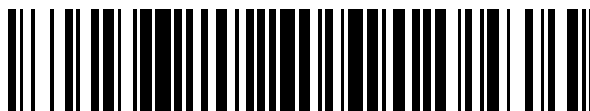


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 251**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

D21H 19/62 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012** **E 12167442 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 2522686**

54 Título: **Composición de resina epoxídica reticulable a baja temperatura**

30 Prioridad:

10.05.2011 IT MI20110797

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

12.11.2018

73 Titular/es:

**POLYNT S.P.A. (100.0%)
Via Enrico Fermi, 51
24020 Scanzorosciate, BG, IT**

72 Inventor/es:

**LEONARDI, MAURIZIO;
BRESCIANI, MASSIMO y
CORTELLI, CARLOTTA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 689 251 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

Composición de resina epoxídica reticulable a baja temperatura.

5 Técnica anterior

Las resinas epoxídicas son materiales formados termoendureciendo polímeros a base de poliepóxidos que se usan ampliamente en muchos campos (revestimientos, adhesivos, materiales eléctricos, laminados, etc.). Para este fin, los poliepóxidos se mezclan con un agente de reticulación (o agente de endurecimiento), que genera una estructura rígida enlazando mutuamente las cadenas de la resina. La reacción de reticulación es en sí misma exotérmica, pero requiere, tras mezclar el componente epoxídico con el componente de endurecimiento, la aplicación de una temperatura activadora para continuar entonces de forma autónoma.

Las dos familias principales de agentes de endurecimiento para resinas epoxídicas son

- anhídridos, y
- aminas.

En general, las aminas son aptas para reaccionar con la resina epoxídica incluso a temperaturas bajas (incluyendo temperatura ambiente o inferior), mientras que los anhídridos requieren mayores temperaturas activadoras (>100°C) a fin de hacer que se produzca la reticulación.

La característica de actuar como agente de reticulación solamente a temperaturas por encima de 100°C es de hecho una barrera tecnológica para el uso de anhídridos en algunos campos, en los que no es posible (o no es fácilmente posible) aplicar calor al sistema endurecible, es decir, el sistema constituido por la resina epoxídica y la mezcla de endurecimiento, a fin de activar la reticulación.

Los ejemplos típicos de campos en los que no es posible usar anhídridos son aquellos que requieren el uso de tecnologías de conformación en caliente, que no siempre se pueden aplicar fácilmente cuando es necesario proporcionar partes monolíticas de tamaño considerable (tal como en el sector náutico o de aviación, o en la fabricación de turbinas para estaciones de generación de energía eólica), o cuando los artículos no se pueden calentar, como ocurre para recubrimientos usados, por ejemplo, en el sector de la construcción (por ejemplo, solado).

Por lo tanto, en los campos mencionados anteriormente, así como para campos y aplicaciones similares, actualmente no hay agentes de endurecimiento comercialmente disponibles a base de anhídrido para resinas epoxídicas que se puedan usar para el endurecimiento a temperaturas activadoras que no superen los 100°C.

Sin embargo, la provisión de agentes de endurecimiento a base de anhídrido, utilizables a temperaturas de hasta 100°C, particularmente a temperaturas comprendidas entre -5°C y 100°C, sería muy deseable, no solo para tener una alternativa a agentes de endurecimiento a base de amina, sino también, y por encima de todo, a fin de tener nuevos agentes de endurecimiento que proporcionen las siguientes ventajas relacionadas con los agentes de endurecimiento de tipo anhídrido, es decir:

- mayor densidad de reticulación
- mejores propiedades mecánicas, resistencia a la flexión y mayor TG
- mejor resistencia química
- menores implicaciones toxicológicas debido a la manipulación del agente de endurecimiento.

Estas ventajas ya se aprecian de hecho en los campos en los que la activación del endurecimiento a una temperatura por encima de 100°C no es un problema debido al tamaño limitado de los artículos.

Con este antecedente, la presente invención ha hecho posible identificar por primera vez una mezcla de endurecimiento a base de anhídridos, apropiadamente mezclados con otros adyuvantes, que permite activar la reticulación de resina epoxídica incluso a temperaturas por debajo de las actualmente aplicadas, y por lo tanto se puede aplicar también en campos en los que se usan actualmente solo aminas.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas, y a su utilización como se define en las presentes reivindicaciones, que comprende un anhídrido o una mezcla de anhídridos, un catalizador, un cocatalizador y un regulador de la velocidad de endurecimiento. La invención se refiere a una mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas que comprende (i) 100 partes en peso de un anhídrido orgánico o mezcla de anhídridos orgánicos, (ii) 1,5-2,5 partes en peso (con respecto al anhídrido) de un catalizador aminico, preferentemente seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, una sal de amonio cuaternario de una amina alifática, o una sal de amonio cuaternario de una

amina aromática, o mezclas de las mismas, (iii) 0,5-7,0 partes en peso (con respecto al anhídrido) de un cocatalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en una sal u organilo de un metal electrófilo seleccionado preferentemente de entre el grupo que consiste en Cr(III), Fe(III), Al(III), Mn(III), Co(III), Co(II) y Zn(II), o mezclas de los mismos, y (iv) 0,1-1,0 partes en peso (con respecto al anhídrido) de un regulador de la velocidad de endurecimiento, que está constituido por un agente complejante del metal electrófilo, constituido preferentemente por un ácido orgánico que tiene 2-7 átomos de carbono, o por una mezcla de dichos ácidos orgánicos, siendo dichos ácidos orgánicos por lo menos dicarboxílicos.

Otros aspectos se refieren al uso de un anhídrido o de una mezcla de anhídridos, como se describe en las presentes reivindicaciones, para preparar una mezcla de endurecimiento según la invención, al uso de la mezcla de endurecimiento según las presentes reivindicaciones para endurecer resinas epoxídicas a temperaturas activadoras comprendidas entre -5°C y 50°C a presión atmosférica estándar (101,325 kPa), a un sistema epoxídico endurecible como se define en las presentes reivindicaciones que comprende (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento según la invención (o componentes (i)-(iv) de la misma) y (c) opcionalmente un diluyente reactivo del poliepóxido (a); y a un procedimiento para obtener dicho sistema epoxídico endurecible, que comprende mezclar el poliepóxido (a) con la mezcla de endurecimiento (b) o con sus componentes (i)-(iv), y opcionalmente con el diluyente reaccionante (c).

Otros aspectos se refieren a una resina epoxídica endurecida como se define en las presentes reivindicaciones, que comprende el producto de reacción entre (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento según la invención (o sus componentes (i)-(iv)) y opcionalmente (c) un diluyente reactivo del poliepóxido (a), a un procedimiento para obtener dicha resina epoxídica endurecida, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de activar el endurecimiento a temperaturas comprendidas entre -5°C y 50°C en condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa).

Otros aspectos también definidos en las presentes reivindicaciones se refieren a un material compuesto que comprende resina epoxídica endurecida según un aspecto anterior de la invención, a un cuerpo/artículo bi- o tridimensional obtenido de una resina epoxídica endurecida según un aspecto anterior de la invención, o hecho de un material compuesto según un aspecto anterior de la invención, y a un procedimiento para obtener dicho cuerpo/artículo, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de infundir, laminar, bobinar en filamento o verter el sistema epoxídico endurecible descrito en la presente memoria.

Otros aspectos de las presentes reivindicaciones se refieren al uso de dicho cuerpo/artículo como revestimiento o como parte que soporta carga en el sector de la construcción, o como revestimiento o parte que soporta carga o parte móvil en la construcción de vehículos, botes, barcos, aviones, vehículos sobre raíles, componentes para generadores de energía eólica, y al uso del sistema epoxídico endurecible como se describe anteriormente como un adhesivo o sellante.

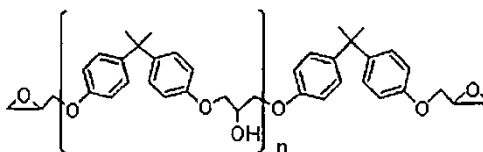
Descripción detallada de la invención

La mezcla de endurecimiento de las presentes reivindicaciones se ha concebido para obtener, en el campo de agentes de endurecimiento a base de anhídridos, la activación del endurecimiento (curado) de resinas epoxídicas a temperaturas menores que las usadas actualmente.

Es útil señalar que las resinas epoxídicas son polímeros termoendurecibles caracterizados por la presencia de dos o más grupos epoxídicos (CH₂-O-CH) con los que los agentes enlazantes reaccionan durante la polimerización. Todas las resinas epoxídicas, y particularmente aquellas dadas más abajo a título de ejemplo no limitante, están dentro del alcance de la presente invención.

La mayoría de las resinas epoxídicas industriales son bi- o multifuncionales. Los epóxidos monofuncionales se usan principalmente como diluyentes reactivos, modificadores de la viscosidad y promotores de la adhesión.

Las resinas usadas más habitualmente son el producto de una reacción de policondensación entre epíclorohidrina y bisfenol A, cuya estructura general se proporciona en la fórmula estructural a continuación.



Existen otros tipos de resinas epoxídicas bi- o multifuncionales tales como resinas de bisfenol F, resinas fenólicas (novolacas), resinas cicloalifáticas derivadas de la epoxidación de diferentes sustratos. La multifuncionalidad de resinas tales como novolacas produce una elevada densidad de reticulación que hace posible obtener una resistencia térmica y resistencia química superiores. La viscosidad de una resina epoxídica

es función del peso molecular, y puede variar enormemente de líquido a sólido a temperatura ambiente, y tales resinas por lo tanto se mezclan a menudo con diluyentes para reducir la viscosidad hasta niveles que sean adecuados para la aplicación.

5 Los diluyentes reactivos usados más habitualmente son epóxidos monofuncionales tales como éteres glicidílicos de alcoholes de C₁₂-C₁₄, alcohol butílico, o los bifuncionales, tales como éteres glicidílicos de dioles de C₄-C₆.

Más específicamente, la invención se refiere a un nuevo agente de endurecimiento de tipo anhídrido para tales resinas epoxídicas que activa la reticulación a temperaturas bajas, próximas a la temperatura ambiente, entre -5°C y 50°C en condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa), para ser usado en combinación con poliepóxidos, preferentemente con preparaciones poliepoxídicas que son específicas para aplicaciones en infusión, laminación, bobinado de filamento, vertido. Para los fines de la presente invención, todas las temperaturas dadas en la presente solicitud se refieren a presión ambiental normal, es decir, condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa). A título de ejemplo, se debería señalar que la infusión es una técnica para proporcionar materiales compuestos que proporciona el depósito de fibras de refuerzo en el molde en condiciones secas, y subsiguientemente la adición de un sistema epoxídico endurecible (es decir, componente epoxídico más componente de endurecimiento) al molde mediante presión negativa. En otras palabras, dentro del molde se crea un área a menor presión con respecto a la presión atmosférica circundante, y es capaz de estirar el sistema epoxídico endurecible, para lo cual se han proporcionado canales de entrada que van desde los tanques de almacenamiento del sistema epoxídico endurecible hasta el molde. Esta presión negativa, conocida habitualmente como vacío, se obtiene cubriendo el molde con una película de material plástico, conocida como bolsa de vacío, que está conectada eficazmente al molde para evitar infiltraciones de aire. El aire es aspirado desde la región entre la bolsa de vacío y el molde por medio de una bomba electromecánica y conductos de succión; la bolsa de vacío se adhiere así enérgicamente al molde, comprimiendo las fibras y creando la presión negativa que es requerida a fin de hacer que el sistema epoxídico endurecible fluya hacia dentro. Una vez que el sistema epoxídico endurecible comience a fluir en el molde, debe ser capaz de viajar a lo largo de toda la superficie del molde, es decir, impregnar todas las fibras, en un tiempo que es más corto que el tiempo durante el cual comienza el endurecimiento. De hecho, el sistema epoxídico endurecible debe permanecer en el estado líquido a lo largo del proceso de infusión, a fin de permitir la impregnación total de todas las regiones. El proceso de endurecimiento de la resina puede comenzar solamente en este punto, y la resina pasa así al estado sólido con una reacción exotérmica. En general, el sistema epoxídico endurecible pasa desde los tanques de almacenamiento al molde a través de tuberías que tienen el tamaño apropiado y están situados apropiadamente.

35 Sin embargo, una vez dentro del molde, el sistema epoxídico endurecible debe ser apto para fluir fácilmente, y por lo tanto es necesario proporcionar procedimientos de difusión del sistema epoxídico endurecible, que pueden variar según el tipo de infusión usada.

40 Nuevamente a título de ejemplo, se debería observar que el procedimiento de laminación (o estratificación manual) es un procedimiento manual en el que el elemento laminado se compone progresivamente disponiendo en secuencia todas las láminas que caracterizan este estratificado final.

El proceso de estratificado manual se puede describir breve y esquemáticamente como sigue:

- 45
- colocación, dentro del molde del artículo, de capas del material de refuerzo (por ejemplo, vidrio);
 - impregnación del refuerzo con el sistema epoxídico endurecible en el estado líquido;
 - estas operaciones se repiten una pluralidad de veces hasta que se obtiene el grosor deseado;
 - finalmente, el sistema se consolida aplicando presión (en moldes cerrados) y opcionalmente calor.

50 De hecho, debido a su naturaleza manual, el proceso es más bien barato de implementar, requiriendo una infraestructura y equipo que se puede adaptar fácilmente. Una ventaja adicional reside en que es posible adaptar el artículo compuesto final a los varios requisitos del operador gracias al control manual de cada etapa individual de la construcción del elemento laminado. Esto conduce en particular a la posibilidad de proporcionar cualquier tipo de estratificado, para introducir defectos internos de varios tipos, para modificar las propiedades locales del tejido de fibra usado, para modificar las propiedades de la resina usada, etcétera, dando lugar a una serie de posibles intervenciones durante la laminación, lo que hace a la técnica muy versátil y flexible a las necesidades del operador.

60 El proceso de estratificación manual es conocido también algunas veces como moldeo de contacto o estratificación manual, o también moldeo abierto. Cada una de estas expresiones alternativas destaca aspectos particulares del proceso: la estratificación se lleva a cabo manualmente colocando cada lámina individual, las láminas se colocan sobre una superficie que constituye una especie de molde macho o hembra (dependiendo de la orientación cóncava o convexa, es más apropiado hablar de molde de un lado), que define la forma del elemento laminado, y el tejido se impregna depositando el sistema epoxídico endurecible líquido mientras el molde está abierto. En la etapa final, es posible usar un molde que sea complementario al inicial, para poner en contacto todo el elemento laminado durante la etapa de endurecimiento y lograr un buen acabado superficial en

ambas caras del elemento laminado.

El proceso en general está asociado a menudo con el uso de cargas de cualquier tipo, preferentemente cargas reforzantes, por ejemplo fibras de vidrio E. Esto ocurre no debido a requisitos técnicos sino debido a la calidad y consistencia de los artículos, y las características generales del proceso en términos de tiempos generalmente son adecuadas para aplicaciones para las cuales las fibras de carbono no son económicamente justificables.

Es posible usar tanto CSM como tejidos, tejidos o no rizados. En general, las fibras se suministran enrolladas en rollos grandes (como tejido para telas), y el operador, por medio de cuchillas o tijeras, corta varios trozos que constituirán las láminas del elemento laminado, según la geometría adecuada en base al molde a proporcionar. Una variación de la estratificación manual es la pulverización, en la que se usa una pistola especial que se proporciona con un inyector a presión de sistema epoxídico endurecible líquido, y con una cortadora para madejas de fibras continuas (mechas). La cortadora corta las madejas a intervalos regulares, produciendo las fibras cortas que se disparan en la dirección del molde junto con el sistema epoxídico endurecible líquido, depositándose ellas aleatoriamente para cubrir el molde.

Por lo tanto, es evidente que para aplicaciones en infusión, laminación, pero también en bobinado de filamentos y vertido, y en otras, el sistema de resina epoxídica endurecible debe ser suficientemente fluido para permitir la penetración capilar en el molde y fluir opcionalmente fácil en la etapa de impregnación del material de refuerzo (si está presente).

Para lograr esto, el agente de endurecimiento se debe asociar algunas veces con una resina epoxídica específica que está más o menos diluida para obtener tal viscosidad del sistema epoxídico endurecible resultante para asegurar su fluidez. Éstas son resinas epoxídicas que comprenden, además del poliepóxido, los diluyentes reactivos, es decir, epóxidos monofuncionales, véase anteriormente.

La presente invención se refiere a una preparación ("mezcla de endurecimiento") que comprende un anhídrido (preferentemente uno orgánico) o una mezcla de anhídridos (preferentemente unos orgánicos), un catalizador, un cocatalizador, y un regulador de la velocidad de reticulación (o de endurecimiento). Preferentemente, la preparación consiste en los cuatro componentes mencionados anteriormente.

Los anhídridos usados en la formulación de la mezcla de endurecimiento son preferentemente anhídridos orgánicos que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos, preferentemente anhídridos alifáticos; más preferentemente, son anhídridos cicloalifáticos que contienen 4 a 24 átomos de carbono por molécula de anhídrido.

Los anhídridos usados (solos o en una mezcla entre sí) preferentemente para formular la mezcla de endurecimiento usada en el sistema epoxídico endurecible incluyen anhídridos tales como anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, anhídrido dodecenil succínico.

El catalizador usado puede ser una amina, preferentemente una amina alifática o aromática (o sus sales de amonio cuaternario), por ejemplo bencildimetilamina (BDMA) o cloruro de benciltrietilamonio (BTEAC), o un imidazol o sus mezclas. La cantidad usada está comprendida entre 1,5% y 2,5% en peso, usada con respecto al anhídrido (que constituye 100% en peso), incluso mejor está comprendida entre 1,9% y 2,1% en peso.

El cocatalizador es una sal u organilo de metales electrófilos, tal como, por ejemplo, cromo (III), que es el material preferido, hierro (III), aluminio (III), manganeso (III), cobalto (III), cobalto (II), cinc (II), o sus mezclas. Las sales pueden ser inorgánicas (por ejemplo haluros) u orgánicas (por ejemplo carboxilatos). El término organilo se entiende con referencia a compuestos covalentes entre metal y resto orgánico. La cantidad de cocatalizador usada está comprendida entre 0,5% y 7,0%, mejor aún está comprendida entre 2,5% y 4,0%, siendo nuevamente los porcentajes anteriores en peso y a añadir a una cantidad de anhídrido que constituye el 100% en peso como referencia.

Los agentes complejantes de metales electrófilos, preferentemente ácidos orgánicos, preferentemente por lo menos los dicarboxílicos que tienen 2 a 7 átomos de carbono, tales como por ejemplo seleccionados de entre el grupo constituido por ácido oxálico, ácido maleico, ácido málico, ácido fumárico, ácido salicílico, ácido cítrico, o sus mezclas, se han usado como reguladores de la velocidad de endurecimiento.

La cantidad de regulador usada está comprendida entre 0,1% y 1,0%, mejor aún está comprendida entre 0,4% y 0,7%, siendo dichos porcentajes siempre en peso y a añadir a una cantidad de anhídrido que constituye 100% en peso como referencia.

La mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas de la presente invención se usa en relaciones de 0,9 a 1,1:1 entre equivalentes epoxídicos del poliepóxido usado en el sistema epoxídico endurecible y equivalentes de

anhídrido de la mezcla de endurecimiento.

5 Al preparar el sistema epoxídico endurecible, la mezcla de endurecimiento se puede añadir como tal (es decir, premezclada), o en sus componentes individuales, al poliepóxido o a cualesquiera otros componentes de la resina. La activación del endurecimiento a las temperaturas descritas en la presente memoria conduce entonces a la formación de resinas poliepoxídicas endurecidas, que forman cuerpos/artículos de cualquier tipo y geometría deseados. Usando cargas o refuerzos inertes como componentes adicionales de la resina, se obtienen materiales compuestos.

10 La invención se describe además en la presente memoria en adelante mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

15 Ejemplo 1

Se usaron 100 partes en peso de una mezcla compuesta de anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico, 2 partes en peso de bencildimetilamina (BDMA), 3,4 partes en peso de heptanoato de cromo (III), y 0,5 partes en peso de ácido oxálico, para formular la mezcla de endurecimiento. Estos componentes se mezclaron a conciencia hasta que se homogeneizaron completamente.

20 Para la resina, se mezclaron 70 partes en peso de resina epoxídica DGEBA con 30 partes en peso de diluyente reactivo (éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol), a fin de obtener la viscosidad deseada.

25 El agente de endurecimiento y la resina así obtenidos se mezclaron en una relación 1:1 entre equivalentes epoxídicos (EE) y equivalentes de anhídrido (AE).

La viscosidad inicial del sistema es 250-350 mPa.s a 20°C.

30 Esta formulación se colocó en un baño controlado mediante termostato a 20°C, registrando el incremento de viscosidad a lo largo del tiempo (vida en la cazuela), el pico exotérmico y el tiempo de endurecimiento (tiempo de gel).

35 En estas condiciones, se registró lo siguiente:

Vida de la cazuela	90 minutos
Tiempo de gel	150 minutos
Pico isotérmico	110°C.

Se encontró que estos parámetros son adecuados para uso del material a temperatura ambiente.

40 Ejemplo 1 de aplicación

Se prepararon aproximadamente 700 kg del material de endurecimiento según la invención usando 100 partes en peso de una mezcla de anhídridos compuestos de anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico, 2 partes en peso de catalizador BDMA, 3,5 partes en peso de cocatalizador a base de cromo (específicamente heptanoato de cromo (III)), y 0,7 partes en peso de ácido oxálico.

45 Al mismo tiempo, se prepararon 700 kg de resina epoxídica usando 70 partes en peso de una resina líquida DGEBA y 30 partes en peso de diluyente reactivo (éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol).

50 Usando estos materiales en una relación en peso 1:1 (que corresponde a una relación 1:1 de los equivalentes reactivos), se produjo una vaina de 19,20 metros de longitud mediante el procedimiento de infusión.

Las condiciones de funcionamiento de ejecución del ensayo fueron:

55 Temperatura ambiente 27°C
 Temperatura de la resina y agente de endurecimiento 28°C
 Temperatura del molde 28°C

60 Se usaron aproximadamente 1350 kg del sistema de resina y mezcla de endurecimiento para proporcionar la vaina. Como un todo, el proceso de infusión duró aproximadamente 1 hora y 30 minutos. Después de que terminó la infusión, la temperatura del artículo se monitorizó para verificar la aparición real de activación y la naturaleza exotérmica consiguiente de la reacción, y el progreso del proceso de reticulación. En la región central de la vaina, el incremento inicial fue aproximadamente 1°C cada 5 minutos.

La vaina se cubrió entonces con una lámina negra de polietileno y se dejó en el exterior del patio para completar el proceso de polimerización.

5 **Ejemplo 2 de aplicación.**

10 Se prepararon aproximadamente 1000 kg del agente de endurecimiento según la invención usando 100 partes en peso de una mezcla de anhídridos compuesta de anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, 2 partes en peso de catalizador BDMA, 3,5 partes en peso de cocatalizador a base de cromo (específicamente heptanoato de cromo (III)), y 0,5 partes en peso de ácido maleico. Al mismo tiempo, se prepararon 1000 kg de resina epoxídica usando 70 partes en peso de una resina líquida DGEBA y 30 partes en peso de diluyente reactivo (éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol).

15 Usando estos materiales en una relación en peso 1:1 (que corresponde a una relación 1:1 de los equivalentes reactivos), se fabricó con el procedimiento de infusión un componente de una turbina para la generación de energía eólica.

Las condiciones de funcionamiento de ejecución del ensayo fueron:

20 Temperatura ambiente 25°C
Temperatura de la resina y agente de endurecimiento 25°C
Temperatura del molde 25°C

25 Una vez que hubo terminado la infusión, el proceso de endurecimiento sufrió una activación a temperatura ambiente y se detectó por medio de la aparición de exotermia.

Ejemplo 3 de aplicación.

30 Se prepararon aproximadamente 10 kg del agente de endurecimiento según la invención usando 100 partes en peso de una mezcla de anhídridos compuesta de anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico, 2 partes en peso de catalizador BTEAC, 3 partes en peso de un cocatalizador a base de octoato de hierro (III), y 0,2 partes en peso de ácido fumárico. Al mismo tiempo, se prepararon 10 kg de resina epoxídica usando 80 partes en peso de una resina líquida DGEBA y 20 partes en peso de diluyente reactivo de éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol.

35 Usando estos materiales en una relación en peso 1:1 (que corresponde a una relación 1:1 de los equivalentes reactivos), se produjo mediante laminación manual (estratificación manual) una lámina de material reforzada con un tejido de fibra de carbono.

40 Una vez que hubo terminado la aplicación, el artículo se endureció entonces a 40°C.

La descripción de la solicitud de patente italiana nº MI2011A000797, de la cual esta solicitud reivindica la prioridad, se incorpora en la presente memoria como referencia.

45 Cuando las características técnicas mencionadas en cualquier reivindicación son seguidas por signos de referencia, esos signos de referencia se han incluido con el único propósito de incrementar la inteligibilidad de las reivindicaciones, y en consecuencia tales signos de referencia no presentan ningún efecto limitativo sobre la interpretación de cada elemento identificado a título de ejemplo por tales signos de referencia.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas que comprende (i) 100 partes en peso de un anhídrido orgánico o mezcla de anhídridos orgánicos, (ii) 1,5-2,5 partes en peso con respecto al anhídrido de un catalizador amínico seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, una sal de amonio cuaternario de una amina alifática, una sal de amonio cuaternario de una amina aromática o sus mezclas, (iii) 0,5-7,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un cocatalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en una sal o un organilo de un metal electrófilo seleccionado de entre el grupo que consiste en Cr(III), Fe(III), Al(III), Mn(III), Co(III), Co(II) y Zn(II) o sus mezclas, y (iv) 0,1-1,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un regulador de la velocidad de endurecimiento que consiste en un ácido orgánico que presenta 2-7 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos orgánicos, siendo dichos ácidos orgánicos por lo menos dicarboxílicos, para endurecer unas resinas epoxídicas a unas temperaturas de activación comprendidas entre -5°C y 50°C, en condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa).
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el anhídrido (i) es preferentemente cicloalifático, saturado o insaturado, o aromático y que contiene 4 a 24 átomos de carbono, más preferentemente seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, anhídrido dodecenil succínico o sus mezclas.
3. Utilización según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador (ii) consiste en bencildimetilamina BDMA y/o cloruro de benciltrietilamonio BTEAC y/o un imidazol.
4. Utilización según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el cocatalizador (iii) consiste en Cr(III), preferentemente una sal orgánica de Cr(III), por ejemplo heptanoato de Cr(III).
5. Utilización según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador (ii) está presente en 1,7-2,3 partes en peso con respecto al anhídrido y/o el cocatalizador (iii) está presente en 2,5-4,0 partes en peso con respecto al anhídrido y/o el regulador de velocidad de endurecimiento está presente en 0,3-0,7 partes en peso con respecto al anhídrido.
6. Utilización según una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que se utiliza un sistema epoxídico endurecible que comprende (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5 o sus componentes (i)-(iv) y (c) opcionalmente un diluyente reactivo del poliepóxido (a).
7. Procedimiento para obtener una resina epoxídica endurecida, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de mezclar (a) un poliepóxido con (b) una mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas que comprende (i) 100 partes en peso de un anhídrido orgánico o mezcla de anhídridos orgánicos, (ii) 1,5-2,5 partes en peso con respecto al anhídrido de un catalizador amínico seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, una sal de amonio cuaternario de una amina alifática, una sal de amonio cuaternario de una amina aromática o sus mezclas, (iii) 0,5-7,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un cocatalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en una sal o un organilo de un metal electrófilo seleccionado de entre el grupo que consiste en Cr(III), Fe(III), Al(III), Mn(III), Co(III), Co(II) y Zn(II) o sus mezclas, y (iv) 0,1-1,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un regulador de la velocidad de endurecimiento que consiste en un ácido orgánico que presenta 2-7 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos orgánicos, siendo dichos ácidos orgánicos por lo menos dicarboxílicos, y una etapa de activar el endurecimiento a unas temperaturas comprendidas entre -5°C y 50°C, en condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa).
8. Procedimiento para obtener un cuerpo/artículo bi- o tridimensional realizado en resina epoxídica endurecida o realizado en material compuesto que comprende resina epoxídica endurecida, que comprende una etapa de tratar, preferentemente infusión, laminación, bobinado de filamento o vertido de un sistema epoxídico endurecible que comprende (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas que comprende (i) 100 partes en peso de un anhídrido orgánico o mezcla de anhídridos orgánicos, (ii) 1,5-2,5 partes en peso con respecto al anhídrido de un catalizador amínico seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, una sal de amonio cuaternario de una amina alifática, una sal de amonio cuaternario de una amina aromática, o sus mezclas, (iii) 0,5-7,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un cocatalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en una sal o un organilo de un metal electrófilo seleccionado de entre el grupo que consiste en Cr(III), Fe(III), Al(III), Mn(III), Co(III), Co(II) y Zn(II) o sus mezclas, y (iv) 0,1-1,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un regulador de la velocidad de endurecimiento que consiste en un ácido orgánico que presenta 2-7 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos orgánicos, siendo dichos ácidos orgánicos por lo menos dicarboxílicos, o sus componentes (i)-(iv) y (c) opcionalmente un diluyente reactivo del poliepóxido (a), y una etapa de activar el endurecimiento a unas temperaturas comprendidas entre -5°C y 50°C, en condiciones de presión atmosférica estándar (101,325 kPa).
9. Utilización según la reivindicación 6, en la que el sistema epoxídico endurecible se utiliza como un adhesivo o sellante.

- 5 10. Mezcla de endurecimiento para resinas epoxídicas que comprende (i) 100 partes en peso de un anhídrido orgánico o mezcla de anhídridos orgánicos, (ii) 1,5-2,5 partes en peso con respecto al anhídrido de un catalizador amínico seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática, una sal de amonio cuaternario de una amina alifática, una sal de amonio cuaternario de una amina aromática, o sus mezclas, (iii) 0,5-7,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un cocatalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en una sal o un organilo de un metal electrófilo seleccionado de entre el grupo que consiste en Cr(III), Fe(III), Mn(III), Co(III), Co(II) y Zn(II), o sus mezclas, y (iv) 0,1-1,0 partes en peso con respecto al anhídrido de un regulador de la velocidad de endurecimiento que consiste en un ácido orgánico que presenta 2-7 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos orgánicos, siendo dichos ácidos orgánicos por lo menos dicarboxílicos.
- 15 11. Mezcla de endurecimiento según la reivindicación 10, en la que el anhídrido (i) es preferentemente cicloalifático, saturado o insaturado, o aromático, y que contiene 4 a 24 átomos de carbono, más preferentemente seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, anhídrido dodecenil succínico, o sus mezclas.
- 20 12. Mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 u 11, en la que el catalizador (ii) consiste en BDMA y/o BTEAC y/o un imidazol.
- 25 13. Mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 12, en la que el cocatalizador (iii) consiste en Cr(III), preferentemente una sal orgánica de Cr(III), por ejemplo heptanoato de Cr(III).
- 30 14. Mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 13, en la que el catalizador (ii) está presente en 1,7-2,3 partes en peso, con respecto al anhídrido, y/o el cocatalizador (iii) está presente en 2,5-4,0 partes en peso, con respecto al anhídrido, y/o el regulador de la velocidad de endurecimiento está presente en 0,3-0,7 partes en peso, con respecto al anhídrido.
- 35 15. Utilización de un anhídrido orgánico para preparar una mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 14.
- 40 16. Sistema epoxídico endurecible que comprende (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 14 o sus componentes (i)-(iv) y (c) opcionalmente un diluyente reactivo del poliepóxido (a).
- 45 17. Resina epoxídica endurecida que comprende el producto de reacción entre (a) un poliepóxido, (b) una mezcla de endurecimiento según una o más de las reivindicaciones 10 a 14, y opcionalmente (c) un diluyente reactivo del poliepóxido (a).
18. Material compuesto que comprende resina epoxídica endurecida según la reivindicación 17.
19. Cuerpo/artículo bi- o tridimensional realizado en resina epoxídica endurecida según la reivindicación 17, o realizado en material compuesto según la reivindicación 18.
20. Utilización del cuerpo/artículo según la reivindicación 19 como revestimiento o como parte en el campo de la edificación o en la construcción de fábricas o como revestimiento o parte de soporte de carga o parte móvil en la construcción de vehículos, botes, barcos, aeronaves, vehículos sobre raíles, componentes para generadores eólicos.