

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 623**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2014 PCT/EP2014/059024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184012**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2014 E 14721841 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2997069**

54 Título: **Composición de resina epoxi para productos semiacabados de fibras-matriz**

30 Prioridad:

13.05.2013 EP 13167475

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**REICHHOLD AS (100.0%)
 Klinestadmoen 9
 3202 Sandfjord, NO**

72 Inventor/es:

**YIN, CHUNHONG;
 KAFFEE, ACHIM;
 HENNINGSEN, MICHAEL;
 ZWECKER, JOACHIM y
 GEHRINGER, LIONEL**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 749 623 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 epoxi para productos semiacabados de fibras-matriz.

5 La presente invención se refiere a una composición de resina epoxi que comprende un componente de resina que comprende por lo menos una resina epoxi y un componente endurecedor que comprende por lo menos un compuesto de imidazol y por lo menos un endurecedor latente, en el que la composición de resina epoxi es adecuada como matriz termoestable para la producción de producto semiacabado de fibras-matriz (estera de resina (compuesto de láminas moldeadas (*Sheet Molding Compound*) (SMC)) o producto semiacabado de fibras-matriz sin forma (compuesto de moldeo en masa (*Bulk Molding Compound*) (BMC))), en particular de SMC, sin modificación de los procesos habituales para la producción y la utilización de, por ejemplo, un producto semiacabado de fibras-matriz basado en poliéster. En esta composición de resina epoxi, la cantidad de compuestos de imidazol utilizada está en un intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total. Además, esta composición de resina epoxi se caracteriza porque la cantidad total de grupos amina primaria opcionalmente contenidos no excede de 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total. La invención también se refiere a una composición de producto semiacabado de fibras-matriz, en particular una composición de SMC, que comprende la composición de resina epoxi mencionada y fibras de refuerzo cortas con una longitud media comprendida entre 0,3 y 5,0 cm suspendidas en la misma. La composición de producto semiacabado de fibras-matriz se puede producir mezclando los constituyentes, produciéndose el espesamiento de la composición (preendurecimiento). El producto espesado así obtenido (producto semiacabado de fibras-matriz semisólido (*semi-solid, pre-cured*), en particular un SMC semisólido (*semi-solid, pre-cured*)) se puede almacenar durante algunos días o algunas semanas. Después se puede endurecer en condiciones de endurecimiento adecuadas para dar un producto semiacabado de fibras-matriz endurecido (*curado*) (en particular un SCM endurecido (*cured*)). La invención también se refiere a un producto semiacabado de fibras-matriz semisólido, en particular un SMC semisólido (*semi-solid, pre-cured*) y un producto semiacabado de fibras-matriz endurecido, en particular SMC endurecido (*cured*). Finalmente, la invención también se refiere a un procedimiento de cribado para la identificación de composiciones basadas en resinas epoxi que son adecuadas para su utilización como matriz termoestable para la producción de SMC.

30 La utilización de procedimientos de moldeo basados en SMC se ha generalizado en los últimos años, en particular en la industria del automóvil (amortiguadores, tapas de maleteros, etc.) y también en la industria eléctrica (piezas de fundición, aplicaciones de baja tensión, etc.). Las resinas más utilizadas en esta técnica son resinas de poliéster insaturado. Para la reticulación de dichas resinas se utiliza un monómero reactivo, generalmente un monómero de vinilo y en particular un monómero de estireno.

35 En el procedimiento convencional, una solución de poliéster terminado en carboxilo insaturado en el monómero de vinilo (por ejemplo, estireno) se mezcla con un peróxido u otro iniciador, un agente espesante tal como óxido de magnesio y un material de carga tal como carbonato de calcio o alúmina. Esta mezcla líquida se mezcla posteriormente, por ejemplo, con trozos de fibra o fibra de vidrio entre dos láminas (por ejemplo, de polietileno o poliamida), eliminándose las burbujas de aire con rodillos de presión. Durante algunos días, la viscosidad aumenta de un valor inicial de habitualmente 0,01 a 100 Pa * s a un valor que habitualmente se encuentra en el intervalo comprendido entre 30.000 y 150.000 Pa * s. El aumento de la viscosidad viene provocado por la reacción de los grupos terminales carboxi del poliéster con el espesante. En caso de utilizar óxido de magnesio como espesante, se forman carbonatos de magnesio poliméricos. La viscosidad alcanza una meseta después de que se agota el espesante. Esta composición semisólida de SMC basada en poliéster tiene una consistencia no pegajosa y coriácea adecuada para su disposición en un molde. La viscosidad del producto espesado debe permanecer más o menos constante durante un periodo de preferentemente por lo menos tres meses, la ventana de procesamiento para esta composición de SMC basada en poliéster.

50 Si la viscosidad es demasiado baja, la resina líquida rebosará del molde durante el moldeo. Por otra parte, si la viscosidad es demasiado alta, el SMC se convertirá en una placa y, por lo tanto, puede disponerse en el molde solo difícilmente y puede no ser lo suficientemente fluido para llenar completamente el molde. El endurecimiento de la composición de SMC basada en poliéster espesada se lleva a cabo mediante polimerización de los enlaces insaturados iniciada por los peróxidos, generalmente dentro de un periodo de 2 a 10 minutos a temperaturas de 120 a 180 °C.

60 Una desventaja de las composiciones de SMC basadas en poliéster conocidas descritas anteriormente es la utilización de estireno como diluyente reactivo. El estireno puede desprenderse de las composiciones de SMC basadas en poliéster espesadas envejecidas y, por lo tanto, representa un riesgo para la salud, en particular porque actualmente se clasifica como una sustancia relativamente peligrosa. En el pasado, se propuso reemplazar el estireno por isocianatos, pero estos son solo un poco menos peligrosos para la salud que el estireno y, por lo tanto, no son una solución ideal para el problema.

65 Otro problema de los SMC basados en poliéster conocidos es que las piezas producidas a partir de los mismos se deforman fácilmente. Para contrarrestar esto, se incorporan habitualmente aditivos termoplásticos (por ejemplo, PS o PVA). Sin embargo, dichos aditivos tienen un efecto perjudicial sobre la viscosidad y las propiedades

mecánicas.

5 El documento WO 98/22527 A1 describe composiciones de SMC basadas en resinas epoxi que comprenden una resina epoxi, un ácido carboxílico o anhídrido del mismo como espesante, un endurecedor latente y opcionalmente un catalizador para la reacción de endurecimiento. Una desventaja de las composiciones descritas en dicho documento es el tiempo de maduración comparativamente largo, en particular para un procesamiento adicional, en el que la composición se comprime con presión en un molde y se endurece.

10 El documento GB 2462996 A1 divulga matrices de resina epoxi para la producción de preimpregnados que incluyen una resina epoxi, otro material de resina, una amina como espesante (para un estado B), un endurecedor latente y un catalizador o acelerador para el endurecimiento. Una desventaja de la composición descrita en dicho documento es el tiempo comparativamente corto a partir del mezclado de los constituyentes durante el cual la composición aún conserva una consistencia lo suficientemente flexible como para facilitar su manipulación.

15 El documento CN 102337007 B divulga un SMC basado en resina epoxi a base de óxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, compuestos de isocianato o alcoholes como espesantes.

20 El documento ES 2303769 B divulga composiciones de resina epoxi, extensor de cadena, endurecedor latente, acelerador del endurecimiento y aditivo, en particular para la producción de preimpregnados, mencionándose como extensores de cadena, en particular, aminas, aductos de amina, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos policarboxílicos, disulfuros, tioles, polioles, polisulfuros, polifenoles, poliaminas y poliaminas.

25 Sería deseable proporcionar una composición de SMC o BMC basada en resina epoxi que logre una ventana temporal de procesabilidad suficientemente larga tan pronto como sea posible después de su producción en la que la viscosidad se vuelva suficientemente baja en condiciones de endurecimiento (por ejemplo, una temperatura de endurecimiento de 140 °C) (fluidez suficiente para el llenado completo del molde) pero simultáneamente permanezca lo suficientemente alta como para que la matriz de resina epoxi no rebose del molde durante el moldeo (en particular durante la compresión) (en particular en caso de procesamiento bajo presión) ni se produzca una separación de las fibras de refuerzo y la matriz. Además, la composición de SMC o BMC basada en resina epoxi debe conservar el mayor tiempo posible una consistencia lo suficientemente flexible como para facilitar la manipulación (por ejemplo, almacenamiento del SMC en forma de rollos, disposición de SMC en el molde).

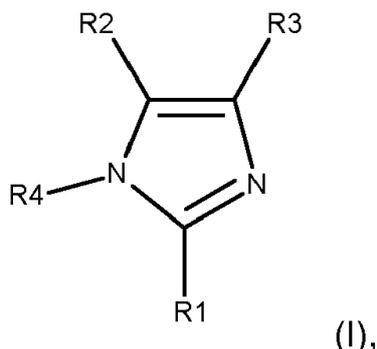
35 En consecuencia, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi que comprende un componente de resina (A) que comprende por lo menos una resina epoxi (A1) y un componente endurecedor (B) que comprende por lo menos un compuesto de imidazol (B1) y por lo menos un endurecedor latente (B2), en la que la cantidad de compuestos de imidazol (B1) utilizada está en un intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, y en la que la cantidad total de grupos de amina primaria opcionalmente contenida no excede una proporción de 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total.

40 La invención también se refiere a una composición de producto semiacabado de fibras-matriz que comprende una composición de resina epoxi (componente de matriz) que contiene un componente de resina (A) que comprende por lo menos una resina epoxi (A1) y un componente endurecedor (B) que comprende por lo menos un compuesto de imidazol (B1) y por lo menos un endurecedor latente (B2), y que comprende fibras de refuerzo cortas (C) con una longitud promedio de 0,3 a 5,0 cm (componente de fibra) suspendido en la composición de resina epoxi (componente de matriz), en la que la cantidad de compuestos de imidazol (B1) utilizada se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, y en la que la cantidad total de grupos de amina primaria opcionalmente contenida no excede una proporción de 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total. En el contexto de la presente invención, la composición de producto semiacabado de fibras-matriz son composiciones de SMC o composiciones de BMC, preferentemente composiciones de SMC, presentando las fibras de refuerzo cortas (C) en el caso de composiciones de SMC preferentemente una longitud media comprendida entre 1,2 y 5,0 cm y en el caso de composiciones de BMC una longitud media comprendida entre 0,3 y 2,5 cm. La proporción de las fibras de refuerzo cortas (C) en la composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención es habitualmente por lo menos el 10% en peso, con respecto a la composición total de producto semiacabado de fibras-matriz.

Las características y designaciones de SMC y BMC están reguladas en la norma DIN EN 14598.

60 La resina epoxi (A1) según la presente invención posee habitualmente de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, de forma muy particularmente preferida de 2 a 4 y especialmente 2 grupos epoxi. Los grupos epoxi son, en particular, grupos glicidiléter, tal como se forman en la reacción de grupos alcohol con epíclorhidrina. Las resinas epoxi pueden ser compuestos de bajo peso molecular, que generalmente tienen un peso molecular promedio (Mn) inferior a 1.000 g/mol, o compuestos de peso molecular superior (polímeros). Dichas resinas epoxi poliméricas tienen preferentemente un grado de oligomerización de 2 a 25, de forma más preferida de 2 a 10 unidades. Pueden ser compuestos alifáticos o cicloalifáticos o compuestos con grupos aromáticos. En particular, las resinas epoxi son compuestos con dos anillos aromáticos o alifáticos de 6 miembros o sus oligómeros. Son de importancia

- técnica las resinas epoxi que se pueden obtener haciendo reaccionar epiclohidrina con compuestos que poseen por lo menos dos átomos de H reactivos, en particular con polioles. Son de particular importancia las resinas epoxi que se pueden obtener haciendo reaccionar epiclohidrina con compuestos que contienen por lo menos dos, preferentemente dos, grupos hidroxilo y dos anillos aromáticos o alifáticos de 6 miembros. Como ejemplos de dichas resinas epoxi (A1) según la invención se pueden mencionar en particular bisfenol A y bisfenol F, así como bisfenol A hidrogenado y bisfenol F hidrogenado (las resinas epoxi correspondientes son los diglicidiléteres de bisfenol A o bisfenol F, o bisfenol A hidrogenado o bisfenol F hidrogenado). Como resina epoxi (A1) según la presente invención, habitualmente se utiliza bisfenol A-diglicidiléter (DGEBA). Según la invención, por bisfenol A-diglicidiléter (DGEBA) y bisfenol F-diglicidiléter (DGEBF) se entenderán tanto los monómeros correspondientes como también las variantes oligoméricas correspondientes. La resina epoxi (A1) según la invención es preferentemente un diglicidiléter de diol monomérico u oligomérico. A este respecto, el diol se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en bisfenol A o bisfenol F, o bisfenol A hidrogenado o bisfenol F hidrogenado, y el grado de oligomerización del diol oligomérico es preferentemente de 2 a 25, de forma más preferida de 2 a 10 unidades. Resinas epoxi (A1) adecuadas según la presente invención también son tetraglicidilmetilendianilina (TGMDA) y triglicidilaminofenol o mezclas de los mismos. También se contemplan productos de reacción de epiclohidrina con otros fenoles, por ejemplo, con cresoles o aductos de fenol-aldehído, tales como resinas de fenol-formaldehído, en particular novolacas. También son adecuadas resinas epoxi que no están derivadas de epiclohidrina. Se contemplan, por ejemplo, resinas epoxi que contienen grupos epoxi por reacción con (met)acrilato de glicidilo. Preferentemente se utilizan resinas epoxi (A1) según la invención o mezclas de las mismas que son líquidas a temperatura ambiente (25 °C), en particular con una viscosidad en un intervalo comprendido entre 8.000 y 12.000 Pa * s. El peso equivalente de epoxi (EEW) indica la masa promedio de la resina epoxi en gramos por mol de grupo epoxi. Las resinas epoxi (A1) según la invención tienen preferentemente un EEW en un intervalo comprendido entre 150 y 250, en particular entre 170 y 200.
- En una forma de realización particular de la invención, se utiliza una mezcla de diferentes resinas epoxi como la resina epoxi (A1). Una combinación preferida es la combinación de DGEBA y resinas epoxi-novolaca, preferentemente con una relación en peso de 50:80 a 50:20.
- En una forma de realización particular de la invención, se utiliza una única resina epoxi, por ejemplo, DGEBA, como resina epoxi (A1).
- La composición de resina epoxi según la invención (componente de matriz sin fibras de refuerzo) comprende preferentemente por lo menos el 30% en peso, en particular por lo menos el 40% en peso, de resina epoxi (A1).
- En una forma de realización particular de la invención, la composición de resina epoxi o la composición de producto semiacabado de fibras-matriz comprende como constituyente adicional del componente de resina (A) además de la resina epoxi (A1) un diluyente reactivo (A2). Los diluyentes reactivos (A2) en el contexto de la invención son compuestos que reducen la viscosidad inicial de la composición de resina epoxi o de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz producida a partir de la misma y, en el transcurso del endurecimiento de esta composición, forman un enlace químico con la red en desarrollo de resina epoxi y endurecedor. Los diluyentes reactivos preferidos (A2) en el contexto de la presente invención son compuestos orgánicos de bajo peso molecular, preferentemente alifáticos, con uno o varios grupos epoxi. Los diluyentes reactivos (A2) según la invención también pueden ser carbonatos cíclicos, en particular carbonatos cíclicos con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de butileno o carbonato de vinileno. Los diluyentes reactivos (A2) según la invención se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de vinileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, 1,4-butanodiolbisglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter, neodecanoato de glicidilo, versatato de glicidilo, 2-etilhexilglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, p-terc-butilglicidiléter, butilglicidiléter, alquil C8-C10-glicidiléter, alquil C12-C14-glicidiléter, nonilfenilglicidiléter, p-terc-butilfenilglicidiléter, fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, polioxipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, glicerina-triglicidiléter, triglicidilparaaminofenol, dióxido de divinilbencilo y diepóxido de dicitlopentadieno. Se seleccionan de forma particularmente preferida de entre el grupo constituido por 1,4-butanodiolbisglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alquil C8-C10-glicidiléter, alquil C12-C14-glicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, p-terc-butilglicidiléter, butilglicidiléter, nonilfenilglicidiléter, p-terc-butilfenilglicidiléter, fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, glicerina-triglicidiléter, dióxido de divinilbencilo y diepóxido de dicitlopentadieno. Se seleccionan especialmente de entre el grupo constituido por 1,4-butanodiolbisglicidiléter, alquil C8-C10-monoglicidiléter, alquil C12-C14-monoglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, glicerina-triglicidiléter, dióxido de divinilbencilo y diepóxido de dicitlopentadieno.
- Los diluyentes reactivos (A2) según la invención representan preferentemente una proporción de hasta el 30% en peso, de forma más preferida de hasta el 20% en peso, en particular del 1 al 10% en peso, con respecto al componente de resina (A) total (resina epoxi (A1) y diluyentes reactivos opcionalmente utilizados (A2)) de la composición de resina epoxi.
- El compuesto de imidazol (B1) según la presente invención es el propio imidazol o un derivado del mismo. Preferentemente, el compuesto de imidazol (B1) es un compuesto de imidazol de la fórmula general I.



en la que

5 R1 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, con preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, con preferentemente 3 a 16 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo, con preferentemente 4 a 20 átomos de carbono,

10 R2 y R3 son en cada caso independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, y

15 R4 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, con preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo aminoalquilo, con preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, y un grupo amino primario.

20 Preferentemente, R1 del compuesto de imidazol de la fórmula general I es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo con 3 a 7 átomos de carbono o un grupo arilalquilo con 4 a 10 átomos de carbono. R1 es de forma particularmente preferida un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

25 En una forma de realización particular de la invención, R4 del compuesto de imidazol de la fórmula general I es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo bencilo. Ejemplos de dichos compuestos de imidazol son imidazol, 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol.

30 En una forma de realización particular de la invención, el compuesto de imidazol de la fórmula I es un aminoalquilimidazol, en el que R4 es un grupo aminoalquilo, preferentemente con 2 a 4 átomos de carbono y un grupo amino primario. Ejemplos de dichos aminoalquilimidazoles son 1-(2-aminoetil)-2-metilimidazol, 1-(2-aminoetil)-2-etilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol, 1-(3-amino-propil)-2-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-fenilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-heptadecilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2,4-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-1-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-5-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)-4-metil-2-undecilimidazol y 1-(3-aminopropil)-5-metil-2-undecilimidazol. Entre estos compuestos, se prefiere particularmente el 1-(3-amino-propil)imidazol (API).

35 Los grupos alquilo en el contexto de la invención poseen de 1 a 20 átomos de C. Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Pueden estar saturados o insaturados (también poliinsaturados). Preferentemente, están saturados. No presentan ningún sustituyente con heteroátomos. Los heteroátomos son todos los átomos excepto los átomos C y H.

40 Los grupos arilo en el contexto de la invención poseen de 3 a 20 átomos de C. El sistema de anillo aromático puede comprender 1 o 2 heteroátomos, preferentemente nitrógeno y/u oxígeno, por anillo, y no presentan ningún sustituyente con heteroátomos. Los heteroátomos son todos los átomos excepto los átomos C y H.

45 En las composiciones endurecibles de la presente invención (composición de resina epoxi y composición de producto semiacabado de fibras-matriz), la cantidad total de uno o más compuestos de imidazol (B1) utilizados está en un intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, preferentemente en un intervalo comprendido entre 0,010 y 0,020 moles por mol de grupos epoxi de la composición total.

50 Como endurecedor latente (B2) de la composición de resina epoxi según la invención se puede utilizar cualquier compuesto o mezclas de los mismos que se conozca para este fin, y que en condiciones ambientales (temperatura de 10 a 50 °C a presión atmosférica) no reaccione significativamente con la resina epoxi utilizada, pero que reaccione a temperatura elevada (por ejemplo, superior a 80 °C, en particular superior a 120 °C) reticulándose con

la resina epoxi utilizada. Una reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 h en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas). Los endurecedores que reaccionan con la resina epoxi incluso a temperaturas más bajas conducen a productos (producto semiacabado de fibras-matriz semisólido (SMC o BMC semisólido)) con una durabilidad que no es lo suficientemente larga. Son deseables durabilidades de por lo menos 5 días, preferentemente por lo menos 2 semanas, en particular por lo menos 1 mes, de forma muy particularmente preferida por lo menos 2 meses a temperatura ambiente. En este contexto, la durabilidad debe entenderse como el período que comienza con la producción dentro del cual el producto semiacabado de fibras-matriz semisólida todavía puede utilizarse convenientemente para el moldeado (por ejemplo, el prensado) de SMC o BMC endurecidos.

Los endurecedores latentes adecuados (B2) en el contexto de la invención son, por ejemplo, compuestos de fosfonio cuaternario y aductos de trifluoruro de boro-amina, en particular aductos correspondientes con aminas alifáticas terciarias. Particularmente adecuado como endurecedor latente (B2) es la dicianodiamida (DICY), especialmente en forma finamente molida. Conducen al endurecimiento del sistema epoxi a temperatura elevada después de que se hayan fundido, probablemente debido a productos de escisión reactivos. Otros endurecedores latentes adecuados son, por ejemplo, aminas aromáticas tales como 4,4'- o 3,3'-diaminodifenilsulfona, guanidinas tales como 1-o-tolildiguanida, poliaminas modificadas tales como Anchor-32014S (Anchor Chemical UK Ltd, Manchester), hidrazidas de ácido carboxílico tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico o hidrazida de ácido ftálico, derivados de triazina tales como benzoguanamina y melamina. El endurecedor latente (B2) preferido según la invención es DICY.

En las composiciones endurecibles según la invención (composición de resina epoxi y composición de producto semiacabado de fibras-matriz), el endurecedor latente (B2) se utiliza en una cantidad suficiente para el endurecimiento eficaz del producto semiacabado de fibras-matriz semisólida, por ejemplo, del SMC semisólido. Un endurecimiento eficaz se proporciona, por ejemplo, cuando se hacen reaccionar por lo menos el 90%, preferentemente por lo menos el 95%, en particular por lo menos el 98% de los grupos epoxi que aún permanecen después del espesamiento en el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido. Habitualmente se utilizan de 0,4 a 1,2, preferentemente de 0,6 a 1,1, de forma más preferida de 0,8 a 1,0 equivalentes del endurecedor latente o la mezcla de endurecedores latentes con respecto a los equivalentes de epoxi remanentes después del espesamiento. En el caso de DICY como endurecedor latente (B2), generalmente se utilizan de 0,05 a 0,30 moles de DICY, preferentemente de 0,10 a 0,25 moles de DICY, con respecto a un mol de grupo epoxi (utilizado originariamente) de la composición endurecible.

El compuesto de imidazol (B1) provoca el espesamiento de la composición endurecible (composición de resina epoxi o composición de producto semiacabado de fibras-matriz) según la invención para dar el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido y, al mismo tiempo, también se puede utilizar como catalizador para el endurecedor latente (B2), especialmente cuando se utiliza DICY como endurecedor latente (B2).

El componente endurecedor (B) de las composiciones endurecibles (composición de resina epoxi y composición de producto semiacabado de fibras-matriz) según la invención puede comprender, además del compuesto de imidazol (B1) y el endurecedor latente (B2), otros constituyentes (constituyentes opcionales del componente endurecedor (B)), que pueden reaccionar con los grupos epoxi del componente de resina o pueden iniciar, acelerar o catalizar reacciones de estos grupos.

Estos constituyentes opcionales del componente endurecedor (B) son, por ejemplo, aminas, en particular aminas primarias. Preferentemente, se utilizan monoaminas o poliaminas con uno o varios, en particular con uno o dos grupos amino primario, como constituyentes opcionales del componente endurecedor (B). Las aminas que se pueden utilizar como un constituyente opcional del componente endurecedor (B) son, por ejemplo, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano (*dimethyldicykan*) (DMDC), isoforonadiamina (IPDA), dietilentriamina (DETA), trietiltetramina (TETA), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3 -BAC), bis(p-aminociclohexil)metano (PACM), metilendianilina (por ejemplo, 4,4'-metilendianilina), polieteraminas tales como la polieteramina D230, poliaminoamidas tales como Versamid 140, diaminodifenilmetano (DDM), diaminodifenilsulfona (DDS), 2,4-toluenodiamina, 2,6-toluenodiamina, 2,4-diamino-1-metilciclohexano, 2,6-diamino-1-metilciclohexano, 1,2-diaminociclohexano, 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, 2,6-diamino-3,5-dietiltolueno, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, óxido de diaminodifenilo, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo, 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2,2'-oxi-bis(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, etilendiamina, hexametilendiamina, una mezcla de 4-metilciclohexano-1,3-diamina y 2-metilciclohexano-1,3-diamina (MDACH), mentenodiamina, xililendiamina, N-aminoetilpiperazina, neopentanodiamina, norbornanodiamina, octanometilendiamina, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, trimetilhexametilendiamina y piperazina, así como arilmonoaminas tales como anilina, monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina y alquilmonoaminas tales como 1-propilamina.

Las aminas primarias, si son constituyentes de la composición de resina epoxi según la invención o de la

composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención, pueden contribuir a su espesamiento o al espesamiento de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz correspondiente (para el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido, por ejemplo, el SMC semisólido). A este respecto, es determinante que la cantidad total de grupos de amina primaria no supere una proporción de 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, de modo que se logre una ventana temporal lo suficientemente prolongada para la manejabilidad o la procesabilidad del producto semiacabado de fibras-matriz semisólido. En una forma de realización particular de la invención, la composición de resina epoxi o la composición de producto semiacabado de fibras-matriz comprende aminas primarias en una cantidad tal que la cantidad total de grupos de amina primaria se encuentre en un intervalo comprendido entre 0,01 y 0,05 moles por mol de grupos epoxi de la composición total. En una forma de realización particular adicional de la invención, la composición de resina epoxi o la composición de producto semiacabado de fibras-matriz está sustancialmente libre de aminas primarias.

Los constituyentes opcionales del componente endurecedor (B) son, por ejemplo, catalizadores y/o aceleradores de la reacción de endurecimiento. Dichos catalizadores y/o aceleradores son, por ejemplo, derivados de urea (uronas) tales como 1,1-dimetil-3-fenilurea (fenurona) o 3,3'-(4-metil-1,3-fenileno)-bis(1,1-dimetilurea) y aminas terciarias tales como trietanolamina, bencildimetilamina, 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol o tetrametilguanidina.

En una forma de realización particular de la invención, la composición endurecible (composición de resina epoxi o composición de producto semiacabado de fibras-matriz) está sustancialmente libre de monómeros de vinilo, en particular de estireno.

En una forma de realización particular de la invención, la composición endurecible (composición de resina epoxi o composición de producto semiacabado de fibras-matriz) está sustancialmente libre de disolventes. Los disolventes en el contexto de la presente invención son compuestos que son líquidos a temperatura ambiente y que son adecuados para disolver o diluir o suspender uno o más constituyentes de la composición de resina epoxi de la invención sin reaccionar químicamente con los constituyentes de la composición de resina epoxi. Los disolventes en el presente contexto incluyen, por ejemplo, agua, dietiléter, alcohol isopropílico, metiletilcetona, acetato de etilo e hidrocarburos, tales como tolueno o xileno, e hidrocarburos clorados, tales como diclorometano o tetraclorometano. Disolvente, en el presente contexto, es especialmente el agua.

En una forma de realización particular de la invención, la composición endurecible (composición de resina epoxi o composición de producto semiacabado de fibras-matriz) está sustancialmente libre de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácido carboxílico.

En una forma de realización particular de la invención, la composición endurecible (composición de resina epoxi) está sustancialmente libre de resinas endurecibles no basadas en epoxi y materiales termoplásticos no basados en epoxi. Las resinas endurecibles no basadas en epoxi y los materiales termoplásticos no basados en epoxi incluyen, en particular, resinas fenólicas, polietersulfonas, resinas de polivinilformaldehído y poliamidas.

En el marco de la presente invención, por la expresión "sustancialmente desprovisto" se entiende una fracción $\leq 1\%$ en peso, preferentemente $\leq 0,1\%$ en peso, de forma más preferida "inferior al umbral de detección", con respecto a la composición total correspondiente.

Las fibras de refuerzo cortas (C) en el contexto de la presente invención son trozos de fibras cortas con una longitud media comprendida entre 0,3 y 5,0 cm. Para su utilización en SMC son preferentemente trozos de fibra con una longitud promedio de 1,2 a 5,0 cm y para su utilización en BMC preferentemente se utilizan trozos de fibra con una longitud promedio de 0,3 a 2,5 cm. Las fibras generalmente están producidas en vidrio o lana mineral, pero también pueden utilizarse fibras de nailon, fibras de aramida o fibras de carbono como fibras de refuerzo según la invención. Las fibras de refuerzo (C) son preferentemente trozos de fibras de vidrio y/o trozos de fibra de carbono, en particular las fibras de refuerzo cortas (C) son trozos de fibra de vidrio. La longitud promedio de las fibras de refuerzo cortas (C) presenta preferentemente una desviación típica de como máximo el 10%, preferentemente de como máximo el 5%, en particular de como máximo el 2%, de la longitud promedio.

La composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención generalmente contiene fibras de refuerzo (C) en una proporción del 10 al 75% en peso, preferentemente del 25 al 65% en peso, con respecto a la composición total de producto semiacabado de fibras-matriz.

La composición endurecible (composición de resina epoxi o composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención) también puede contener otros aditivos tales como materiales de carga, diluyentes, pigmentos, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes que aumentan la tenacidad (*toughener*), agentes de flujo, agentes humectantes, agentes inhibidores de la formación de espuma (*anti-foamer*) o materiales ignífugos. Dichos aditivos generalmente se añaden en una cantidad funcional, es decir, por ejemplo, un pigmento en una cantidad que conduce al color deseado para la composición.

Los materiales de carga adecuados son, por ejemplo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos, montmorillonita modificada, carbonato de calcio o alúmina. Generalmente, los materiales de carga se utilizan en

una cantidad del 0 al 200% en peso con respecto a la composición endurecible total sin material de carga.

5 Para la producción de SMC o BMC, los constituyentes de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz se ponen en contacto entre sí y se mezclan. En la producción de SMC, esta mezcla generalmente se aplica como una placa entre dos películas. Después de mezclar los constituyentes, se produce a temperatura ambiente un espesamiento de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz. Este proceso se caracteriza por un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) y de la viscosidad del material. El espesamiento del material da como resultado el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido (SMC o BMC semisólido).

10 A este respecto, es importante que este producto semiacabado se pueda manipular a temperatura ambiente durante el mayor tiempo posible, comenzando con el mezclado de sus constituyentes y, por lo tanto, presente una determinada flexibilidad. Especialmente con SMC semisólido que generalmente se almacena en forma de rollos, es importante que el material se extraiga del rollo (desenrollabilidad) y en el procesamiento posterior (endurecimiento) se puede llevar a la forma requerida (por ejemplo, esteras planas o placas) (confeccionabilidad).
15 Si el material pierde su flexibilidad en el transcurso del espesamiento, la manipulación se vuelve más complicada, pero generalmente aún puede procesarse (compresión en un molde). En el contexto de la presente invención, se ha encontrado que se garantiza una manejabilidad o una desenrollabilidad adecuadas durante un período de tiempo durante el cual la respectiva composición de resina epoxi (sin fibras de refuerzo), por ejemplo, aún no supera una temperatura de transición vítrea de $5\text{ }^\circ\text{C}$ (período de manejabilidad). Para la composición de resina epoxi de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz de la invención, esto se realiza a temperatura ambiente durante un período de por lo menos 3 días, preferentemente de por lo menos 5 días.

20 Simultáneamente, es importante que el material alcance lo más rápido posible el estado en el que pueda procesarse adicionalmente (endurecerse). El procesamiento generalmente se realiza prensando el material en un molde a presión elevada (por ejemplo, 100 bares) y temperatura elevada (por ejemplo, $150\text{ }^\circ\text{C}$). En estas condiciones, en primer lugar, disminuye la viscosidad del producto semiacabado de fibras-matriz semisólido, de forma que el material pueda llenar el molde de forma uniforme y completa. Al mismo tiempo, el agente de endurecimiento latente y estas condiciones producen el endurecimiento del material y, por lo tanto, una rápida recuperación de su viscosidad. A este respecto, es importante que la viscosidad del material no disminuya demasiado durante este procesamiento, de lo contrario, puede producirse la separación de la matriz de resina y las fibras de refuerzo y el rebosamiento del material del molde. En el marco de la presente invención, se ha encontrado que la procesabilidad adecuada (prensado del producto semiacabado de fibras-matriz semisólido) se garantiza desde el momento en que, por ejemplo, una muestra (en una cantidad de aproximadamente 2 g) de la respectiva composición de resina epoxi (sin fibras de refuerzo) con un calentamiento rápido ($0,5\text{ }^\circ\text{C/s}$) a $140\text{ }^\circ\text{C}$,
25 presenta una viscosidad que ya no se encuentra más por debajo de $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$, medida, por ejemplo, en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa; diámetro 25 mm; hueco $1000\text{ }\mu\text{m}$, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz)). El tiempo que precisa la composición hasta alcanzar este punto temporal a una temperatura determinada, calculado a partir del mezclado de los constituyentes, es el tiempo de maduración. Para la composición de resina epoxi de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención, se indica un tiempo de maduración a temperatura ambiente no superior a 14 días, preferentemente no superior a 10 días, de forma más preferida no superior a 8 días, en particular no superior a 6 días.

45 De forma ideal, el periodo de manejabilidad de una composición endurecible es más largo que su tiempo de maduración, de forma que el prensado del producto semiacabado de fibras-matriz semisólido, en particular el SMC semisólido, puede seguir inmediatamente a su confección.

50 Preferentemente, las composiciones endurecibles presentan también la ventana temporal más larga posible para la procesabilidad. Esta ventana temporal comienza con la finalización del tiempo de maduración y termina cuando la viscosidad durante el procesamiento (prensado) ya no se reduce lo suficiente como para garantizar un llenado completo y uniforme del molde. En el marco de la presente invención, se ha determinado que se garantiza una procesabilidad suficiente a este respecto (compresión del producto semiacabado de fibras-matriz semisólido (*semi-solid, pre-cured*) siempre que una muestra (en una cantidad de aproximadamente 2 g) de la respectiva composición de resina epoxi (sin fibras de refuerzo) con un calentamiento rápido ($0,5\text{ }^\circ\text{C/seg}$) a $140\text{ }^\circ\text{C}$ presenta todavía una viscosidad por debajo de $1.000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ medida en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa, diámetro 25 mm; hueco $1000\text{ }\mu\text{m}$, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz)).

60 La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante calorimetría diferencial (DSC) según la norma DIN 53765.

65 Un objeto de la presente invención es un procedimiento para producir una composición de producto semiacabado de fibras-matriz (composición de SMC o de BMC) según la invención, en particular una composición de SMC, que comprende mezclar los constituyentes de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención a una temperatura a la cual la resina epoxi (A1) utilizada no reacciona significativamente con el endurecedor latente (B2) utilizado, preferentemente a una temperatura de $10\text{ a }50\text{ }^\circ\text{C}$. Una reacción no significativa

del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 horas en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas).

5

Un objeto de la presente invención es también un procedimiento para producir un producto semiacabado de fibras-matriz semisólido maduro (SMC o BMC semisólido maduro) que comprende proporcionar una composición de producto semiacabado de fibras-matriz (composición de SMC o de BMC) según la invención y madurar la composición a una temperatura a la que la resina epoxi utilizada (A1) todavía no reacciona significativamente con el agente de endurecimiento latente (B2), preferentemente a una temperatura de 10 a 50 °C durante por lo menos la duración del tiempo de maduración. Durante la maduración de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz para dar el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido, el compuesto de imidazol (B1) produce un espesamiento de la composición. Una reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 horas en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas). El tiempo de maduración es el periodo que comienza al proporcionar la composición de producto semiacabado de fibras-matriz hasta el punto temporal a partir del cual una muestra de 2 g de la respectiva composición de resina epoxi con un calentamiento rápido a 140 °C a 0,5 °C/s presenta una viscosidad que ya no se encuentra más por debajo de 1 Pa * s, medida, por ejemplo, en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa diámetro 25 mm; hueco 1000 µm, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz)).

10

15

20

Un objeto de la presente invención es en particular un procedimiento para producir SMC semisólido maduro que comprende proporcionar una composición de SMC según la invención, formar capas a partir de esta composición y madurar la composición a una temperatura a la que la resina epoxi (A1) empleada todavía no reacciona de forma significativa con el endurecedor latente (B2) utilizado, preferentemente a una temperatura de 10 a 50 °C durante por lo menos la duración del tiempo de maduración. Una reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 horas en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas). El tiempo de maduración es el periodo que comienza al proporcionar la composición de producto semiacabado de fibras-matriz hasta el punto temporal a partir del cual una muestra de 2 g de la respectiva composición de resina epoxi con un calentamiento rápido a 140 °C a 0,5 °C/s presenta una viscosidad que ya no se encuentra más por debajo de 1 Pa * s, medida, (por ejemplo, en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa diámetro 25 mm; hueco 1000 µm, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz))). Generalmente, la composición de resina epoxi (componente de matriz) se mezcla con las fibras de refuerzo cortas (C) entre dos películas (generalmente películas extraíbles de polietileno o poliamida, por ejemplo) y se moldea para dar una composición de SMC en capas. Habitualmente, las burbujas de aire se eliminan mediante rodillos de presión. Preferentemente, la viscosidad de la composición de resina epoxi (componente de matriz) al comienzo del mezclado con las fibras de refuerzo cortas (C) está en un intervalo comprendido entre 5 y 50 Pa * s para mejorar la impregnación de las fibras de refuerzo con la composición de resina epoxi (componente de matriz). Preferentemente, la composición de SMC en capas ya ha alcanzado una viscosidad suficiente poco después de su preparación en la que se minimiza la separación de las fibras de refuerzo cortas (C) de la matriz de resina (composición de resina epoxi).

25

30

35

40

45

Un objeto de la presente invención es también el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido maduro, que puede producirse o se ha producido proporcionando una composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la invención (composición de SMC o BMC) y madurando la composición a una temperatura a la que la resina epoxi utilizada (A1) todavía no reacciona de forma significativa con el endurecedor latente (B2) utilizado, preferentemente a una temperatura de 10 a 50 °C, por lo menos durante la duración del tiempo de maduración. Una reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 horas en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas). El tiempo de maduración es el periodo que comienza al proporcionar la composición de producto semiacabado de fibras-matriz hasta el punto temporal a partir del cual una muestra de 2 g de la respectiva composición de resina epoxi con un calentamiento rápido hasta 140 °C a 0,5 °C/s presenta una viscosidad que ya no se encuentra más por debajo de 1 Pa * s, medida, por ejemplo, en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa diámetro 25 mm; hueco 1000 µm, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz)).

50

55

60

En particular, un objeto de la presente invención es el SMC semisólido maduro, que puede prepararse o se ha preparado proporcionando una composición de SMC según la invención, formando capas a partir de esta composición y madurando la composición a una temperatura a la que la resina epoxi (A1) utilizada todavía no reacciona significativamente con el endurecedor latente (B2) utilizado, preferentemente a una temperatura de 10 a 50 °C, por lo menos durante la duración del tiempo de maduración, preferentemente mezclándose entre sí la composición de resina epoxi (componente de matriz) con las fibras de refuerzo cortas (C) entre dos películas

65

(generalmente películas extraíbles, por ejemplo, producidas en polietileno o poliamida) moldeándose para dar una composición de SMC en capas, y preferentemente en la que la viscosidad de la composición de resina epoxi (componente de matriz) al comienzo del mezclado con las fibras de refuerzo cortas (C) se encuentra en el intervalo comprendido entre 5 y 50 Pa * s. Una reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición de resina epoxi dentro de un periodo de 24 horas en condiciones ambientales (por ejemplo, ningún aumento, o un aumento inferior al doble, de la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C) dentro de un periodo de 24 horas). El tiempo de maduración es el periodo que comienza proporcionando la composición de producto semiacabado de fibras-matriz hasta el punto temporal a partir del cual una muestra de 2 g de la respectiva composición de resina epoxi con un calentamiento rápido hasta 140 °C a 0,5 °C/s presenta una viscosidad que ya no se encuentra más por debajo de 1 Pa * s, medida, (por ejemplo, en un reómetro (por ejemplo, viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa diámetro 25 mm; hueco 1000 µm, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz))).

Un objeto de la presente invención es también un producto semiacabado de fibras-matriz endurecido (SMC o BMC endurecido), en particular SMC endurecido, que se puede producir o se ha producido endureciendo el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido o el SMC semisólido. El endurecimiento se lleva a cabo convenientemente a temperaturas en un intervalo comprendido entre 90 y 200 °C, preferentemente en un intervalo comprendido entre 110 y 180 °C, en particular en un intervalo comprendido 130 a 170 °C. El tiempo de endurecimiento depende del endurecedor latente (B2) utilizado y la temperatura de endurecimiento elegida. Debe elegirse de forma que por lo menos el 95%, preferentemente por lo menos el 98% de los grupos epoxi aún remanentes después del espesamiento en el producto semiacabado de fibras-matriz semisólida reaccionen. Habitualmente, el tiempo de endurecimiento se encuentra en el intervalo comprendido entre 1 y 120 minutos, preferentemente de 2 a 60 minutos, de forma más preferida de 2 a 15 minutos, especialmente de 2 a 5 minutos. El endurecimiento se lleva a cabo generalmente mediante moldeo por compresión a una presión de 5 a 200 bares, en particular de 25 a 150 bares.

Un objeto de la presente invención es también la utilización de una composición de resina epoxi que comprende un componente de resina (A) que comprende por lo menos una resina epoxi (A1) y un componente endurecedor (B) que comprende por lo menos un compuesto de imidazol (B1) y por lo menos un endurecedor latente (B2) como componente de matriz para la producción de SMC semisólido o para la producción de SMC endurecido, en la que la cantidad de los compuestos de imidazol utilizados (B1) se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, y en la que la cantidad total de grupos de amina primaria opcionalmente contenidos no supera 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total.

Un objeto de la presente invención también se refiere a la utilización de la composición de SMC según la invención para la producción de SMC semisólido o para la producción de SMC endurecido.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de cribado para identificar composiciones basadas en resinas epoxi adecuadas como matriz para SMC basado en resinas epoxi que comprende las etapas siguientes

(a) proporcionar la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo mezclando sus constituyentes,

(b) medir la temperatura de transición vítrea a lo largo del tiempo durante el almacenamiento de la composición basada en resina epoxi a una temperatura de almacenamiento particular hasta que se exceda un límite predeterminado de temperatura de transición vítrea superior, y determinar el tiempo que comienza al proporcionar la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo hasta exceder el límite, y

(c) medir el mínimo de viscosidad a lo largo del tiempo durante el almacenamiento de la composición basada en resina epoxi a una temperatura de almacenamiento particular hasta que se exceda un límite inferior predeterminado para el mínimo de viscosidad, y determinar el tiempo que comienza al proporcionar la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo hasta exceder el límite,

en el que la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo comprende como constituyentes por lo menos una resina epoxi, un espesante y un endurecedor latente,

en el que el espesante es un reactivo que reacciona a la temperatura de almacenamiento con alargamiento de cadena con los grupos epoxi de la resina epoxi, pero no conduce a un endurecimiento completo de la resina epoxi debido a su reactividad o la cantidad utilizada dentro del tiempo de almacenamiento,

en el que el endurecedor latente es un reactivo que no reacciona significativamente con la resina epoxi a la temperatura de almacenamiento,

en el que el valor de viscosidad mínimo indica el valor de viscosidad más bajo que la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo alcanza con un aumento rápido de la temperatura a una temperatura de

endurecimiento predeterminada hasta que se produce una recuperación de la viscosidad de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo por medio del endurecimiento provocado por el endurecedor latente,

5 en el que la temperatura de endurecimiento es una temperatura a la que el endurecedor latente produce el endurecimiento completo de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo,

10 en el que reacción no significativa del endurecedor latente con la resina epoxi es una que conduce dentro de un periodo de 24 horas a la temperatura de almacenamiento como máximo a una duplicación de la viscosidad de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo,

15 en el que el endurecimiento completo es uno en el que se hace reaccionar por lo menos el 90% de todos los grupos epoxi de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo,

20 en el que un aumento rápido de la temperatura en la medición del mínimo de viscosidad es uno en el que la temperatura de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayar se lleva desde la temperatura de almacenamiento a la temperatura de endurecimiento con por lo menos 0,1 °C/s,

25 en el que la temperatura de almacenamiento es una temperatura en el intervalo comprendido entre 10 y 50 °C y el tiempo de almacenamiento es un período de por lo menos 30 días, y

30 en el que el límite superior de la temperatura de transición vítrea se selecciona de forma que se encuentre en un intervalo comprendido entre -5 y +10 °C, y el límite inferior del mínimo de viscosidad se selecciona de forma que se encuentre en un intervalo comprendido entre 0,5 y 10 Pa * s.

35 El tiempo determinado en la etapa (b) que comienza al proporcionar la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo hasta exceder el límite superior de la temperatura de transición vítrea es una medida del periodo de tiempo durante el cual el SMC con la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo como matriz es suficiente flexible para una confección (por ejemplo, desenrollar el SMC del rollo de suministro y cortar piezas adecuadas para el moldeo). En el contexto de este requisito, un SMC basado en la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo es apropiado, por ejemplo, si el tiempo determinado en la etapa (b) a una temperatura de almacenamiento de 25 °C y un límite superior para la temperatura de transición vítrea de 5 °C, alcanza un valor de por lo menos 3 días, preferentemente 5 días, especialmente 7 días.

40 El tiempo determinado en la etapa (c) que comienza al proporcionar la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo hasta exceder el límite inferior para la viscosidad mínima es una medida del tiempo que el SMC precisa para la maduración con la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo como matriz, de forma que pueda utilizarse para moldear (sin que la masa de moldeo rebosa del molde). En el contexto de este requisito, un SMC basado en la composición a base de la resina epoxi que se va a someter a ensayo es apropiado, por ejemplo, si el tiempo determinado en la etapa (c) a una temperatura de almacenamiento de 25 °C, un aumento de temperatura a una temperatura de endurecimiento de 140 °C con 0,5 °C/s y un límite inferior para la viscosidad mínima de 1 Pa * s alcanza un valor máximo de 14 días, preferentemente 10 días, más preferentemente 8 días, en particular 6 días.

45 En una forma de realización particular, el procedimiento de cribado comprende una etapa adicional (d), a saber, la elección de dicha composición basada en resina epoxi para su utilización como componente de matriz en un SMC para el cual el tiempo determinado en la etapa (b) alcanza o excede un determinado valor mínimo, y para el cual el tiempo determinado en la etapa (c) no excede un determinado valor máximo. Preferentemente, el valor mínimo determinado para el tiempo determinado en la etapa (b) es de 3 días, preferentemente de 5 días, especialmente de 7 días, preferentemente a una temperatura de almacenamiento de 25 °C. Preferentemente, el valor máximo determinado para el tiempo determinado en la etapa (c) es de 14 días, preferentemente de 10 días, de forma más preferida de 8 días, especialmente de 6 días, preferentemente a una temperatura de almacenamiento de 25 °C.

50 En el procedimiento de cribado según la presente invención, la temperatura de endurecimiento se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 90 y 200 °C, especialmente de 130 a 170 °C, por ejemplo, 140 °C. La temperatura de almacenamiento se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 15 y 40 °C, por ejemplo, 25 °C. El tiempo de almacenamiento es preferentemente de por lo menos 60, en particular de por lo menos 90 días. El endurecimiento completo es preferentemente uno en el que se hace reaccionar por lo menos el 95%, en particular por lo menos el 98% de todos los grupos epoxi de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo. El límite superior de la temperatura de transición vítrea se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 0 y 8 °C, por ejemplo, 5 °C. El límite inferior para el mínimo de viscosidad se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,8 y 5 Pa * s, por ejemplo 1 Pa * s. El aumento rápido de la temperatura de la composición basada en resina epoxi que se va a someter a ensayo desde la temperatura de almacenamiento hasta la temperatura de curado se lleva a cabo preferentemente por lo menos a 0,2 °C/s, por ejemplo, a 0,5 °C/s. Los agentes espesantes adecuados para el procedimiento de selección según la invención son, por ejemplo, imidazol y derivados de imidazol, aminas primarias mono-, di- y polifuncionales, aminas secundarias por lo menos difuncionales, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, aminas

terciarias, bases de Mannich, guanidinas y guanidinas sustituidas, compuestos de urea sustituidos, derivados de guanamina, resinas de melamina y cetiminas. Un endurecedor latente adecuado para el procedimiento de detección según la invención es, por ejemplo, DICY.

- 5 El producto semiacabado de fibras-matriz basado en resina epoxi se compara con los productos semiacabados de fibras-matriz basados en poliéster conocidos sin los monómeros de vinilo problemáticos para la salud, especialmente sin estireno. Además, las resinas basadas en epoxi se caracterizan por propiedades mecánicas, temperatura y resistencia a productos químicos particularmente favorables en comparación con las resinas basadas en poliéster.

10

Ejemplos

Ejemplo 1

- 15 Preparación de las composiciones de resina epoxi E1 a E11 (según la invención) y C1 a C6 (para comparación)

En cada caso se mezclaron 10 kg de DEGBA (A 18-00, Leuna resins GmbH, EEW = 180 g/eq) juntamente con diferentes componentes endurecedores en un dispositivo de mezclado a temperatura ambiente. Los constituyentes y sus cantidades se resumen en la tabla 1 para los componentes endurecedores de las composiciones E1 a E11 y C1 a C6.

20

Tabla 1:

Composición del componente endurecedor para las composiciones de resina epoxi C1 a C6 y E1 a E11						
	API	1-Et-I	2Et-4-Me-I	PA	IPDA	DICY
C1	0,05					0,14
C2	0,005					0,14
C3		0,016		0,1		0,14
C4		0,005		0,016		0,14
C5		0,05		0,016		0,14
C6		0,027			0,094	0,35
E1	0,014					0,14
E2	0,014					0,2
E3	0,02					0,14
E4	0,01					0,14
E5		0,02				0,14
E6			0,02			0,14
E7			0,023	0,03		0,14
E8		0,016		0,016		0,14
E9			0,016	0,009		0,14
E10			0,009		0,014	0,14
E11			0,018		0,023	0,14

- 25 API: N-(3-aminopropil)imidazoles; 1-Et-I: 1-etilimidazol; 2-Et-4-Me-I: 2-etil-4-metilimidazol;

PA: 1-propilamina; IPDA: isoforonadiamina; DICY: dicianodiamida; todas las cantidades se indican en moles por mol de grupo epoxi en la composición total de resina epoxi

30 Ejemplo 2

Medición de la temperatura de transición vítrea y de la viscosidad para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6 a lo largo del tiempo

- 35 Para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6, la temperatura de transición vítrea se midió por calorimetría diferencial (DSC) según la norma DIN 53765 inmediatamente después de mezclar los constituyentes de las respectivas composiciones de resina epoxi y posteriormente una vez al día durante el almacenamiento de las composiciones de resina epoxi correspondientes a 25 °C. Las temperaturas de transición vítrea determinadas de esta forma en función del tiempo de almacenamiento se resumen en la tabla 2 para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6 respectivas.

40

Para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6 se determinó la viscosidad mínima inmediatamente después de mezclar los constituyentes de las respectivas composiciones de resina epoxi y posteriormente una vez al día durante el almacenamiento a 25 °C, que discurre a lo largo de un calentamiento rápido de la muestra. Para este fin, en cada caso se tomó una muestra (aproximadamente 2 g) de la composición de resina epoxi respectiva y se calentó a 0,5 °C/s desde la temperatura de almacenamiento (25 °C) hasta la temperatura de endurecimiento

45

ES 2 749 623 T3

(140 °C) y se midió al mismo tiempo la curva de viscosidad. La viscosidad se midió por medio de un reómetro (viscosímetro Anton Paar MCR 301, FW3.30 (configuración placa-placa, diámetro 25 mm; hueco 1000 µm, oscilación, velocidad de cizallamiento 100 Hz)). Como resultado del calentamiento de la muestra, la viscosidad se reduce inicialmente, pero, a medida que discurre el tiempo, aumenta nuevamente de forma rápida debido al inicio del endurecimiento latente. El mínimo de viscosidad que discurre a este respecto en función del tiempo de almacenamiento se compila en la tabla 3 para las respectivas composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6.

Tabla 2:

Temperatura de transición vítrea (en °C) a lo largo del tiempo (0 a un máximo de 14 días) para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6															
	Tiempo de almacenamiento en días a 25 °C														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C1	-19	-6	12	20											
C2	-16	-15	-13	-13	-14	-13	-12	-11	-10	-9	-8	-8	-8	-5	-5
C3	-18	-5	1	12	16										
C4	-16	-14	-14	-14	-13	-11	-10	-9	-8	-8	-7	-8	-2	-3	0
C5	-20	-13	-1	19	23										
C6	-23	15	>50												
E1	-16	-14	-11	-9	-7	-2	3	7							
E2	-16	-14	-12	-11	-12	-3	2	5	11						
E3	-17	-12	-8	-5	2	9	15								
E4	-17	-14	-12	-12	-10	-8	-5	0	1	4	6				
E5	-17	-15	-10	-8	-4	2	8	12							
E6	-16	-15	-13	-12	-10	-8	-1	4	8	14					
E7	-17	-12	-10	-8	-2	6	13								
E8	-17	-13	-9	-7	-3	4	10	13	17						
E9	-16	-14	-13	-12	-10	-6	-1	3	9	12					
E10	-15	-12	-12	-11	-11	-9	-7	-5	-3	-2	0	4	7	11	
E11	-17	-11	-7	-6	-3	3	9	14							

10

Tabla 3:

Mínimo de viscosidad (en Pa * s) a lo largo del tiempo (de 0 a un máximo de 14 días) para las composiciones de resina epoxi E1 a E11 y C1 a C6															
	Tiempo de almacenamiento en días a 25 °C.														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C1	0,05	0,6	>10												
C2	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,07	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
C3	0,04	0,2	0,5	2	>10										
C4	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	0,08	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4
C5	0,03	0,1	4	>10											
C6	0,09	>10													
E1	0,03	0,05	0,1	0,2	0,4	1	4	>10							
E2	0,04	0,06	0,1	0,2	0,5	1	2,5	>10							
E3	0,03	0,2	0,2	0,6	3	>10									
E4	0,03	0,05	0,06	0,07	0,2	0,2	0,4	0,6	1,5	5	>10				
E5	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	1	5	>10							
E6	0,02	0,03	0,04	0,07	0,1	0,3	0,7	2,5	8	>10					
E7	0,03	0,05	0,1	0,2	1	3	>10								
E8	0,03	0,06	0,1	0,2	0,4	1	4,5	>10							
E9	0,03	0,03	0,05	0,08	0,1	0,3	0,6	1,5	>10						
E10	0,03	0,03	0,05	0,05	0,07	0,09	0,1	0,2	0,4	0,7	1,5	5	> 10		
E11	0,04	0,05	0,1	0,3	0,5	1,5	8	>10							

Ejemplo 3

15

Producción de SMC (basado en la composición E1)

20

Se mezclaron conjuntamente 10 kg de DEGBA (A 18-00, Leuna Harze GmbH, EEW = 180 g/eq), 650 g de DICY (DYHARD® 100S, Alzchem) y 100 g de N-(3-aminopropil)imidazol (Lupragen® API, BASF) en un dispositivo de mezclado. La pasta preparada de esta forma (composición de resina epoxi E1) se transfirió a temperatura ambiente a los recipientes de almacenamiento del sistema de rasqueta de una máquina de SMC convencional. En la máquina de SMC, se añadieron trozos de fibra de vidrio (P204, Owens Corning, con una longitud promedio de 2,5 cm) entre

ES 2 749 623 T3

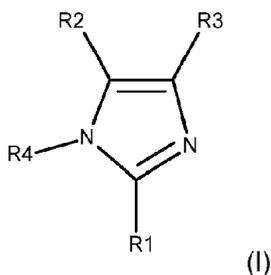
5 dos películas; 60% en peso, con respecto a la composición total de SMC) a la pasta y se impregnaron de esta forma. El SMC obtenido de esta forma se enrolló en un rollo y se almacenó para espesarlo a temperatura ambiente. Después de 5 días, el SMC tenía una consistencia coriácea. Se recortó de forma desenrollada para el moldeo por compresión. Posteriormente, el SMC se endureció durante 5 minutos a una temperatura de 150 °C y una presión de 100 bares en una prensa de moldeo. Se determinaron las propiedades mecánicas para el material endurecido. Las normas estándar de los procedimientos de medición y los resultados de las mediciones se resumen en la tabla 4.

10 Tabla 4:

Propiedades mecánicas de un SMC endurecido (composición de resina epoxi E1 como matriz)		
Propiedades de flexión (según la norma DIN EN ISO 14125)	Módulo de flexión [MPa]	15.000
	Resistencia a la flexión [MPa]	400
	Alargamiento de flexión máximo [%]	3,5
Propiedades de tracción (según la norma DIN EN ISO 527-4)	Módulo de elasticidad [MPa]	14.500
	Resistencia a la tracción [MPa]	230
	Elongación de tracción máximo [%]	2,2
Ensayo de Charpy (según la norma ISO 179-2/1eU: 1997)	[kJ/m ²]	130

REIVINDICACIONES

1. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz que comprende
- 5 una composición de resina epoxi que contiene
- un componente de resina (A) que comprende por lo menos una resina epoxi (A1) y
- 10 un componente endurecedor (B), que comprende por lo menos un compuesto de imidazol (B1) y dicianodiamida (B2) y opcionalmente una o varias aminas, y que comprende
- unas fibras de refuerzo cortas (C) con una longitud media comprendida entre 0,3 y 5,0 cm, que están suspendidas en la composición de resina epoxi,
- 15 en la que la cantidad de compuestos de imidazol (B1) utilizada está en un intervalo comprendido entre 0,007 y 0,025 moles por mol de grupos epoxi de la composición total, y
- en la que la cantidad total de grupos amino primarios opcionalmente incluidos no excede una proporción de 0,09 moles por mol de grupos epoxi de la composición total,
- 20 estando la composición sustancialmente libre de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos.
2. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la reivindicación 1, en la que las fibras de refuerzo cortas (C) presentan una longitud media comprendida entre 1,2 y 5,0 cm.
- 25 3. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según las reivindicaciones 1 o 2, en la que las fibras de refuerzo cortas (C) ascienden por lo menos al 10% en peso con respecto a la composición de producto semiacabado de fibras-matriz total.
- 30 4. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las fibras de refuerzo cortas (C) son fibras de vidrio y/o fibras de carbono.
5. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina epoxi (A1) es un diglicidiléter de diol monomérico u oligomérico, siendo el diol seleccionado de entre el grupo que consiste en bisfenol A o bisfenol F, o bisfenol A hidrogenado o bisfenol F hidrogenado.
- 35 6. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición de producto semiacabado de fibras-matriz comprende como constituyente adicional del componente de resina (A) un diluyente reactivo (A2) además de la resina epoxi (A1).
- 40 7. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el compuesto de imidazol (B1) es un compuesto de imidazol de la fórmula general I



- 45 en la que
- R1 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo,
- 50 R2 y R3 son, en cada caso, independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y
- R4 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo bencilo o un grupo aminoalquilo.
8. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la reivindicación 7, en la que
- 55 R1 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo arilo con 3 a 7 átomos de C o un grupo arilalquilo con 4 a 10 átomos de C,

R2 y R3 son, en cada caso, independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, y

5 R4 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo bencilo o un grupo aminoalquilo con 2 a 4 átomos de C.

9. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la reivindicación 7 u 8, en la que R4 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C o un grupo bencilo.

10 10. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según la reivindicación 7 u 8, en la que R4 es un grupo aminoalquilo con 2 a 4 átomos de carbono y un grupo amino primario.

11. Composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición está sustancialmente libre de grupos amino primarios.

12. Procedimiento para producir una composición de producto semiacabado de fibras-matriz, que comprende mezclar los constituyentes de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 11 a una temperatura, a la que la resina epoxi (A1) utilizada todavía no reacciona significativamente con el endurecedor latente (B2) utilizado.

13. Procedimiento para producir un producto semiacabado de fibras-matriz semisólido maduro, que comprende proporcionar una composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 11, y madurar la composición a una temperatura a la que la resina epoxi (A1) utilizada todavía no reacciona significativamente con el endurecedor latente (B2) utilizado, durante por lo menos la duración del tiempo de maduración, siendo el tiempo de maduración el periodo que comienza al proporcionar la composición de producto semiacabado de fibras-matriz hasta el punto temporal a partir del cual la viscosidad de una muestra de 2 g de la respectiva composición de resina epoxi ya no se encuentra más por debajo de $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ con un calentamiento rápido hasta $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a $0,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

14. Producto semiacabado de fibras-matriz semisólido maduro, que puede producirse mediante el procedimiento según la reivindicación 13.

15. Producto semiacabado de fibras-matriz endurecido, que puede producirse endureciendo el producto semiacabado de fibras-matriz semisólido según la reivindicación 14.

16. Utilización de la composición de producto semiacabado de fibras-matriz según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de compuestos de láminas moldeadas (*Sheet Molding Compounds*) semisólidos o para la producción de compuestos de láminas moldeadas endurecidos (*Sheet Molding Compounds*).