede garantizar apenas insuficientemente, ya que estos sistemas reaccionan muy rápidamente y desprenden grandes cantidades de calor en un intervalo de tiempo cortísimo. Mediante el endurecimiento a menores temperaturas, la velocidad de reacción se pueden controlar en ciertos intervalos; sin embargo, en componentes grandes y macizos con grandes grosores de capa de resinas epoxídicas, como por ejemplo palas de rotor, se observa muy rápidamente una acumulación de calor debida a la insuficiente descarga térmica. De esto resulta que la reacción de endurecimiento se acelera incontroladamente. En último término, de ello resulta un deterioro térmico en el componente.

Para la producción exenta de tensiones de componentes estructurales grandes y macizos, éstos se deben endurecer lo más uniformemente y, por lo tanto, también lo más lentamente posible. Con los sistemas de endurecimiento habituales de diciandiamida como endurecedor y acelerador, ésto es realizable solo bajo ciertas circunstancias, ya que se puede llegar a acumulación de calor local, y con ello a un endurecimiento irregular, debido a la descarga térmica poco uniforme. Este peligro se da especialmente en componentes irregulares.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición endurecedores novedosos y procedimientos para el endurecimiento controlado de composiciones de resina epoxídica, en especial para componentes macizos con grandes grosores de capa de resina epoxídica, así como las composiciones de resina epoxídica requeridas a tal efecto. Estos nuevos endurecedores o procedimientos deben posibilitar un endurecimiento uniforme durante un intervalo de tiempo dado, sin que en las piezas moldeadas o componentes a producir se efectúen tensiones internas u otros deterioros térmicos.

Estos problemas se solucionan mediante un procedimiento y el empleo según la reivindicación 1 y 2 de la presente invención.

Por lo tanto, según una primera realización, es objeto de la presente invención el empleo de alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, como endurecedor de resinas epoxídicas con al menos un grupo epóxido reactivo, o de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo, con



Fórmula (I)

siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

R^1 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^2 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^3 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;

R⁴ = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;

o

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

5 R³ y R⁴ = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileo,

no comprendiendo la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

10 Según una segunda realización, también es objeto de la presente invención un procedimiento para el endurecimiento controlado de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo, por medio de alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas como endurecedor, con



Fórmula (I)

15 siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;

R⁴ = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;

20 o

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ y R⁴ = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileo,

25 no comprendiendo la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

30 Según la invención, la composición de resina epoxídica total no comprende, además de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), ningún endurecedor y/o co-endurecedor adicional. En especial, la resina epoxídica está exenta de otros endurecedores y/o co-endurecedores. Los endurecedores y/o co-endurecedores habituales son, a modo de ejemplo, aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, poliaminas, amido-aminas, poliamidas, cetiminas, mercaptanos, isocianatos, anhídridos, ácidos carboxílicos, polifenoles, resinas amínicas y resinas fenólicas, así como diciandiamida.

35 En este caso, exento de otros endurecedores y/o co-endurecedores significa en especial que el sistema total presenta en total un contenido en otros compuestos, que se consideran endurecedores y/o co-endurecedores, de menos de un 1 % en peso, referido a la composición de resina epoxídica total, en especial de menos de un 0,1 % en

peso, de modo aún más preferente de menos de un 0,01 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0 % en peso.

5 La composición de resina epoxídica según la invención está exenta de aceleradores de endurecimiento y/o catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas, aparte de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas. Aceleradores de endurecimiento y/o catalizadores habituales para el endurecimiento de resinas epoxídicas son, a modo de ejemplo, aminas terciarias, imidazoles, uronas, compuestos a base de trifluoruro de boro, compuestos de titanato.

10 En este caso, libre de otros aceleradores de endurecimiento y/o catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas significa en especial que el sistema total presenta en suma un contenido en otros compuestos, que se consideran aceleradores de endurecimiento y/o catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas, de menos de un 1 % en peso, referido a la composición de resina epoxídica total, en especial de menos de un 0,1 % en peso, de modo aún más preferente de menos de un 0,01 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0 % en peso.

15 La composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, está exenta de otros endurecedores, co-endurecedores, aceleradores de endurecimiento u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

20 Sorprendentemente se ha mostrado que se puede posibilitar un endurecimiento controlado de resinas epoxídicas o composiciones de resina epoxídica por medio de alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, como único endurecedor para el endurecimiento de resinas epoxídicas, es decir en ausencia de otros endurecedores, co-endurecedores, aceleradores de endurecimiento u otros catalizadores. Investigaciones intensivas han mostrado además que las composiciones de resina epoxídica se pueden endurecer por completo de modo especialmente cuidadoso, en especial sin empleo de endurecedores termoactivables. Por consiguiente, las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, son empleables no solo como aceleradores de endurecimiento para el endurecimiento acelerado por medio de endurecedores termoactivables, sino como endurecedores de por sí, y en especial como endurecedores exclusivos. Por consiguiente, con los endurecedores novedosos se puede poner a disposición también un sistema de endurecimiento que está constituido por solo un componente. De este modo se suprime un ajuste de fracciones de endurecedor y acelerador antes de la producción de la composición de resina epoxídica, y un mezclado costoso de la composición de endurecedor y acelerador en la composición epoxídica.

30 Además se ha mostrado sorprendentemente que las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, son comparables en sus perfiles de endurecimiento con endurecedores conocidos, como por ejemplo diciandiamida, pero las latencias en resinas epoxídicas o en composiciones de resina epoxídica no son muy marcadas. La ventaja de estos endurecedores consiste más bien en el tipo de endurecimiento cuidadoso, liberándose por unidad de tiempo menos energía en comparación con endurecedores conocidos, y pudiéndose evacuar fácilmente esta energía.

35 Por consiguiente, es preferente además un empleo o un procedimiento del tipo descrito, en el que la composición de resina epoxídica comprende la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 60 a 180°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

45 Según la invención, la composición de resina epoxídica se endurece preferentemente por completo. Esto significa en especial que la composición de resina epoxídica se endurece en ≥ 80 %, preferentemente en ≥ 90 %, más preferentemente en ≥ 95 %, de modo aún más preferente en ≥ 98 %, en especial en ≥ 99 %, y del modo más preferente en un 100 %. Correspondientemente, los grupos epoxi en la composición de resina epoxídica endurecida han reaccionado en especial en ≥ 80 %, preferentemente en ≥ 90 %, más preferentemente en ≥ 95 %, de modo aún más preferente en ≥ 98 %, en especial en ≥ 99 %, y del modo más preferente en un 100 %.

50 La fracción de grupos epoxi no transformados en la composición de resina epoxídica endurecida asciende en especial a < 20 %, preferentemente < 10 %, más preferentemente < 5 %, de modo aún más preferente < 2 %, en especial < 1 %, y del modo más preferente un 0 %. Por consiguiente, se puede posibilitar un endurecimiento especialmente pobre en tensión de composiciones de resina epoxídica. Por consiguiente, en las piezas moldeadas producidas bajo empleo de un endurecedor del grupo de semicarbazonas no se verifica ningún tipo de grietas u otros deterioros térmicos. En este caso, el endurecimiento se efectúa durante un intervalo de tiempo dado de modo especialmente uniforme, por lo cual no se observan sobrecalentamientos o acumulaciones de calor locales. Por consiguiente, también se puede poner a disposición un procedimiento para la producción de piezas moldeadas, que asegura un estándar de calidad elevado respecto a las piezas moldeadas a producir.

La corriente de calor máxima se mide por vía isotérmica con un calorímetro diferencial de corriente de calor (DSC822e, Mettler Toledo), y el máximo de pico se determina como corriente de calor máxima. Las condiciones de ensayo a mantener se indican en con los ejemplos.

5 No obstante, de modo alternativo o simultáneo, las cantidades de empleo de los endurecedores según la invención se pueden ajustar también de modo que por 100 partes de resina se empleen 1 a 15 partes de endurecedor, preferentemente al menos 3 partes, y de modo muy especialmente preferente al menos 4 partes, empleándose igualmente de modo simultáneo, o independientemente entre sí, en especial un máximo de 12 partes, en especial un máximo de 10 partes, y de modo muy especialmente preferente un máximo de 8 partes. Mediante esta invención, también se cubre concomitantemente una combinación de varios endurecedores según la invención, o una combinación.

La cantidad total de endurecedores de la fórmula (I) según la invención asciende en especial a 1-15 partes, preferentemente 2-15, más preferentemente 2-12 partes, de modo aún más preferente 3-12 partes, de modo especialmente preferente 4-12 partes, y aún más preferentemente 5-12 partes por 100 partes de resina. En este caso, se entiende por resina la cantidad total de resina epoxídica.

15 En otra forma de realización preferente, la cantidad de empleo de endurecedores de la fórmula (I) según la invención asciende a 3-12, en especial 4-12, preferentemente 4-10, y de modo aún más preferente 4-8 partes por 100 partes de resina.

20 El endurecimiento de resinas epoxídicas con ayuda de los endurecedores empleados según la invención se efectúa generalmente a temperaturas de 60 a 180°C. La selección de la temperatura de endurecimiento es dependiente del requisito específico de elaboración y producto, y se puede variar a través de la formulación, sobre todo mediante regulación de las cantidades de endurecedor, así como mediante adición de aditivos. En este caso carece de importancia el modo en el que se alimenta energía a las formulaciones resínicas. A modo de ejemplo, esto se puede efectuar en forma de calor a través de un horno o elementos de calefacción, pero igualmente por medio de rayos infrarrojos o excitación mediante microondas u otra radiación.

25 Mediante la adición de otros aditivos comerciales, como son conocidos por el especialista para el endurecimiento de resinas epoxídicas, se puede variar el perfil de endurecimiento de las formulaciones según la invención.

30 Aditivos para la mejora de la elaborabilidad de las composiciones de resina epoxídica no endurecidas o para el ajuste de las propiedades térmico-mecánicas de los productos duroplásticos al perfil de requisitos comprenden, a modo de ejemplo, diluyentes reactivos, cargas, aditivos reológicos, como agentes tixótrpos o aditivos dispersantes, antiespumantes, colorantes, pigmentos, modificadores de tenacidad, rectificadores de tenacidad al impacto o aditivos ignífugos.

En relación con la presente invención, se debe entender por una alquil- o dialquil-semicarbazona una substancia que presenta la estructura representada con la fórmula (I)



35 En este caso, una alquil- o dialquil-semicarbazona según la presente invención presenta en N³ (nitrógeno del grupo semicarbazona adyacente respecto al grupo carbonilo) siempre al menos un sustituyente alquilo o cicloalquilo. Correspondiente, el resto R¹ en los compuestos de la fórmula general (I) según la invención representa alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal, pero no hidrógeno (R¹ ≠ H). R² puede significar hidrógeno. En este caso, en el nitrógeno N³ se encuentra un resto alquilo o cicloalquilo. En otra forma de realización, R² puede significar alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal. En esta forma de realización, en N³ se encuentran dos grupos alquilo, o bien cicloalquilo.

45 Por lo demás, el carbono del grupo semicarbazona, que es adyacente respecto al nitrógeno N¹ (nitrógeno del grupo semicarbazona, adyacente respecto a N²), presenta siempre al menos un sustituyente alquilo o cicloalquilo. De modo correspondiente, el resto R³ significa alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal, pero no hidrógeno (R³ ≠ H). El resto R⁴ puede representar hidrógeno. En este caso, en el carbono del grupo semicarbazona se encuentra un resto alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal. Además, R⁴ puede representar alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal. En este caso, el carbono del grupo semicarbazona presenta dos restos alquilo, o bien restos cicloalquilo. El nitrógeno N² (nitrógeno del grupo semicarbazona entre el grupo carbonilo y el grupo -N=C-) presenta siempre un sustituyente hidrógeno. No obstante, también puede estar previsto que los sustituyentes R³ y R⁴ signifiquen conjuntamente

alquileno con la definición indicada, bajo formación de un anillo. Los sustituyentes R^1 a R^4 son ampliamente variables a través de las definiciones dadas.

5 Estructuralmente, las semicarbazonas se pueden presentar tanto como isómeros geométricos (isómeros (Z), (E)), o bien en las respectivas formas tautómeras (tautomería ceto-enol). En este caso, en dependencia de los restos R^1 a R^4 se obtienen los compuestos en forma sólida, semisólida o líquida-oleaginosa. El tipo de sustitución determina también la solubilidad de las semicarbazonas en disolventes o en resinas epoxídicas.

Según la presente invención se pueden emplear en especial aquellas alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, como endurecedores, para las que es válido de modo simultáneo o independiente:

10 $R^1 =$ C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal,
 $R^2 =$ hidrógeno, C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal,
 $R^3 =$ C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal,
 $R^4 =$ hidrógeno, C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal;

o

15 $R^1 =$ C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal,
 $R^2 =$ hidrógeno, C1- a C6-alquilo o C1- a C6-cicloalquilo ramificado o lineal,
 R^3 y $R^4 =$ conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileno

20 Alquilo o C1- a C6-alquilo puede significar en especial metilo, etilo, propilo (n-propilo), metiletilo (iso-propilo), butilo (n-butilo), 2-metilpropilo (iso-butilo), 1-metilpropilo (sec-butilo), 1,1-dimetiletilo, (terc-butilo), pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-metil-1-etilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1,1,2-trimetilpropilo.

25 Son especialmente preferentes compuestos según la fórmula (I) con (simultáneamente o de modo independiente entre sí) $R^1 =$ metilo o etilo, $R^2 =$ metilo o etilo, y $R^3 =$ metilo, etilo, propilo o iso-propilo, y $R^4 =$ metilo, etilo, propilo o metiletilo (iso-propilo).

30 Según la presente invención, R^3 y R^4 pueden significar también conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileno, en especial C2- a C11-alquileno, y además preferentemente alquileno con C2- a C11-alquileno, respectivamente con la fórmula general $-(CH_2)_n-$ con $2 \leq n \leq 11$, en especial $-(CH_2)_n-$ con $2 \leq n \leq 6$. En especial, en este caso puede estar previsto que R^3 y R^4 signifiquen conjuntamente etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno, pudiendo estar substituidos estos restos alquileno por su parte, en caso dado, una o varias veces con restos alquileno, en especial C1- a C6-alquilo. En este caso, R^3 y R^4 presentan conjuntamente la fórmula $-(CHR^5)_n-$, significando R^5 en cada caso, independientemente entre sí, H o C1- a C6-alquilo.

35 En relación con la presente invención, se debe entender además por cicloalquilo en especial un resto cicloalquilo monocíclico con 3 a 7 átomos de carbono (C3- a C7-cicloalquilo), en especial un sustituyente cicloalquilo o C3- a C7-cicloalquilo, que presenta la fórmula general C_nH_{2n-1} con $n = 3$ a 7. Además, cicloalquilo o C3- a C7-cicloalquilo puede significar ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, pudiendo además estar substituidos estos restos cicloalquilo por su parte, preferentemente una o varias veces, con alquilo o C1- a C6-alquilo del significado representado anteriormente.

40 La producción de semicarbazonas se describe en la bibliografía. El tipo de sustitución es ampliamente variable. Un método común para la producción es la síntesis partiendo de semicarbazidas con cetonas o aldehídos. En este caso, el tipo de sustitución de la semicarbazona se determina mediante los eductos empleados, determinándose los restos R^1 y R^2 por los sustituyentes de la semicarbazida empleada y los sustituyentes R^3 y R^4 por el aldehído empleado o la cetona empleada. El paso sintético a semicarbazidas se describe igualmente en la literatura. A modo de ejemplo, se puede obtener la 4,4-dimetilsemicarbazida ($R^1 = R^2 =$ metilo), como también la 4,4-dietilsemicarbazida ($R^1 = R^2 =$ etilo) según C. Vogelesang (Rec. Trav. Chim. 1943, 62, 5), o como se describe en el documento WO 98/47869. Análogamente se pueden obtener otras semicarbazidas mediante reacción de hidrazina

con correspondientes cloruros de carbamoilo. Las semicarbazidas obtenidas de este modo se pueden transformar en una siguiente etapa, mediante reacción con correspondientes aldehídos o cetonas, en las semicarbazonas deseadas según la fórmula (I) (véase también Glöckler - Zur Chemie der 1,3,4-Oxadiazoliumsalsze, Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie an der Universität Konstanz, Junio de 1994).

5 Como representantes preferentes ejemplares y no limitantes de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I) según la invención se emplean acetón-4,4-dimetilsemicarbazona (Ac-DMS), metiletilceton-4,4-dimetilsemicarbazona (MEK-DMS), dicitropilceton-4,4-dimetilsemicarbazona (DCyPr-DMS), metilisobutilceton-4,4-dimetilsemicarbazona (MIBK-DMS), ciclopentan-4,4-dimetilsemicarbazona (CyPn-DMS), ciclohexanon-4,4-dimetilsemicarbazona (CyHx-DMS), acetón-4,4-dietilsemicarbazona (Ac-DES) o ciclopentanon-1,4-dietilsemicarbazona (CyPn-DES).

Respecto a las resinas epoxídicas o composiciones de resina epoxídica a endurecer, que comprenden al menos una resina epoxídica, la presente invención no está sujeta a ningún tipo de limitación. En especial entran en consideración todos los productos comerciales, que presentan habitualmente uno o más de un grupo 1,2-epóxido (oxirano), y en este caso pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Las resinas epoxídicas pueden presentar además 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 resinas de novolaca, así como a base de anilina o anilinas substituidas, como por ejemplo p-aminofenol o 4,4'-diaminodifenilmetano, se pueden endurecer de modo especialmente conveniente mediante empleo de los endurecedores según la invención, o en un procedimiento según la invención.

Por consiguiente, en un perfeccionamiento de la presente invención son igualmente objeto de la presente invención composiciones de resina epoxídica que comprenden a) al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo y b) al menos un endurecedor según la fórmula general (I) y/o del tipo descrito anteriormente, no comprendiendo la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas. De este modo, también es objeto de esta invención una composición de resina epoxídica, en especial para la producción de compuestos o piezas moldeadas, que comprende:

- a) Una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo,
- b) Al menos un endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas,



Fórmula (I)

siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

- 35 R^1 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,
- R^2 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,
- R^3 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;
- R^4 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;
- o
- 40 R^1 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,
- R^2 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^3 y R^4 = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileo,

no comprendiendo la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

5 Además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, la composición de resina epoxídica no contiene un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas. Además, la composición de resina epoxídica comprende preferentemente una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo del grupo de resinas epoxídicas a base de glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) y/o glicidilpoliéter de resinas de novolaca.

10 Según una realización especialmente preferente de la presente invención, la composición de resina epoxídica comprende el endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de los mismos, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 60 a 180°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

15 De modo especialmente sorprendente se verificó que de este modo se puede poner a disposición una composición de resina epoxídica, que posibilita un endurecimiento especialmente pobre en tensión y, por consiguiente, es especialmente apropiada para la producción de compuestos o piezas moldeadas. En las piezas moldeadas producidas de este modo bajo empleo de un endurecedor del grupo de las semicarbazonas no se verifica ningún tipo de grietas u otros deterioros térmicos. En este caso, el endurecimiento se efectúa durante un intervalo de tiempo dado de modo especialmente uniforme, por lo cual no se observan sobrecalentamientos o acumulaciones de calor locales. Por consiguiente, también se puede poner a disposición una composición de resina epoxídica para la producción de piezas moldeadas, que asegura un estándar de calidad elevado respecto a las piezas moldeadas a producir.

20 Según una composición de resina epoxídica preferente o del procedimiento o empleo descrito en este caso, conforme a la presente invención, en especial también está previsto que la composición de resina epoxídica comprenda el endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 60 a 180°C, en especial de 60 a 160°C, y de modo muy especialmente preferente de 60 a 150°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente. No obstante, también puede estar previsto que la composición de resina epoxídica comprenda el endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 80 a 160°C, en especial de 90 a 160°C, y de modo muy especialmente preferente de 90 a 140°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

25 Simultáneamente, o de modo independiente entre sí, puede estar previsto que la cantidad de endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, esté ajustado de tal manera que se genera una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g, en especial 0,05 a 0,80 W/ g, de modo especialmente preferente 0,05 a 0,70 W/ g, y de modo muy especialmente preferente 0,05 a 0,60 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

30 La pluralidad de semicarbazonas descritas según la fórmula general (I), como por ejemplo acetona-4,4-dimetilsemicarbazona, ciclopentanona-4,4-dimetilsemicarbazona o ciclohexanona-4,4-dimetilsemicarbazona, son productos sólidos. Debido a sus buenas propiedades de disolución en resinas epoxídicas, éstos endurecedores son especialmente apropiados para el endurecimiento de resinas epoxídicas o composiciones de resina epoxídica en compuestos, que se emplean en la tecnología de preimpregnados. No obstante, debido a sus buenas propiedades de disolución, estas semicarbazonas son también apropiadas de manera óptima para la producción de componentes compuestos macizos, piezas moldeadas en el procedimiento de infusión, o bien inyección.

35 No obstante, sorprendentemente también se descubrió que las dimetil-semicarbazonas líquidas, como por ejemplo metil-etilcetona-4,4-dimetilsemicarbazona y metilisobutilcetona-4,4-dimetilsemicarbazona no solo reaccionan con la resina epoxídica en concentración muy reducida como endurecedor a bajas temperaturas, entre 70 y 100°C, sino que también liberan muy poco calor por unidad de tiempo en la reacción. Por consiguiente, estos endurecedores son convenientemente apropiados en especial para la producción de componentes compuestos macizos, piezas moldeadas en el procedimiento de infusión, o bien inyección. Por consiguiente, en suma, estas composiciones de

resina epoxídica que comprenden alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, son apropiadas especialmente para la producción de compuestos y piezas moldeadas. Éstas composiciones de resina epoxídica son apropiadas en especial para empleo en procedimientos de preimpregnación, diversos procedimientos de infusión o inyección, en este caso especialmente el procedimiento RTM.

5 Por consiguiente, también es objeto de la presente invención el empleo del endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I) según la invención, o mezclas de las mismas, así como su empleo en un procedimiento para el endurecimiento de materiales fibrosos, telas no tejidas, tejidos, géneros de punto o géneros de punto por trama impregnados o revestidos con resina epoxídica o composiciones de resina epoxídica.

10 Debido a las buenas a muy buenas corrientes térmicas, y también al endurecimiento uniforme y controlado de las composiciones de resina epoxídica, los endurecedores del grupo de las semicarbazonas según la invención son especialmente apropiados de modo óptimo para la producción de piezas moldeadas endurecidas, en especial cuerpos huecos, con un grosor de capa o pared de 0,5 a 500 mm, en especial de 5 mm a 400 mm, en especial para la producción de piezas moldeadas por medio de procedimientos de infusión, o bien inyección.

15 De este modo, según una realización especial también es objeto de la presente invención el empleo de alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, como endurecedor para el endurecimiento de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo, o un procedimiento para el endurecimiento de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo, bajo empleo de alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, no comprendiendo la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas, como endurecedor, en las que la composición de resina epoxídica presenta un grosor de capa de al menos 0,5 mm, en especial al menos 2 mm, en especial al menos 10 mm, de modo especialmente preferente al menos 20 mm, y de modo muy especialmente preferente de al menos 50 mm.

20 Simultáneamente, o de modo independiente entre sí, el grosor de capa puede ascender a lo sumo a 500 mm. En último término, de este modo también es objeto de la presente invención un material compuesto, que comprende un material de refuerzo, en especial un material fibroso o una tela no tejida, tejido, género de punto o género de punto por trama constituido por fibras de carbono o fibras de vidrio, y una composición de resina epoxídica del tipo y de las características aquí descritos.

25

30 Debido a las convenientes propiedades de aplicación de los endurecedores según la invención, así como a producción económica, y junto con una relación costes-beneficios ventajosa, éstos son especialmente apropiados para una aplicación técnica e industrial.

La presente invención se explica a continuación por medio de ejemplos, no debiéndose entender la invención reducida a los ejemplos. Más bien se da el caso de que cada combinación de realizaciones preferentes está contenida igualmente en la presente invención.

35

Ejemplos

A) Resinas empleadas

Se empleó como resina epoxídica:

Denominación	Marca	EEW	Nº CAS
Resina líquida de bisfenol A	Epikote 828	182 - 187	[25068-38-6]
	Peso molecular promedio <= 700 Hexion Speciality Chemicals		

40 B) Producción general de semicarbazonas según la fórmula (I)

a) Síntesis de las semicarbazidas

El paso sintético a 4,4-dimetilsemicarbazida ($R^1 = R^2 = \text{metilo} - \text{(II)}$), así como a 4,4-dimetilsemicarbazida ($R^1 = R^2 = \text{etilo} - \text{(III)}$) se consigue a través de procedimientos conocidos por la bibliografía, como se dan a conocer, por

ejemplo, por C. Voegesang (Rec. Trav. Chim. 1943, 62, 5) o en el documento WO 98/47869. Según el ejemplo 26 del documento WO 98/47869 se aclara de manera ejemplar que para la producción de 4,4-dimetilsemicarbazida (II) se hacen reaccionar cantidades equimolares de hidrato de hidrazina y cloruro de dimetilcarbamoilo en los disolventes etanol y dietiléter, bajo refrigeración de baño de hielo gota a gota, y éstas reaccionan de modo subsiguiente bajo refrigeración de baño de hielo. Tras filtración del producto sólido precipitado, mediante concentración de la mezcla de reacción se produce el compuesto objetivo (II) como producto sólido blanco, cristalino.

b) Síntesis de semicarbazonas

A continuación, las semicarbazidas producidas según a) se hacen reaccionar con cetonas para dar las semicarbazonas deseadas. De nuevo de manera ejemplar se recurre a la explicación de la reacción, aplicable generalmente, de semicarbazidas (II) o (III) para dar las semicarbazonas según la invención en el ejemplo de ciclopentanon-4,4-dimetilsemicarbazona ($R^1 = R^2 = \text{metilo}$; R^3 y $R^4 = -(\text{CH}_2)_4-$). Según Glöckler (Zur Chemie der 1,3,4-Oxadiazoliumsalsze, Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie an der Universität Konstanz, Junio de 1994), a tal efecto se hace reaccionar ciclopentanona en exceso de 5 veces con la semicarbazida (II) en etanol en ebullición. Tras 45 min, la reacción ha concluido, y tras la evaporación del disolvente y de la cetona excedente se obtiene un polvo incoloro a ligeramente amarillento mediante agitación del residuo bajo pentano helado. La estructura y composición se confirmó mediante investigaciones espectroscópicas por IR y NMR (^1H , ^{13}C), así como mediante análisis por CHN.

Análogamente se producen las semicarbazonas citadas en este caso.

c) Endurecedor según la invención

Denominación			Marca	Nº CAS
Aceton-4,4-dimetilsemicarbazona				
			Ac-DMS	[130652-43-6]
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (143,19)	calc.	C 50,33 %	H 9,15%	N 29,35 %
	hall.	C 48,97 %	H 9,02 %	N 28,47 %
Metiletilceton-4,4-dimetilsemicarbazona				
			MEK-DMS	[Sin Nº CAS]
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (157,21)	calc.	C 53,48 %	H 9,62 %	N 26,73 %
	hall.	C 53,88 %	H 9,70 %	N 25,48 %
Metilisobutilceton-4,4-dimetilsemicarbazona				
			MIBK-DMS	[Sin Nº CAS]
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (185,27)	calc.	C 58,35 %	H 10,34 %	N 22,68 %
	hall.	C 57,71 %	H 10,76 %	N 22,30 %

Metilisobutilceton-4,4-dimetilsemicarbazona				
			MIBK-DMS	[Sin N° CAS]
Ciclopentanon-4,4-dimetilsemicarbazona				
			CyPn-DMS	[Sin N° CAS]
C ₈ H ₁₅ N ₃ O (169,22)	calc.	C 56,78 %	H 8,93 %	N 24,83 %
	hall.	C 56,72 %	H 8,96 %	N 24,83 %
Ciclohexanon-4,4-dimetilsemicarbazona				
			CyHx-DMS	[Sin N° CAS]
C ₉ H ₁₇ N ₃ O (183,25)	calc.	C 58,99 %	H 9,35 %	N 22,93 %
	hall.	C 58,21 %	H 9,05 %	N 23,22 %
Aceton-4,4-dietilsemicarbazona				
			Ac-DES	[14850-53-4]
C ₈ H ₁₇ N ₃ O (171,24)	calc.	C 56,11 %	H 10,01 %	N 24,54 %
	hall.	C 55,68 %	H 10,49 %	N 24,33 %

D) Composición con composiciones de resina epoxídica según la invención

5 La invención se muestra en este caso en el ejemplo de una composición de resina epoxídica con las siguientes fracciones:

Epikote 828 (100 partes) : endurecedor (7 partes)

E) Investigaciones

i) Producción de la muestra

10 Para la preparación de la formulación de resina-endurecedor se pesaron en un mortero de porcelana, y se entremezclaron a mano de modo homogéneo, los componentes en las proporciones indicadas.

ii) Determinación del tiempo de gelificación

Se pesaron aproximadamente 700-800 mg de la muestra recién elaborada en un crisol de aluminio, que se introdujo en un bloque de calefacción temperado previamente a la temperatura indicada (inicio del cronometraje). El control de

ES 2 643 391 T3

gelificación se efectuó por medio de un palillo de madera, que se sumergió en la resina líquida. Si en la extracción se produce un hilo estable (sin goteo), este tiempo se define como tiempo de gelificación.

iii) Puesta en práctica de las medidas por DSC por medio de un calorímetro diferencial de corriente térmica (DSC822e, Mettler Toledo):

5 a) Por vía dinámica: como programa de temperatura para la determinación de la temperatura de pico (pico DSC T) se calienta con una tasa de 10 K/min de 30-250 (en caso necesario a 400°C). La temperatura Onset se determina mediante la misma medida mediante aplicación de la tangente en el pico de reacción. El contenido en energía se calcula mediante integración del área bajo el pico a partir de la misma medida.

10 b) Por vía isotérmica: para la determinación del tiempo de reacción isotérmico y de la corriente térmica máxima (pico en el caso de medida por DSC isotérmica a temperatura dada), la muestra se calienta con una tasa de 20 K/min de 30°C a la temperatura teórica indicada T, y a continuación se mantiene constante durante el tiempo t. La reacción ha concluido cuando la corriente térmica ha alcanzado de nuevo la línea base a la temperatura dada tras el máximo. En la valoración del desarrollo temporal, el pico positivo corresponde a la corriente térmica máxima de la reacción de endurecimiento. El área integrada bajo el pico de la misma medida es el contenido en energía de la reacción. La temperatura Onset se determina a partir de la misma medida mediante aplicación de la tangente al pico de reacción.

iv) Medida de la temperatura de transición vítrea por medio de DSC (Tg final)

20 Para la determinación de la temperatura de transición vítrea alcanzable como máximo (Tg final) se recurrió a la muestra gelificada previamente de la determinación de tiempo de gelificación. La muestra se endureció completamente mediante calentamiento a 200°C (programa de temperatura por DSC: 30 a 200°C, tasa de calefacción 20 K/min) y 30 min mantenimiento de la temperatura. Tras la refrigeración a 30°C, la muestra se calentó de nuevo de 30 a 200°C con una tasa de calefacción de 10 K/min, y a partir de la curva de calefacción se determinó la máxima variación de capacidad térmica (ΔC_p) de Tg mediante aplicación de la tangente en el punto de viraje.

v) Puesta en práctica de los experimentos de latencia

25 Para la determinación de la latencia (estabilidad al almacenaje) se prepararon recientemente unos 10 g de muestra, y se temperaron los mismos a la temperatura indicada en un horno. Como medida de la reticulación progresiva (endurecimiento) de la masa de resina epoxídica, en el momento de medida respectivo se determinó la viscosidad dinámica de una muestra a 25°C en un reómetro cono(1°)-placa.

30 La valoración de los experimentos se efectuó mediante aplicación del aumento de viscosidad porcentual (%) a lo largo del tiempo en horas (h) o días (d), así como extrapolación de los datos aislados por medio de una función matemática exponencial o potencial.

vi) Puesta en práctica de la infusión – estructura:

Estructura del compuesto fibroso		
Componente	Material	Tamaño y número
Capa básica	Lámina de vacío R&G N° 390160	15 x 26 cm
Hermetización	Cinta adhesiva SM5126-1/2" x X1/8 "	aprox. 85 cm
Película separadora (inferior)	Nylon Peel ply (Leinwandbindung 64 g/m ³) desplazada	10 x 19 cm
Laminado (fibra de vidrio)	Atlas FK 144 (296 g/m ³)	7 x 17 cm (3 capas)
Película separadora (superior)	Nylon Peel ply (tejido liso 64 g/m ³) desplazada	10 x 19 cm
Película separadora	Lámina separadora R&G N° 390190	11 x 22 cm

Estructura del compuesto fibroso		
Componente	Material	Tamaño y número
Película de ventilación (respirador)	Tela no tejida R&G N° 390180	10 x 19 cm + 2 x (3x5 cm)
Malla de vacío	Rejilla de ventilación 150 g/m ³ (sentido de marcha - negra)	8 x 8 cm
Lámina de vacío	Lámina de vacío R&G N° 390160	19 x 31 cm
Tubo flexible	PVC, claro (3,0 mm interiormente Ø, 5,0 mm exteriormente Ø)	2 x 45 cm
Observaciones:	Se calentó la mezcla de infusión a 40°-44 °C; se endureció la estructura en una placa de calefacción	

5 La mezcla endurecida se calienta previamente a 40°C (reducción de la viscosidad), y después se absorbe por medio de una bomba de vacío (aprox. 12 mbar) en la estructura de fibra de vidrio (tres capas de fibra de vidrio de aproximadamente 0,27 mm de grosor de capa). La bomba de membrana de vacío se desconecta en cuanto la estructura de fibra de vidrio se ha impregnado completamente más un minuto de tiempo de succión subsiguiente. El componente impregnado se endurece varias horas a 100°C en una capa de calefacción.

vii) Aparatos de análisis empleados

Tiempo de gelificación	Bloque de calefacción	VLM 2.0 HT
Medidas por DSC	Aparato de DSC	Mettler-Toledo DSC 822
Viscosidad	Reómetro	HaakeRheoStress 1

viii) Determinación de tiempo de gelificación, DSC din. y Tg final, así como latencias a 23°C

10 Tabla 1: tiempo de gelificación, DSC din. y Tg final

Endurecedor [partes]	Tiempo de gelificación a 140°C [min : sec]	Temperatura de pico DSC [°C]	Tg final (DSC) [°C]	Pico isotérmico (DSC) [°C / min:sec]	Corriente térmica máxima (DSC isotérmica) [°C / Wg ⁻¹]
Ac-DMS (7,0 partes)	32 : 00	182,2	86,4	100 / 25:15	100 / 0.11
MEK-DMS (7,0 partes)	29 : 00	183,1	83,9	100 / 18:50	100 / 0.075

ES 2 643 391 T3

Endurecedor [partes]	Tiempo de gelificación a 140°C [min : sec]	Temperatura de pico DSC [°C]	Tg final (DSC) [°C]	Pico isotérmico (DSC) [°C / min:sec]	Corriente térmica máxima (DSC isotérmica) [°C / Wg ⁻¹]
MIBK-DMS (7,0 partes)	29 : 30	192,1	88,7	100 / 24:15	100 / 0.06

Tabla 2: latencia a 23°C en días (d)

Endurecedor [partes]	Aumento porcentual de la medida de viscosidad de la latencia				
	20%	50%	100%	300%	Sólido
Ac-DMS (7,0 partes)	0,5 d	1 d	3 d	7 d	> 18 d
MEK-DMS (7,0 partes)	0,5 d	1 d	2 d	4 d	> 14 d
MIBK-DMS (7,0 partes)	0,5 d	2 d	4 d	9 d	> 21 d

ix) Endurecimiento de compuestos por medio de procedimiento de infusión

5 Tabla 3: infusión

Endurecedor [partes]	Tiempo de infusión [min]	Tiempo de endurecimiento [Std.]	Tg de enfriamiento [°C]	Espesor del componente [mm]	Fracción de fibras del componente [%]
Ac-DMS (7,0 partes)	2	5,5	104	0,81	67
MEK-DMS (7,0 partes)	3	5,5	96	0,82	68

ES 2 643 391 T3

Endurecedor [partes]	Tiempo de infusión [min]	Tiempo de endurecimiento [Std.]	Tg de enfriamiento Tg [°C]	Espesor del componente [mm]	Fracción de fibras del componente [%]
MIBK-DMS (7,0 partes)	3	5,5	97	0,81	67

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas,



Fórmula (I)

5 siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;

R⁴ = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;

10 o

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ y R⁴ = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileno,

15 como endurecedor de resinas epoxídicas con al menos un grupo epóxido reactivo, o de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo,

caracterizado por que la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, no comprende un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

20 2.- Procedimientos para el endurecimiento controlado de composiciones de resina epoxídica que comprenden al menos una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo, por medio de alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, como endurecedor,



Fórmula (I)

siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

25 R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;

R⁴ = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;

o

R^1 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^2 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^3 y R^4 = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileo,

5 caracterizado por que la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, no comprende un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

10 3.- Empleo o procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la composición de resina epoxídica comprende la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 60 a 180°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/ g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

15 4.- Empleo o procedimiento según al menos una de las reivindicaciones citadas anteriormente, caracterizado por que, como alquil- o dialquil-semicarbazona según la fórmula (I), se emplea acetona-4,4-dimetilsemicarbazona, metiletilcetona-4,4-dimetilsemicarbazona, dicitropropilcetona-4,4-dimetilsemicarbazona, metilisobutilcetona-4,4-dimetilsemicarbazona, ciclopentano-4,4-dimetilsemicarbazona, ciclohexano-4,4-dimetilsemicarbazona, acetona-4,4-dietilsemicarbazona o ciclopentano-4,4-dietilsemicarbazona.

20 5.- Empleo o procedimiento según al menos una de las reivindicaciones citadas anteriormente, caracterizado por que la resina epoxídica es una resina epoxídica del grupo de resinas epoxídicas a base de glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) y/o glicidilpoliéter de resinas de novolaca.

6.- Empleo o procedimiento según al menos una de las reivindicaciones citadas anteriormente para el endurecimiento de materiales fibrosos, telas no tejidas, tejidos, géneros de punto o géneros de punto por trama impregnados o revestidos con resina epoxídica o composiciones de resina epoxídica.

25 7.- Empleo o procedimiento según al menos una de las reivindicaciones citadas anteriormente para la producción de piezas moldeadas endurecidas, en especial cuerpos huecos, con un grosor de capa o pared de 0,5 a 500 mm.

8.- Composición de resina epoxídica para la producción de compuestos o piezas moldeadas que comprende

30 a) Una resina epoxídica con al menos un grupo epóxido reactivo,
b) Al menos un endurecedor del grupo de las alquil- o dialquil-semicarbazonas de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas,



Fórmula (I)

siendo válido para los restos, en cada caso de manera simultánea, o independientemente entre sí:

R^1 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

35 R^2 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R^3 = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal;

R^4 = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado;

o

R¹ = alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R² = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo ramificado o lineal,

R³ y R⁴ = conjuntamente, bajo formación de un anillo, alquileno,

5 caracterizado por que la composición de resina epoxídica, además de la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, no comprende un endurecedor, co-endurecedor, acelerador de endurecimiento adicional, u otros catalizadores para el endurecimiento de resinas epoxídicas.

10 9.- Composición de resina epoxídica según la reivindicación 8, caracterizada por que la resina epoxídica es una resina epoxídica del grupo de resinas epoxídicas a base de glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), su derivado sustituido con bromo (tetrabromobisfenol A), glicidilpoliéter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) y/o glicidilpoliéter de resinas de novolaca.

15 10.- Composición de resina epoxídica según la reivindicación 8 o 9, caracterizada por que la composición de resina epoxídica comprende la alquil- o dialquil-semicarbazona de la fórmula general (I), o mezclas de las mismas, en una cantidad que genera, durante el endurecimiento a una temperatura de 60 a 180°C, una corriente térmica máxima de 0,05 a 0,99 W/g (referido a la masa de composición de resina epoxídica) en la composición de resina epoxídica, de modo que la composición de resina epoxídica se endurece completamente.

11.- Material compuesto que comprende un material de refuerzo y una composición de resina epoxídica según una de las reivindicaciones 8 a 10.

20 12.- Material compuesto según la reivindicación 11, caracterizado por que el material compuesto comprende como material de refuerzo un material fibroso o una tela no tejida, un tejido, género de punto o género de punto por trama constituido por fibras de carbono o fibras de vidrio.