

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 595**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/04** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08G 59/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2016 E 16201591 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3178863**

54 Título: **Composiciones de resina epoxi para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento**

30 Prioridad:

**11.12.2015 EP 15199598**

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

**26.03.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**

**Rellinghauser Straße 1-11**

**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ORTELT, MARTINA;**

**FUCHSMANN, DIRK;**

**DE NARDO, SEBASTIAN;**

**LANGKABEL, EIKE;**

**KOHLSTRUK, BRITTA;**

**SANDKÜHLER, ANNETTE;**

**ALDRIDGE, RALPH y**

**KARNS, KATHARINA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 750 595 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

Composiciones de resina epoxi para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento

5 El objeto de la invención son composiciones de resina epoxi compuestas por al menos un componente de resina y al menos un componente de endurecedor, siendo la composición adecuada como matriz duroplástica para la producción de productos semielaborados de fibra-matriz y laminados de fibra-matriz endurecidos, los denominados materiales compuestos.

10 Las composiciones de resina epoxi compuestas por al menos una resina epoxi y al menos un endurecedor, por ejemplo, aminas, anhídridos, dicianodiamida, se conocen desde hace mucho tiempo y se utilizan en campos de aplicación tales como, por ejemplo, recubrimientos, materiales compuestos o suelos.

15 El término materiales compuestos se usa en el marco de esta invención en particular como sinónimo de los términos *composite*, elementos constructivos compuestos, material de trabajo compuesto, material de trabajo compuesto de fibra, piezas moldeadas compuestas, plásticos reforzados con fibra o elementos constructivos reforzados con fibra, materiales preimpregnados, estopas impregnadas, producto semielaborado de fibra-matriz, laminado de fibra-matriz, SMC (*sheet moulding compound*, compuesto de moldeo en láminas), materiales compuestos SMC (productos semielaborados de fibra-matriz SMC), BMC (*bulk moulding compound*, compuesto de moldeo en masa), materiales compuestos BMC (productos semielaborados de fibra-matriz BMC).

20 Por materiales compuestos se entienden en este contexto materiales de trabajo compuestos a partir de fibras y una matriz de plástico o de resina. Tales materiales compuestos se caracterizan por una alta rigidez y resistencia específicas con un peso reducido y por tanto en el marco de requisitos crecientes de un aprovechamiento eficiente de recursos escasos son cada vez más el foco de atención de diferentes industrias, por ejemplo, la industria del automóvil. En la construcción de automóviles, además de altos requisitos mecánicos se plantean también altos requisitos a la calidad superficial de los elementos constructivos ("clase A").

25 Los procedimientos para la producción de materiales compuestos pueden dividirse en procedimientos de una sola etapa, tales como, por ejemplo, RTM (*resin transfer moulding*, moldeo por transferencia de resina), VARTM (*vacuum assisted resin transfer moulding*, moldeo por transferencia de resina asistido por vacío) y procedimiento de múltiples etapas, tales como, por ejemplo, tecnología de materiales preimpregnados, SMC (*sheet moulding compound*).

30 En los procedimientos de dos etapas para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento se impregna en la primera etapa una fibra con una matriz. A continuación se pasa el material compuesto, producto semielaborado de fibra-matriz, a una fase B. Por fase B el experto en la técnica entiende un estado, en el que los componentes reactivos solo han reaccionado parcialmente entre sí hasta que se ha alcanzado una meseta de conversión o de viscosidad. La matriz es en este estado estable en almacenamiento y todavía no ha reaccionado completamente, es fundible y puede fluir. Sin embargo, la viscosidad es claramente mayor que en el estado de partida.

35 En una segunda etapa se endurece entonces completamente el material compuesto, producto semielaborado de fibra-matriz, en una prensa para dar el material compuesto, laminado de fibra-matriz, acabado bajo sollicitación con temperatura y con presión.

40 Se conocen sistemas de materiales preimpregnados y SMC estables en almacenamiento, de endurecimiento en caliente, pegajosos (*tacky*) y no pegajosos (*non-tacky*) a base de resina epoxi. In esta categoría tienen los sistemas de resina epoxi que endurecen con dicianodiamida ("DiCy") la mayor cuota de mercado. Los materiales preimpregnados pegajosos se utilizan, por ejemplo, en la aeronáutica, energía eólica (palas de rotor) y en la industria del automóvil. Por el contrario, los materiales preimpregnados no pegajosos se utilizan en aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica, en la que se procesan para dar materiales de base para placas de circuito impreso o elementos de aislamiento o de construcción de todo tipo. Los sistemas epoxi-SMC se utilizan igualmente en la industria del automóvil. En este caso, los sistemas epoxi sirven como sustituto para resinas UP y resinas VE utilizadas tradicionalmente, que por un lado contienen estireno preocupante toxicológicamente y por otro lado presentan peores propiedades mecánicas que los sistemas epoxi.

45 Debido a su precio reducido, la alta disponibilidad, su alta latencia y el perfil de propiedades termo-/mecánicas equilibrado de los materiales de trabajo compuestos de fibra producidos a partir de la misma, se utiliza dicianodiamida preferiblemente y en grandes cantidades como componente de endurecedor en formulaciones de resina epoxi para materiales preimpregnados y productos semielaborados de SMC-fibra-matriz o laminados.

50 Sistemas epoxi a base de dicianodiamida para aplicaciones de materiales preimpregnados se describen, por ejemplo, en el documento US 5508328. Tal como se describió anteriormente, para impregnar las fibras en la primera etapa de proceso es necesaria una viscosidad reducida. Dado que la dicianodiamida es sólida, en primer lugar tiene que disolverse y entonces se convierte parcialmente con resinas epoxi. En la utilización de dicianodiamida en sistemas epoxi para aplicaciones de materiales preimpregnados resulta desventajosa en particular su mala

solubilidad. Uno de los pocos disolventes, en el que es posible una disolución, es la DMF (dimetilformamida). Sin embargo, la DMF es sumamente preocupante toxicológicamente. En el campo de los materiales preimpregnados pegajosos están disponibles hoy en día tipos de Dicy micronizados especiales, que se dispersan como segunda fase en las formulaciones de resina. Sin embargo, la disgregación del sólido no se consigue siempre completamente, de modo que quedan conglomerados de Dicy en la matriz de resina, lo que conduce a endurecedor distribuido de manera no uniforme y con ello desechos por motivos tanto técnicos como ópticos. Además, la dispersión de las partículas micronizadas conduce a un aumento de la viscosidad. Por lo demás, durante el endurecimiento posterior de los grupos reactivos restantes de DiCy y resinas epoxi se libera mucho calor de reacción en forma de calor, lo que puede conducir al daño de laminados y elementos constructivos, de modo que se está limitado en la construcción de elementos constructivos de pared gruesa. Sistemas epoxi a base de dicianodiamida para aplicaciones de SMC se describe, por ejemplo, en los documentos US 5508328, WO98022527, WO2014209601, DE 2131929. En este caso también resulta desventajoso que la dispersión de DiCy (en sí mismo un sólido) conduce a una mayor viscosidad inicial.

El documento WO2013059062 da a conocer composiciones a partir de sistemas epoxi y una fibra de refuerzo. En las composiciones y el procedimiento asociado con ello resultan desventajosas las altas temperaturas de herramienta, que en ese caso se encuentran entre 170 y 225°C.

El documento WO2014184012 da a conocer composiciones a partir de resina epoxi, una amina, por ejemplo, propilamina o IPD, un imidazol y al menos un endurecedor latente (dicianodiamida). En las composiciones descritas en el mismo, además de la utilización de dicianodiamida, resulta desventajosa la reducida estabilidad en almacenamiento de las láminas de SMC (en la fase B). Para determinar la estabilidad en almacenamiento se determinó la viscosidad mínima, que en el plazo de pocos días aumentó de algunos 100 mPa\*s a varios 1000 mPa\*s. Esta estabilidad en almacenamiento se considera insuficiente, dado que, como se describió anteriormente, en la fase B es necesaria una meseta de conversión y por consiguiente también una de viscosidad.

En los documentos DE 2640408, DE 2640409, DE 2540410, DE 2950067 y DE 3328134 se describe 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamina (resumida como triacetoniadamina o abreviada como TAD) como amina latente para el endurecimiento de resinas epoxi. Como aplicaciones se tienen en cuenta en estos recubrimientos superficiales con énfasis en pinturas en polvo pero también masas de moldeo, que dado el caso pueden reforzarse mediante fibras u otras sustancias. Como ejemplos se exponen combinaciones de TAD pura y resinas epoxi.

#### Objetivo

Por tanto, el objetivo de la presente invención era encontrar una composición de resina epoxi, que tenga una viscosidad de mezcla inicial reducida a 23-40°C, para garantizar una buena impregnación de fibras sin tener que utilizar a este respecto disolventes.

La composición de resina epoxi debería poder pasarse en la medida de lo posible a temperaturas a partir de 25°C a una fase B, al alcanzar una meseta de conversión y de viscosidad y ser estable en almacenamiento a temperatura ambiente (23°C) durante varias semanas. Además, la composición de resina epoxi debe poder endurecerse completamente lo más rápidamente posible. Debido a las desventajas técnicas en el caso de la utilización de dicianodiamida, debería poder prescindirse de la utilización de este endurecedor. Durante el endurecimiento, la exoterma que se libera debería ser lo más reducida posible.

#### Solución

Sorprendentemente se ha encontrado que la composición de resina epoxi según la invención tiene una viscosidad inicial especialmente reducida a 23-40°C, y puede pasarse a temperaturas de entre 30 y 200°C a una fase B, en la que se alcanza una meseta de conversión y de viscosidad.

La composición de resina epoxi es estable en almacenamiento en esta fase B durante varios meses. La composición de resina epoxi puede endurecerse completamente a temperaturas de entre 120°C y 180°C, entre 1 y 60 min.

El objeto de la invención es una composición de resina epoxi que contiene:

A) al menos un compuesto epoxi

y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoniadamina

y

B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de

5 isoforonadiamina,

4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros, una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,

10 endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

15 variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 1;

C) el 0,1-10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

20 sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos.

25 Como componente A) son adecuados compuestos epoxi. Compuestos epoxi adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP 675 185.

30 Se tienen en cuenta un gran número de los compuestos conocidos para ello, que contienen más de un grupo epoxi, preferiblemente dos grupos epoxi, por molécula. A este respecto, estos compuestos epoxi pueden ser tanto saturados como insaturados así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y también presentar grupos hidroxilo. Pueden contener además aquellos sustituyentes, que en las condiciones de mezclado o de reacción no provocan ninguna reacción secundaria perturbadora, por ejemplo, sustituyentes alquilo o arilo, agrupaciones éter y similares. A este respecto se trata preferiblemente de glicidil éteres, que se derivan de fenoles polivalentes, en particular bisfenoles, así como novolacas y cuyas masas molares con respecto al número de grupos epoxi ME ("pesos equivalentes de epoxi", "valor EV") se encuentran entre 100 y 1500, sin embargo en particular entre 150 y 250 g/val.

40 Como fenoles polivalentes pueden mencionarse, por ejemplo: resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), mezclas de isómeros del dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxidifenil,4,4'-dihidroxibenzofenona, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 2,2-bis-(4-hidroxi-terc-butilfenil)-propano, bis-(2-hidroxinaftil)-metano, 1,5-dihidroxinaftalina, tris-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil) éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, entre otros, así como los productos de cloración y de bromación de los compuestos mencionados anteriormente, tal como, por ejemplo, tetrabromo-bisphenol A. De manera muy especialmente preferible se utilizan diglicidil éteres líquidos a base de bisfenol A y bisfenol F con un peso equivalente de epoxi de desde 150 hasta 200 g/val.

45 También pueden usarse poliglicidil éteres de polialcoholes, tales como, por ejemplo, etanodiol-1,2-diglicidil éter, propanodiol-1,2-diglicidil éter, propanodiol-1,3-diglicidil éter, butanodiol-1,2-diglicidil éter, pentanodiol-1,2-diglicidil éter (también neopentilglicoldiglicidil éter), hexanodiol-1,2-diglicidil éter, dietilenglicoldiglicidil éter, dipropilenglicoldiglicidil éter, polioxialquilenglicoldiglicidil éteres superiores, tales como, por ejemplo, polioxietilenglicoldiglicidil éteres mixtos y polioxipropilenglicoldiglicidil éteres superiores, polioxietileno-propilenglicoldiglicidil éteres mixtos, polioxitetrametilenglicoldiglicidil éter, poliglicidil éteres de glicerina, de 1,2,6-hexanotrioles, trimetilolpropanos, trimetiloletanos, pentaeritroles, sorbitoles, poliglicidil éteres de polioles oxalquilados (tales como, por ejemplo, de glicerina, trimetilolpropanos, pentaeritroles, entre otros), diglicidil éter de ciclohexanodimetanoles, bis-(4-hidroxiciclohexil)metanos y 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propanos, poliglicidil éteres de aceite de ricino, isocianurato de triglicidiltris-(2-hidroxi-etilo).

50 Además como componente A) se tienen en cuenta: compuestos de poli-(N-glicidilo), que pueden obtenerse mediante la deshidrohalogenación de los productos de reacción de epoclorhidrina y aminas tales como anilina, n-butilamina, bis-(4-aminofenil)metano, m-xilendiamina o bis-(4-metilaminofenil)metano. Sin embargo, a los compuestos de poli-(N-glicidilo) pertenecen también isocianurato de triglicidilo, triglicidilurazol así como sus oligómeros, derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas y derivados de diglicidilo de hidantoínas, entre otros

65 Además, también pueden utilizarse ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, que se obtienen mediante la reacción de epoclorhidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ésteres diglicidílicos de ácido

dicarboxílico superiores, tales como, por ejemplo, ácido linolénico dimerizado o trimerizado. Ejemplos son éster diglicidílico del ácido adípico, éster diglicidílico del ácido ftálico y éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico.

5 Además se mencionan ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos insaturados y ésteres epoxidados de alcoholes insaturados o ácidos carboxílicos insaturados. Además de los poliglicidil éteres pueden usarse conjuntamente cantidades reducidas de monoepóxidos tales como, por ejemplo, metilglicidil éter, butilglicidil éter, alilglicidil éter, etilhexilglicidil éter, glicidiléteres alifáticos de cadena larga, tales como, por ejemplo, cetilglicidil éter y estearilglicidil éter, monoglicidil éter de una mezcla de alcoholes isomérica superior, glicidil éter de una mezcla de alcoholes C12 a C13, fenilglicidil éter, cresilglicidil éter, p-t-butilfenilglicidil éteres, p-octilfenilglicidil éter, p-fenilfenilglicidil éter, glicidil éter de un alcohol laurílico oxalquilado así como monoepóxidos tales como, por ejemplo, hidrocarburos monoinsaturados epoxidados (óxido de butileno, ciclohexeno, estireno) en porcentajes en masa de hasta el 30% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso, con respecto a la masa de los poliglicidil éteres.

15 Una lista detallada de los compuestos epoxi adecuados se encuentra en el manual "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" de A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlín 1958, capítulo IV, y en Lee Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2.

20 A este respecto, como compuestos epoxi se tienen en cuenta preferiblemente glicidil éteres y ésteres glicidílicos, epóxidos alifáticos, diglicidil éteres a base de bisfenol A y/o bisfenol F y metacrilatos de glicidilo. Ejemplos de tales epóxidos son también isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial ARALDIT 810, Huntsman), mezclas de éster diglicidílico del ácido tereftálico y éster triglicidílico del ácido trimelítico (nombre comercial ARALDIT PT 910 y 912, Huntsman), éster glicidílico del ácido versático (nombre comercial CARDURA E10, Shell), 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo (ECC), etilhexilglicidil éter, butilglicidil éter, pentaeritritoltetraglicidil éter, (nombre comercial POLYPOX R 16, UPPC AG) así como otros tipos polipoxi con grupos epoxi libres.

También pueden utilizarse mezclas de dichos compuestos epoxi.

30 Como componente epoxi se utilizan de manera especialmente preferible poliepóxidos a base de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F o tipos cicloalifáticos. Preferiblemente se utilizan en la composición endurecible según la invención resinas epoxi, seleccionadas del grupo que comprende resinas epoxi a base de diglicidil éter de bisfenol A, resinas epoxi a base de diglicidil éter de bisfenol F y tipos cicloalifáticos tales como, por ejemplo, 3,4-epoxiciclohexil-epoxietano o 3,4-epoxi-ciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, prefiriéndose especialmente resinas epoxi a base de bisfenol A y resinas epoxi a base de bisfenol F.

35 Según la invención pueden utilizarse también mezclas de compuestos epoxi como componente A).

40 La cantidad del componente A) depende de la composición del componente B) y se calcula de tal manera que la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) varía de 2:1 a 1:2, y preferiblemente de 1,25:1 a 1:1. Esto significa que por átomo de hidrógeno del grupo amino de B) reacciona un grupo epoxi de A).

45 Poliaminas a base de triacetoniadamina B1) se conocen en general de la bibliografía. Como componente B1) se utilizan preferiblemente las siguientes aminas a base de triacetoniadamina: 2,2,6,6-tetrametil-4-amino-piperidina (TAD), hexameten-bis-(4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), N-butil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N,N-dimetilaminopropil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-propil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-isopropil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-hidroxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-metoxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-metoxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N',N'-dimetilaminoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-morfolinoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-piperazinoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-morfolino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

También pueden utilizarse mezclas de las aminas mencionadas anteriormente a base de triacetoniadamina B1).

55 Preferiblemente se utilizan 2,2,6,6-tetrametil-4-amino-piperidina (TAD) y hexameten-bis-(4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), solas o en mezclas.

La mezcla utilizada del componente B1) asciende en general al 65-99% en peso, preferiblemente al 70-99% en peso, de manera especialmente preferible al 80-90% en peso, con respecto a la cantidad total de B1) y B2).

60 Como compuestos B2) son adecuados en principio aquellas sustancias, que presentan al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A), preferiblemente de 2 a 4 grupos reactivos. Preferiblemente, los compuestos B2) contienen al menos uno de los siguientes grupos reactivos: grupos OH, NH<sub>2</sub>, NH, SH, NCO. A este respecto se prefieren diaminas y poliaminas, aminoalcoholes, polimercaptanos o isocianatos. También pueden utilizarse mezclas.

65

Las diaminas y poliaminas también pueden utilizarse en mezclas con aminas, aminoalcoholes, polimercaptanos o isocianatos latentes.

De manera especialmente preferible se utilizan diaminas y poliaminas como componente B2).

Las di- o poliaminas B2) se conocen en la bibliografía. Estas pueden ser compuestos monoméricos, oligoméricos y/o poliméricos. Los compuestos monoméricos y oligoméricos se seleccionan preferiblemente del grupo de las diaminas, triaminas, tetraminas. El grupo amina de las di- o poliaminas B2) puede estar unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario, preferiblemente a un átomo de carbono primario o secundario. También pueden utilizarse mezclas de di- y/o poliaminas como componente B2).

Se utilizan diaminas como componente B2) seleccionadas de isofofonadiamina (3,5,5-trimetil-3-aminometil-ciclohexilamina, IPD), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano (también denominado PACM), solos o en mezclas de los isómeros, una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y las aminas B2) mencionadas anteriormente o una combinación de las aminas B2) mencionadas anteriormente. También pueden utilizarse mezclas de estos compuestos.

De manera muy especialmente preferible como componente B2) se utiliza

- a) isofofonadiamina (3,5,5-trimetil-3-aminometil-ciclohexilamina, IPD),
- b) y/o una combinación de isofofonadiamina y de una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina (TMD), y/o 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano (también denominado PACM), solos o en mezclas de los isómeros,
- c) y/o endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y las aminas B2) mencionadas anteriormente o una combinación de aminas B2) mencionadas anteriormente.

Según la invención también pueden utilizarse aminoalcoholes como componente B2). Como aminoalcoholes se mencionan a modo de ejemplo monoetanolamina, 3-amino-1-propanol, isopropanolamina, aminoetoxietanol, N-(2-aminoetil)etanolamina, N-etiletanolamina, N-butiletanolamina, dietanolamina, 3-(hidroxietilamino)-1-propanol aminoalcohol de isofofona y diisopropanolamina. Los aminoalcoholes pueden utilizarse solos o como mezclas de varios aminoalcoholes junto con di- y poliaminas como componente B2).

Según la invención también pueden utilizarse ácidos y anhídridos polibásicos como componente B2). Como anhídridos se mencionan, por ejemplo, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido metil-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexafluoroendometilen-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido del ácido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido succínico, anhídridos de ácidos alquénilsuccínicos tales como anhídrido del ácido nonenil- o dodecenilsuccínico, anhídrido del ácido polisebácico, anhídrido del ácido polaacelaico, anhídrido del ácido pirromelítico, anhídrido del ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico. Ácidos y anhídridos polibásicos adecuados se mencionan también en "Epoxy Resins - Chemistry and Technology; Curing Agents and Modifiers; págs. 482-487, 2ª edición 1988".

Los ácidos y anhídridos polibásicos pueden utilizarse solos o como mezclas junto con di- y poliaminas como componente B2).

Según la invención también pueden utilizarse polimercaptanos como componente B2). Como mercaptanos, también denominados tioles, se mencionan por ejemplo, etanotiol, ditiotreitól, ditiogeritrol, ditioglicolato de glicerilo, dimercaptoacetato de glicol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tetramercaptoacetatos de pentaeritritol, di(3-mercaptopropionato) de glicol, tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano etoxilado (nombre de producto: Thiocure ETTMP 1300), isocianurado de tris[2-(3-mercaptopropionilo)etilo]. Mercaptanos adicionales se mencionan, por ejemplo, en los documentos EP394495A1, US4775733A1 y WO2007096425A2... Los mercaptanos pueden utilizarse solos o como mezclas junto con di- y poliaminas como componente B2).

Según la invención también pueden utilizarse polifenoles como componente B2). Ejemplos de estos se mencionan en "Epoxy Resins - Chemistry and Technology; Curing Agents and Modifiers; págs. 481-482, 2ª edición 1988". Los polifenoles pueden utilizarse solos o como mezclas junto con di- y poliaminas como componente B2).

Según la invención también pueden utilizarse dioles y polioles como componente B2). Como dioles y polioles se utilizan, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, dietilen-, dipropilen-, trietilen-, tetraetilenglicol, 1,2-, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 1,3-metilpropanodiol, 1,5-pentanodiol, bis-(1,4-hidroximetil)ciclohexano (ciclohexanodimetanol), glicerina, hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolefano, trimetilolpropano, pentaeritritol, bisfenol A, B, C, F, norbornilenglicol, 1,4-bencildimetanol, -etanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, di-β-hidroxietilbutanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, neopentilglicol,

ciclohexanodiol, 3(4),8(9)-bis(hidroximetil)-tríciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano (dicidol), 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis-[4-(β-hidroxietoxi)-fenil]propano, 2-metil-propanodiol-1,3, 2-metilpentanodiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexanodiol-1,6, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, isocianurato de tris-(β-hidroxietilo), manitol, sorbitol, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, xililenglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, hidroxiacrilatos, solos o en mezclas.

5 Se prefieren especialmente 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, neopentilglicol, decanodiol, dodecanodiol, trimetilolpropano, etilenglicol, trietilenglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 3-metilpentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4 (2,4,4)-trimetilhexanodiol así como éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico. Se usan solos o en mezclas. El 1,4-butanodiol se utiliza solo en mezclas.

10 Como compuestos B) son adecuados también dioles y polioles, que contienen grupos funcionales adicionales. A este respecto se trata de los poliésteres, policarbonatos, policaprolactonas, poliéteres, polioéteres, poliesteramidas, poliacrílatos, poli(alcohol vinílicos), poliuretanos o poliacetales que contienen grupos hidroxilo lineales o ligeramente ramificados en sí conocidos. Presentan preferiblemente un peso molecular promedio en número de desde 134 hasta 20000 g/mol, de manera especialmente preferible de 134 - 4000 g/mol. En el caso de los polímeros que contienen 15 grupos hidroxilo se utilizan preferiblemente poliésteres, poliéteres, poliacrílatos, poliuretanos, poli(alcoholes vinílicos) y/o policarbonatos con un índice OH de 5 - 500 (en mg KOH/gramo).

Se prefieren poliésteres que contienen grupos hidroxilo lineales o ligeramente ramificados - poliesterpolioles - o 20 mezclas de tales poliésteres. Se producen, por ejemplo, mediante la reacción de dioles con cantidades en exceso de ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos correspondientes, ésteres de ácidos dicarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores, lactonas o ácidos hidroxicarboxílicos.

Para la producción de los poliesterpolioles preferidos, son dioles y polioles adecuados, además de los dioles y 25 polioles mencionados anteriormente, también 2-metilpropanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, dietilenglicol, dodecanodiol-1,12, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol. Preferiblemente se utilizan 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, neopentilglicol, decanodiol, dodecanodiol, trimetilolpropano, etilenglicol, trietilenglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 3-metilpentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4 (2,4,4)-trimetilhexanodiol así como éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico para la producción de los poliesterpolioles.

30 Los ácidos dicarboxílicos o derivados adecuados para la producción de los poliesterpolioles pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática y dado el caso ser insaturados o estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno.

35 A los ácidos dicarboxílicos o derivados preferidos pertenecen el ácido succínico, adípico, subérico, azelaico y sebácico, ácido 2,2,4 (2,4,4)-trimetiladípico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, éster dimetilico del ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácidos grasos diméricos.

40 Poliesterpolioles adecuados son también aquellos, que pueden producirse de manera conocida mediante la apertura de anillo a partir de lactonas, tal como -caprolactona, y dioles sencillos como moléculas de partida. También pueden utilizarse mono- y poliésteres a partir de lactonas, por ejemplo, ε-caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por 45 ejemplo, ácido hidroxipiválico, ácido ε-hidroxidecanoico, ácido ε-hidroxicaproico, ácido tioglicólico, como sustancias de partida para la producción de los polímeros G). Los poliésteres a partir de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente (pág. 6) o sus derivados y polifenoles, la hidroquinona, bisfenol-A, 4,4'-dihidroxibifenilo o bis-(4-hidroxifenil)-sulfona; poliésteres del ácido carbónico, que pueden obtenerse a partir de hidroquinona, difenilolpropano, p-xililenglicol, etilenglicol, butanodiol o hexanodiol-1,6 y otros polioles mediante reacción de condensación habituales, por ejemplo, con fosgeno o carbonato de dietilo o difenilo, o a partir de carbonatos cíclicos, tales como carbonato de glicol o carbonato de vinilideno, mediante polimerización de manera conocida; poliésteres 50 del ácido silícico, poliésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, de ácido metano-, etano-, β-cloroetano-, benceno- o estirenofosfórico o sus derivados, tales como, por ejemplo, cloruros de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfórico y polialcoholes o polifenoles del tipo mencionado anteriormente; poliésteres del ácido bórico; polisiloxanos, tales como, por ejemplo, los productos que pueden obtenerse mediante la hidrólisis de dialquildiclorosilanos con agua y tratamiento posterior con polialcoholes, mediante la adición de anhídridos de polisiloxano a olefinas, tal como alcohol 55 alílico o ácido acrílico, son adecuados como sustancias de partida para la producción de los compuestos B).

Los poliésteres pueden obtenerse de manera en sí conocida mediante condensación en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de desde 100 hasta 260°C, preferiblemente de 130 a 220°C, en masa fundida o en un modo de funcionamiento azeotrópico, tal como se describe, por ejemplo, en Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); tomo 14/2, páginas 1 a 5, 21 a 23, 40 a 44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, o en C. R. Martens, Alkyd Resins, páginas 51 a 59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., Nueva York, 1961.

Preferiblemente pueden utilizarse además polieterpolioles lineales o ramificados. Ejemplos de estos son Lupranol 1000, 1100, 2032, 3402, 3300, 3422, 3504/1, 3505/1, polioliol 4800, 4640, 4525, 4360, politetrametileneterglicoles tales como, por ejemplo, Terathane 250, 650, 1000 y 2000, Voranol CP 300, CP 450, CP 755, Caradol ET 380-02, ET 65 570-02, Sovermol 750, 760, 805, 810 y 815.

De manera igualmente preferible pueden utilizarse (met)acrilatos y poli(met)acrilatos que contienen grupos OH. Se producen mediante la copolimerización de (met)acrilatos, portando componentes individuales grupos OH, por el contrario otros no. Así se genera un polímero que contiene grupos OH distribuido estadísticamente, que no porta ninguno, uno o muchos grupos OH. Tales polímeros se describen en High solids hydroxy acrylics with tightly controlled molecular weight. van Leeuwen, Ben. SC Johnson Polymer, Neth. PPCJ, Polymers Paint Colour Journal (1997), 187(4392), 11-13; Special techniques for synthesis of high solid resins and applications in surface coatings. Chakrabarti, Suhas; Ray, Somnath. Berger Paints India Ltd., Howrah, India. Paintindia (2003), 53(1), 33-34,36,38-40; VOC protocols and high solid acrylic coatings. Chattopadhyay, Dipak K.; Narayan, Ramanuj; Raju, K. V. S. N. Organic Coatings and Polymers Division, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, India. Paintindia (2001), 51(10), 31-42.

Los dioles y ácidos dicarboxílicos o sus derivados usados para la producción de los poliesterpolioles pueden utilizarse en cualquier mezcla.

También pueden utilizarse mezclas de polieterpolieno, poliesterpolioles y dioles.

Son compuestos B2) adecuados también los productos de reacción de ácidos policarboxílicos y compuesto glicídílicos, tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE-OS 24 10 513.

Los dioles y polioles pueden utilizarse solos o como mezclas junto con di- y poliaminas como componente B2).

Según la invención también puede utilizarse cualquier diisocianato y/o poliisocianato aromático, alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático como componente B2).

Ejemplos de diisocianatos y poliisocianatos aromáticos son diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de tolidina, diisocianato de 2,6-toluileno, diisocianato de 2,4-toluileno (2,4-TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos (MDI) y diisocianatos de difenilmetano oligoméricos (MDI polimérico), diisocianato de xilileno y diisocianato de tetrametilxilileno. Ejemplos de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos son diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI) así como sus mezclas, diisocianato de norbornano (NBDI). Los isocianatos pueden estar bloqueados con agentes de bloqueo adecuados. De manera especialmente preferible se utilizan IPDI, HDI, TMDI y H<sub>12</sub>MDI, solos o en mezclas.

Isocianatos adecuados adicionales se mencionan también en el documento WO2014184257A1.

También pueden utilizarse los isocianuratos, en el caso de que puedan producirse. Naturalmente también pueden utilizarse mezclas de los diisocianatos y poliisocianatos.

Además se usan preferiblemente oligo- o poliisocianatos, que pueden producirse a partir de dichos diisocianatos o poliisocianatos o sus mezclas mediante el enlace por medio de estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazinatriona o iminooxadiazinadiona. Son especialmente adecuados los isocianuratos, en particular a partir de IPDI y/o HDI.

Según la invención también pueden utilizarse endurecedores latentes como componente B2). Como endurecedor latente puede utilizarse en principio cualquier compuesto conocidos para este propósito, es decir cualquier compuesto que sea inerte con respecto a resinas epoxi por debajo de la temperatura límite definida de 80°C, pero que reaccione rápidamente con humectación de la resina, en cuanto se supera esta temperatura límite. La temperatura límite de los endurecedores latentes usados es preferiblemente de al menos 85°C, en particular al menos 100°C. Tales compuestos se conocen ampliamente y pueden obtenerse también en el comercio. En principio pueden utilizarse endurecedores latentes seleccionados de dicianodiamida, cianoguanidinas, aminas aromáticas, guanidinas, poliaminas modificadas, N-acilimidazoles, imidazoles, hidrazidas del ácido carboxílico, derivados de triazina, melamina y sus derivados, compuestos de N-cianoacilamida, aciltiopropilfenoles.

Ejemplos de endurecedores latentes adecuados son dicianodiamida, cianoguanidinas, tales como, por ejemplo, los compuestos descritos en los documentos US 4.859.761 o EP-A-306 451, aminas aromáticas, como, por ejemplo, 4,4- o 3,3-diaminodifenilsulfona, o guanidinas, tales como, por ejemplo, 1-o-tolilbiguanida, o poliaminas modificadas, tales como, por ejemplo, Ancamine TM 2014 S (Anchor Chemical UK Limited, Manchester). Endurecedores latentes adecuados son también N-acilimidazoles, como, por ejemplo, 1-(2,4,6-trimetilbenzoil)-2-fenilimidazol o 1-benzoil-2-isopropilimidazol. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.436.892, US 4.587.311 o el documento JP-PS 743.212.

Endurecedores adecuados adicionales son complejos de sales metálicas de imidazoles, tal como se describen, por ejemplo, en el documento US 3.678.007 o US 3.677.978, hidrazidas del ácido carboxílico, tales como, por ejemplo,

hidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido isoftálico o hidrazida del ácido antranílico, derivados de triazina, tales como por ejemplo, 2-fenil-4,6-diamino-s-triazina (benzoguanamina) o 2-lauril-4,6-diamino-s-triazina (lauroguanamina) así como melamina y sus derivados. Los compuestos mencionados en último lugar se describen, por ejemplo, en el documento US 3.030.247.

5 Como endurecedores latentes son adecuados también compuestos de cianoacetilo, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.283.520, por ejemplo, éster neopentilglicolbiscianoacético, N-isobutilamida del ácido cianoacético, bis-cianoacetato de 1,6-hexametileno o bis-cianoacetato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

10 Endurecedores latentes adecuados son también compuestos de N-cianoacilamida tales como, por ejemplo, diamida del ácido N,N-min-dicianoadípico. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.529.821, US 4.550.203 y US 4.618.712.

15 Endurecedores latentes adecuados adicionales son los aciltiopropilfenoles descritos en el documento US 4.694.096 y los derivados de urea dados a conocer en el documento US 3.386.955 tal como, por ejemplo, tolueno-2,4-bis(N,N-dimetilcarbamida).

Endurecedores latentes preferidos son 4,4-diaminodifenilsulfona y dicianodiamida.

20 También pueden utilizarse mezclas de las aminas latentes mencionadas anteriormente como componente B2).

El componente de endurecedor B2) se utiliza en cantidades del 1-35% en peso, preferiblemente del 1-30% en peso, de manera especialmente preferible del 10-20% en peso, con respecto a la cantidad total de B1) y B2).

25 Además están contenidos aceleradores del endurecimiento como componente C) y se añaden como catalizadores para la reacción epoxi-amina. Aceleradores adecuados se describen en: H. Lee y K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, Nueva York, 1967. Ejemplos de aceleradores adecuados son ácidos orgánicos tales como ácido salicílico, ácido dihidroxibenzoico, ácido trihidroxibenzoico, ácido metilsalicílico, ácido 2-hidroxi-3-isopropilbenzoico o ácidos hidroxinaftoicos, ácido láctico y ácido glicólico, aminas terciarias tales como bencildimetilamina (BDMA), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina o aminoetilpiperazina (AEP), hidroxilaminas tales como dimetilaminometilfenol, bis(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (Ancamine K54), uronas tales como 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea (monurón), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea (diurón), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurón), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetil-urea (clorotolurón), tetraalquilguanidina tal como N,N,N',N'-tetrametilguanidina (TMG), imidazol y derivados del mismo  
30 tales como 1H-imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-vinilimidazol, 1-(2-hidroxietil)imidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-cianoetilimidazol y sus sales adecuadas, fenol y derivados del mismo tales como t-butilfenol, nonilfenol, bisfenol-A o bisfenol-F así como sales orgánica o inorgánicas y compuestos complejos tales como bromuro de metiltrifenilfosfonio, nitrato e calcio (Accelerator 3130), o carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, sulfatos, tetrafluoroboratos o nitratos, así como  
35 triflatos, de Mg, Ca, Zn y Sn. Se prefieren especialmente imidazol y los derivados de imidazol.

Según la invención se utiliza el 0,1-10% en peso, preferiblemente el 0,1-5% en peso, de manera especialmente preferible el 0,5-2,0% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes, de al menos un acelerador del endurecimiento.

45 La composición según la invención puede contener dado el caso aditivos D). Por aditivos se entienden sustancias, que por regla general se añaden para variar las propiedades de la composición epoxi en el sentido deseado, por ejemplo, la viscosidad, el comportamiento de humectación, la estabilidad, la velocidad de reacción, la formación de burbujas, la capacidad de almacenamiento o la adherencia, y también adaptar las propiedades de uso al propósito de aplicación. Aditivos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/55772, págs. 15-25, y en "Plastics Additives; R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983". Estos pueden añadirse al componente A) o B).

50 Así pueden añadirse, por ejemplo, agentes fotoprotectores tales como, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente, u otros adyuvantes, tal como se han descrito, por ejemplo, en el documento EP 669 353, en una cantidad total de desde el 0,05 hasta el 5% en peso con respecto a la suma de A), B) y C).

Cargas y pigmentos tales como, por ejemplo, carbonato de calcio o dióxido de titanio o colorantes orgánicos pueden añadirse en una cantidad de hasta el 250% en peso con respecto a la suma de A), B) y C).

60 Para la producción de las composiciones reactivas según la invención pueden añadirse además aditivos tales como agentes de nivelación, por ejemplo, polisiliconas o agentes de adhesión, por ejemplo, a base de acrilato. Adicionalmente pueden estar contenidos además opcionalmente componentes aún adicionales.

65 Como adyuvantes y aditivos pueden utilizarse adicionalmente reguladores, plastificantes, estabilizadores y/o inhibidores.

Además pueden añadirse colorantes, cargas de escala nanométrica, agentes de tenacidad (agentes de mejora de la tenacidad), antiaglomerantes, retardadores de la llama, pigmentos, agentes secantes, adyuvantes de reticulación, dispersión y de nivelación, disolventes, agentes de adhesión, estabilizadores de UV, desespumantes y aditivos reológicos.

5 Además, a las composiciones de resina epoxi se les pueden añadir resinas termoplásticas, para mejorar las propiedades mecánicas en particular con respecto a la tenacidad y la contracción y el encogimiento. En la bibliografía pueden encontrarse ya un gran número de resinas termoplásticas tales como poliésteres, poli(metacrilato de metilo), poliniilbutiral, polivinilacetato, polivinilformal, polivinilpirrolidonas, policarbonatos y poliamidas.

10 Ejemplos adicionales se mencionan en los documentos US7754322, US7968179, US8021752 y US8470923.

El objeto de la invención es también el uso de una composición de resina epoxi que contiene:

15 A) al menos un compuesto epoxi

y

20 B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoniadamina

y

25 B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de

isoforoniadamina,

30 4,4'-diaminodihexilmetano, 2,4'-diaminodihexilmetano 2,2'-diaminodihexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina,

35 endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

40 variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1:1;

C) el 0,1-10% de un acelerador del endurecimiento,

45 sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos,

para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento.

50 El objeto de la invención son también materiales compuestos estables en almacenamiento, esencialmente constituidos por

55 1) al menos un soporte en forma de fibras y

2) una composición de resina epoxi que contiene:

A) al menos un compuesto epoxi

60 y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoniadamina

65 y

B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de

5 isoforonadiamina,  
4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

10 una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,  
endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

15 una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,  
variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1:1;

20 C) el 0,1-10% de al menos un acelerador del endurecimiento,  
sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

25 D) dado el caso aditivos.

El objeto de la invención son también materiales preimpregnados estables en almacenamiento y materiales compuestos SMC (*sheet moulding compound*) estables en almacenamiento, esencialmente constituidos por

30 1) al menos un soporte en forma de fibras

y

35 2) una composición de resina epoxi que contiene:

A) al menos un compuesto epoxi

y

40 B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoadiamina y

45 B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de

isoforonadiamina,

50 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,

55 endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

60 variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 1;

C) el 0,1-10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

65 sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos.

El objeto de la invención son también elementos constructivos compuestos producidos según la invención, constituidos por al menos un soporte en forma de fibras y al menos una composición reticulada:

Elementos constructivos compuestos, constituidos por al menos un soporte en forma de fibras y al menos una composición reticulada a partir de:

A) al menos un compuesto epoxi

y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoadiamina y

B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de

isoforonadiamina,

4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,2'-diaminodiecilohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,

endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 1;

C) el 0,1-10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos.

Soporte en forma de fibras

El material de soporte en forma de fibras usado preferiblemente según la invención de los materiales compuestos está caracterizado porque los soportes en forma de fibras están compuestos en su mayor parte por vidrio, carbono, plásticos tales como poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales, o materiales fibrosos minerales tales como fibras de basalto o fibras cerámicas, individualmente o a partir mezclas, o a partir de varias capas de diferentes tipos de fibras.

Los soportes en forma de fibras se encuentran como estructuras planiformes textiles de tejido no tejido, producto de punto, tejido tricotado o tejido de punto, haces no tejidos tales como tejido, malla o trenzado, como materiales de fibras largas o de fibras cortas, individualmente o a partir de varias capas de diferentes tipos.

En detalle se encuentra la siguiente realización: el soporte en forma de fibras en la presente invención está compuesto por material en forma de fibras (con frecuencia también denominado fibras de refuerzo). En general es adecuado cualquier material, a partir del que estén compuestos las fibras, pero preferiblemente se usa material en forma de fibras a partir de vidrio, carbono, plásticos, tales como, por ejemplo, poliamida (aramida) o poliéster, fibras naturales o materiales fibrosos minerales tales como fibras de basalto o fibras cerámicas (fibras oxídicas a base de óxidos de aluminio y/u óxidos de silicio). También pueden usarse mezclas de tipos de fibras, como, por ejemplo, combinaciones de tejido de fibras de aramida y de vidrio, o carbono y fibras de vidrio. Igualmente son adecuados elementos constructivos compuestos híbridos con materiales preimpregnados a partir de diferentes soportes en forma de fibras.

Las fibras de vidrio son principalmente debido a su precio relativamente reducido los tipos de fibras usados con mayor frecuencia. En principio son adecuados en este caso todos los tipos de fibras de refuerzo a base de vidrio (fibras de vidrio E, vidrio S, vidrio R, vidrio M, vidrio C, vidrio ECR, vidrio D, vidrio AR o de vidrio huecas). Las fibras de carbono se utilizan en general en materiales compuestos de alto rendimiento, en los que también la menor

densidad en relación con la fibra de vidrio con al mismo tiempo una alta resistencia es un factor importante. Las fibras de carbono (también fibras de carbón) son fibras producidas industrialmente a partir de materiales de partida que contienen carbono, que se transforman mediante pirólisis en carbono dispuesto a modo de grafito. Se diferencia entre tipos isotrópicos y anisotrópicos: las fibras isotrópicas presenta solo resistencias reducidas y una importancia técnica reducida, las fibras anisotrópicas muestran altas resistencias y rigideces con al mismo tiempo un alargamiento de rotura reducido. Se denominan fibras naturales en este caso todas las fibras textiles y materiales de trabajo fibrosos, que se obtienen a partir de material vegetal y animal (por ejemplo, fibras de madera, celulosa, algodón, cáñamo, yute, lino, sisal, bambú). Las fibras de aramida presentan, de manera similar a las fibras de carbono, un coeficiente de dilatación térmica negativo, es decir en el caso de calentamiento se vuelven más cortas. Su resistencia específica y su módulo de elasticidad son claramente menores que los de las fibras de carbono. En relación con el coeficiente de dilación positivo de la resina de matriz pueden fabricarse elementos constructivos con una dimensión altamente exacta. Con respecto a los plásticos reforzados con fibras de carbono, la resistencia a la presión de los materiales de trabajo compuestos de fibras de aramida es claramente menor. Los nombres comerciales conocidos para fibras de aramida son Nomex® y Kevlar® de DuPont, o Teijinconex®, Twaron® y Technora® de Teijin. Son especialmente adecuados y preferidos los soportes a partir de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras cerámicas. En el caso del material en forma de fibras se trata de una estructura planiforme textil. Son adecuadas las estructuras planiformes a partir de tejido no tejido, al igual que los denominados productos de punto, tales como tejidos tricotados y tejidos de punto, pero también haces no tejidos tales como tejido, malla o trenzado. Además se diferencian materiales de fibras largas y fibras cortas como soportes. Son igualmente adecuados según la invención mechas e hilos. Todos los materiales mencionados son adecuados en el marco de la invención como soporte en forma de fibras. Una revisión sobre fibras de refuerzo se encuentra en "Composites Technologien", Paolo Ermanni (versión 4), guion para la conferencia ETH Zúrich, agosto de 2007, capítulo 7.

El objeto de la invención es en particular también el uso de los materiales compuestos producidos según la invención en la construcción de submarinos y barcos, en la técnica aeronáutica y aeroespacial, para vehículos de dos ruedas, preferiblemente motocicletas y bicicletas, la construcción, la técnica médica, el deporte, instalaciones de generación de energía, para palas de rotor de instalaciones de energía eólica, preferiblemente en el campo el automóvil, en el campo de recipientes presurizados y en la industria eléctrica y electrónica.

En el procedimiento de dos etapas para la producción de los materiales compuestos según la invención se impregnan en la primera etapa una fibra con una matriz. A continuación se pasa el material compuesto, producto semielaborado de fibra-matriz, a una fase B. Por fase B, el experto en la técnica entiende un estado, en el que los componentes reactivos han reaccionado solo parcialmente entre sí hasta que se ha conseguido una meseta de conversión y de viscosidad. La composición de resina epoxi según la invención presenta una viscosidad inicial especialmente reducida  $<1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $23^\circ\text{C}$  y puede pasarse a temperaturas de entre  $30$  y  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente de entre  $30$  y  $150^\circ\text{C}$  a una fase B, en la que se alcanza una meseta de conversión y de viscosidad, hasta una conversión del 1-90%, preferiblemente del 50-80%, de manera especialmente preferible del 60-80%. La matriz a partir de la composición de resina epoxi y el material compuesto son estables en almacenamiento en este estado y todavía no han reaccionado completamente, son fundibles y pueden fluir. Sin embargo, la viscosidad es claramente mayor que en el estado de partida.

La composición de resina epoxi según la invención es estable en almacenamiento en esta fase B durante varios meses.

Los materiales compuestos estables en almacenamiento según la invención, en particular los materiales preimpregnados según la invención y los materiales compuestos SMC presentan tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente una estabilidad en almacenamiento muy alta a temperatura ambiente. Esta asciende según la composición epoxi reactiva contenida y la catálisis a al menos algunos días a temperatura ambiente, pero por regla general los materiales preimpregnados son estables en almacenamiento durante varias semanas o incluso meses a temperatura ambiente y por debajo. Los materiales preimpregnados así producidos en la mayoría de los casos no son pegajosos y por tanto pueden manejarse y procesarse adicionalmente muy bien. Por tanto, las composiciones reactivas utilizadas según la invención presentan una adherencia y distribución muy buenas en el soporte en forma de fibras.

En una segunda etapa se endurece entonces completamente el material compuesto (producto semielaborado de fibra-matriz) en una prensa para dar el material compuesto acabado, laminado de fibra-matriz, con sollicitación por temperatura y por presión para dar el material compuesto acabado. Las temperaturas de endurecimiento típicas se encuentran entre  $120$  y  $180^\circ\text{C}$ . La composición de resina epoxi según la invención puede endurecerse completamente a temperaturas de entre  $120^\circ\text{C}$  y  $180^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $120$  y  $160^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferible entre  $130^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$  entre 1 y 60 minutos, preferiblemente entre 1 y 20 minutos, de manera especialmente preferible entre 2 y 10 minutos.

El objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:

I. Proporcionar una composición de resina epoxi que contiene

A) al menos un compuesto epoxi

y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% en peso de al menos una diamina y/o poliamina a base de triacetonadiamina y

B2) el 1-35% en peso de al menos una diamina y/o poliamina adicional seleccionada de

isoforonadiamina,

4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,2'-diaminodiecilohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,

endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1:1;

C) del 0,1 al 10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos.

II. Impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,

III. Hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C, preferiblemente de 23-160°C, de manera especialmente preferible de 23-120°C hasta una conversión del 1-90%, preferiblemente del 50-80%, de manera especialmente preferible del 60-80%;

IV. Desenrollar o tender el material compuesto estable en almacenamiento.

Descripción de la producción de materiales compuestos SMC estables en almacenamiento (productos semielaborados de SMC-fibra-matriz)

El objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de materiales compuestos SMC estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:

I. Proporcionar una composición de resina epoxi que contiene

A) al menos un compuesto epoxi

y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

B1) el 65-99% en peso de al menos una diamina y/o poliamina a base de triacetonadiamina

y

B2) el 1-35% en peso de al menos una diamina y/o poliamina adicional seleccionada de

isoforonadiamina,

4,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,4'-diaminodiecilohexilmetano, 2,2'-diaminodiecilohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

5 una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente, variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1:1

10 C) del 0,1 al 10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

15 sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

D) dado el caso aditivos.

II. Impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,

20 III. Hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C hasta una conversión del 1-90%,

IV. Depositar los materiales compuestos SMC reactivos.

25 Para la producción de la composición epoxi utilizada según la invención I. se produce en primer lugar el componente de endurecedor B). Para ello pueden mezclarse los componentes líquidos B1) y B2) y dado el caso C). A continuación deben disolverse los porcentajes dado el caso sólidos en la mezcla. Esto puede respaldarse también mediante calentamiento.

30 A continuación se produce el componente de resina, al mezclar dado el caso varias resinas epoxi líquidas A) entre sí. A continuación deben disolverse los porcentajes dado el caso sólidos en la mezcla. Esto puede respaldarse también mediante calentamiento.

35 Dado el caso se añaden y se dispersan además adyuvantes al componente A) o B). Los dos componentes se almacenan por separado hasta su aplicación. Para la aplicación se mezclan estos dos componentes de manera en sí conocida entre sí. Para ello pueden usarse módulos de mezclado usuales, que el experto en la técnica conoce en general. Para tener una viscosidad de impregnación reducida, que se encuentre a de 50 a 3000 mPa\*s, preferiblemente a de 200 a 1500 mPa\*s, de manera especialmente preferible a de 200 a 1000 mPa\*s, los componentes individuales pueden calentarse previamente antes del mezclado hasta 30-80°C, preferiblemente hasta 40 30-40°C. La mezcla se vierte en dos rasquetas de caja y se distribuye sobre dos láminas de soporte. A continuación se dota una lámina de fibras cortadas. Entonces se coloca la segunda lámina de soporte con el sistema epoxi sobre la primera lámina. La estructuras de capas de epóxido y fibras se mezcla bien con ayuda de cilindros. Tras el mezclado puede producirse dado el caso un espesamiento iniciado térmicamente de la composición, al hacer pasar el producto semielaborado de fibra-matriz, por ejemplo, por una cámara térmica o bajo una lámpara infrarroja. El 45 calor conduce a temperaturas de 50-200°C, preferiblemente de 80-140°C, a una reacción previa, como consecuencia de la cual aumenta la viscosidad. Al abandonar, por ejemplo, la cámara térmica o la lámpara infrarroja, el producto semielaborado de fibra-matriz se enfría. Finalmente se enrolla el producto semielaborado de fibra-matriz (lámina SMC). A este respecto, el producto semielaborado es estable en almacenamiento a -20°C-30°C durante 50 varios meses.

En otra realización, el producto semielaborado de fibra-matriz no se espesa térmicamente tras el mezclado en los cilindros, sino que se corta y se tiende en bandas. Estas bandas se almacenan a temperaturas de 25-100°C, preferiblemente a 25-50°C, de manera especialmente preferible a 25-35°C durante de 10 min a 7 días, preferiblemente de 20 min a 3 días, de manera especialmente preferible de 60 min a 1 día, maduran en ese punto y a continuación son estables en almacenamiento a -20°C-30°C durante varios meses. Tras la reacción previa descrita en una cámara térmica o bajo una lámpara infrarroja o tras un tiempo de maduración, la viscosidad ha aumentado tanto que durante el prensado posterior a, por ejemplo, 150°C la matriz transporta también la fibra, como consecuencia de una viscosidad suficientemente alta. Aplicado a la matriz se necesita por tanto al menos una viscosidad en estado fundido de 3000 mPa\*s a 150°C, que se consigue mediante la reacción previa descrita en una 60 cámara térmica o bajo una lámpara infrarroja o tras un tiempo de maduración.

La producción de los materiales compuestos SMC endurecidos, es decir de elementos constructivos compuestos de fibra, puede realizarse tal como sigue: la lámina SMC espesada, estable en almacenamiento, se cortan en pequeñas tiras y se coloca en la herramienta de prensado. Entonces se cierra la prensa y se prensan las láminas. Las 65 temperaturas de endurecimiento adecuadas se encuentran a entre 120°C y 180°C, preferiblemente entre 120 y 160°C, de manera especialmente preferible entre 140°C y 150°C. Los tiempos de endurecimiento se encuentra a

entre 1-60 min, preferiblemente entre 1-20 min, de manera especialmente preferible entre 2-10 min. La presión de prensado se encuentra a 40-120 bar, preferiblemente a 60-80 bar.

5 La composición I presenta una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 50-220°C, preferiblemente de desde 80 hasta 160°C.

Descripción de la producción de materiales preimpregnados estables en almacenamiento

10 El objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de materiales preimpregnados estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:

I. Proporcionar una composición de resina epoxi que contiene

15 A) al menos un compuesto epoxi

y

B) una composición de endurecedor compuesta por:

20 B1) el 65-99% en peso, de al menos una diamina y/o poliamina a base de triacetoniadamina y

B2) el 1-35% en peso de al menos una diamina y/o poliamina adicional seleccionada de

25 isofofonadamina,

4,4'-diaminodihexilmetano, 2,4'-diaminodihexilmetano 2,2'-diaminodihexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,

30 una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina,

endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o

35 una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,

variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1, preferiblemente desde 1,25 con respecto a 1 hasta 1:1

40 C) del 0,1 al 10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,

sumando las cantidades de A)-C) el 100%,

45 D) dado el caso aditivos.

II. Impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,

50 III. Hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C hasta una conversión del 1-90%,

IV. Depositar el material preimpregnado reactivo.

55 Para la producción de la composición epoxi utilizada según la invención se produce en primer lugar el componente de endurecedor B). Para ello pueden mezclarse los componentes líquidos B1) y B2) y dado el caso C). A continuación deben disolverse los porcentajes dado el caso sólidos en la mezcla. Esto puede respaldarse también mediante calentamiento.

60 A continuación se produce el componente de resina, al mezclar dado el caso varias resinas epoxi líquidas A) entre sí. A continuación deben disolverse los porcentajes dado el caso sólidos en la mezcla. Esto puede respaldarse también mediante calentamiento.

Se añaden y se dispersan además adyuvantes al componente A) o B).

65 Los dos componentes se almacenan por separado hasta su aplicación. Para la aplicación se mezclan estos dos componentes de manera en sí conocida entre sí. Para ello pueden usarse módulos de mezclado usuales, que el experto en la técnica conoce en general. Para tener una viscosidad de impregnación reducida, que se encuentre a

de 50 a 3000 mPa\*s, preferiblemente a de 200 a 1500 mPa\*s, de manera especialmente preferible a de 200 a 1000 mPa\*s, los componentes individuales pueden calentarse previamente antes del mezclado hasta 30-80°C, preferiblemente hasta 30-40°C. Además, a la mezcla se le puede añadir dado el caso disolvente.

5 La producción de los materiales preimpregnados tiene lugar en una instalación de impregnación de fibras prevista para ello. Para la producción se vierte la mezcla en una cubeta de resina dentro de la instalación de impregnación. El material fibroso se guía a través de la cubeta de resina, se impregna con la mezcla y pasa a continuación por dos cilindros de apriete. En los cilindros de apriete se elimina mediante apriete el material de resina en exceso. Así se regula el porcentaje en volumen de fibra de los productos semielaborados. A continuación se guía el material de resina, por ejemplo, a través de un horno calentado, de modo que por un lado se elimine el disolvente dado el caso presente y por otro lado tenga lugar una reacción previa. El calor del horno conduce a temperaturas de 50-200°C, preferiblemente de 80-160°C a una reacción previa y dado el caso al escape del disolvente fuera del producto semielaborado de fibra-matriz, a consecuencia de lo cual aumenta la viscosidad. Al abandonar, por ejemplo, el horno, el producto semielaborado de fibra-matriz se enfría. Finalmente se enrolla el producto semielaborado de fibra-matriz. A este respecto, el producto semielaborado es estable en almacenamiento a -20°C-30°C durante varios meses.

20 En otra realización, la composición no contiene ningún disolvente y tras el cilindro de apriete se cubre con una lámina y se corta y se deposita en bandas. Estas bandas se almacenan a temperaturas de 25-100°C, preferiblemente a 25-50°C, de manera especialmente preferible a 25-35°C durante de 10 min a 7 días, preferiblemente de 20 min a 3 días, de manera especialmente preferible de 60 min a 1 día y son a continuación estables en almacenamiento a -20°C-30°C durante varios meses.

25 La producción de materiales compuestos endurecidos, es decir de elementos constructivos compuestos de fibra, puede realizarse tal como sigue: el material preimpregnado espesado, estable en almacenamiento, se corta de manera adecuada para la forma de la prensa y se coloca en la herramienta de prensado. Entonces se cierra la prensa y se prensan los materiales preimpregnados. Las temperaturas de endurecimiento adecuadas se encuentran entre 120°C y 200°C, preferiblemente entre 120 y 180°C, de manera especialmente preferible entre 140°C y 160°C. Los tiempos de endurecimiento se encuentran entre 1-60 min, preferiblemente entre 1-20 min, de manera especialmente preferible entre 2-10 min. La presión de prensado se encuentra a 1-120 bar, preferiblemente a 10-80 bar.

35 La composición I presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 50-220°C, en particular de desde 80 hasta 160°C.

### Ejemplos

Las sustancias de uso utilizadas en los siguientes ejemplos se explican en la tabla 1.

40 Tabla 1: Sustancias de uso

Nombre comercial	Proveedor	Denominación química	Abreviatura
Triacetoniadamina	Evonik Industries	2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina	TAD
VESTAMIN® IPD	Evonik Industries	3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina	IPD
Cardura E10P	Möller Chemie	éster oxiranilmetílico del ácido neodecanoico	-
Epikote® 828	Hexion	resina epoxi de bisfenol A y epiclorhidrina	-
Araldite® XB 9721	Huntsman	4,4'-metilen-bis[N,N-bis(2,3-epoxipropil)anilina]	-
2-Etil-4-metilimidazol	Sigma Aldrich	2-etil-4-metilimidazol	2,4-EMI
PAT 657 BW	E. und P. Würtz	mezcla: agente lubricante y antiaglomerante	-
Millicarb® OG	OMYA	carbonato de calcio (carga)	Millicarb
Dimetilformamida	Carl Roth GmbH & Co KG	dimetilformamida	DMF
Acetato de isopropilo	Thermo Fischer (Kandel) GmbH	acetato de isopropilo	-

### Ejemplo 1:

45 En un matraz de vidrio se colocaron previamente 600 g de TAD (grupos amina primarios: 3,8 mol) y se añadieron gota a gota 184,2 g de Cardura E10P (0,76 mol de grupos epoxi) a 30°C en 30 min. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante la noche. El índice de amina se encontraba a 541 mg KOH/g.

50

## Ejemplo 2:

Para la producción del componente de resina A) se calentaron previamente 3,3 kg de Araldite XB 9721 (29,5 mol de grupos epoxi) hasta 60°C y entonces se mezclaron con 1,3 kg de Epikote 828 (6,9 mol de grupos epoxi).

Para la producción del componente de endurecedor B) se disolvieron 34,6 g de 2,4-EMI en 1,92 kg de TAD (12,3 mol de grupos amina primarios) a 40°C. A continuación se añadieron 0,59 kg del aducto de TAD (2,3 mol de grupos amina primarios) del ejemplo 1 y 70 g de PAT 657 BW. El endurecedor se mezcló de nuevo a temperatura ambiente.

## Ejemplo 3:

Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828 (29,3 mol de grupos epoxi).

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,34 kg de TAD (8,6 mol de grupos amina primarios) con 0,15 kg de IPD (1,8 mol de grupos amina primarios) a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 34,3 g de 2,4-EMI y se disolvieron a 40°C. A continuación se añadieron 70 g de PAT 657 BW y se mezcló de nuevo a temperatura ambiente.

## Ejemplo 4:

Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828.

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,34 kg de TAD con 0,15 kg de IPD a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 68,6 g de 2,4-EMI y se disolvieron a 40°C. A continuación se añadieron 70 g de PAT 657 BW y se mezcló de nuevo a temperatura ambiente.

## Ejemplo 5:

Para la producción del componente de resina se mezclaron 5,5 kg de Epikote 828 con 1,75 kg de acetato de isopropilo.

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,35 kg de TAD con 0,15 kg de IPD a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 14 g de 2,4-EMI y se disolvieron a 40°C con agitación.

## Ejemplo 6:

Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828.

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,35 kg de TAD con 0,15 kg de IPD a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 14 g de 2,4-EMI y se disolvieron a 40°C con agitación.

## Ejemplo 14:

Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828 (29,3 mol de grupos epoxi).

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,16 kg de TAD (7,4 mol de grupos amina primarios) con 0,29 kg de IPD (3,4 mol de grupos amina primarios) a temperatura ambiente. Entonces se añadieron 69,7 g de 2,4-EMI y se disolvieron a 40°C. A continuación se añadieron 70 g de PAT 657 BW y se mezcló de nuevo a temperatura ambiente.

## Producción de materiales compuestos SMC y laminados SMC estables en almacenamiento

### Ejemplo 7:

El componente de resina del ejemplo 2 se calentó hasta 40°C y se mezcló con el componente de endurecedor del ejemplo 2 con ayuda de un disolvente. La mezcla se vertió en dos rasquetas de caja y se distribuyó sobre dos láminas de soporte. A continuación se dotó una lámina de fibras de carbono cortadas. Entonces se colocó la segunda lámina de soporte con el sistema epoxi sobre la primera lámina. La estructura de capas de epóxido y fibras se mezcló bien con ayuda de cilindros. A continuación se cortaron las láminas de SMC en bandas y se depositaron. El porcentaje en masa de fibras de carbono se encontraba al 60%.

Las bandas de SMC se almacenaron a aproximadamente 25°C durante 3 días. Entonces se cortaron las láminas en pequeñas tiras de 10 cm x 20 cm. Se empaquetaron 4 de estas tiras unas sobre otras y se colocaron en una herramienta de prensa de placas. La prensa se atemperó a 150°C. Se cerró la prensa y se prensaron las láminas

para dar un laminado. Tras 10 min pudieron extraerse las láminas y caracterizarse. La presión de prensado se encontraba a 80 bar.

**Ejemplo 8:**

5 El componente de resina del ejemplo 2 se calentó hasta 40°C y se mezcló en primer lugar con Millicarb con ayuda de un disolvente. A este respecto, la cantidad de Millicarb se seleccionó de tal manera que la matriz y la carga se encontraban en una relación de 1:1. Entonces se mezcló la mezcla de resina y carga con el componente de endurecedor del ejemplo 2 con el disolvente. La mezcla se vertió en dos rasquetas de caja y se distribuyó sobre dos  
10 láminas de soporte. A continuación se dotó una lámina de fibras de vidrio cortadas. Entonces se colocó la segunda lámina de soporte con el sistema epoxi sobre la primera lámina. La estructura de capas de epóxido y fibras se mezcló bien con ayuda de cilindros. A continuación se cortaron las láminas de SMC en bandas y se depositaron. El porcentaje en masa de fibras de vidrio se encontraba al 30%.

15 El almacenamiento y el prensado de las bandas de SMC tuvieron lugar tal como se describe en el ejemplo 7.

**Ejemplo 9:**

20 La producción de láminas de SMC y laminados prensados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 7 con la composición del ejemplo 3 como matriz. Se utilizó fibra de carbono.

**Ejemplo 10:**

25 La producción de láminas de SMC y laminados prensados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 8 con la composición del ejemplo 3 como matriz. Se utilizó fibra de vidrio.

**Ejemplo 11:**

30 El componente de resina del ejemplo 4 se calentó hasta 30°C y se mezcló con el componente de endurecedor del ejemplo 4 con ayuda de un disolvente. La mezcla se vertió en dos rasquetas de caja y se distribuyó sobre dos láminas de soporte. A continuación se dotó una lámina de fibras de carbono cortadas. Entonces se colocó la segunda lámina de soporte con el sistema epoxi sobre la primera lámina. La estructura de capas de epóxido y fibras se mezcló bien con ayuda de cilindros. A continuación se cortaron las láminas de SMC en bandas y se depositaron. El porcentaje en masa de fibras de carbono se encontraba al 60%.

35 Las bandas de SMC se almacenaron a aproximadamente 25°C durante 3 días. Entonces se cortaron las láminas en pequeñas tiras de 10 cm x 20 cm. Se empaquetaron 4 de estas tiras unas sobre otras y se colocaron en una herramienta de prensa de placas. La prensa se atemperó a 150°C. Se cerró la prensa y se prensaron las láminas para dar un laminado. Tras 5 min pudieron extraerse las láminas y caracterizarse. La presión de prensado se  
40 encontraba a 80 bar.

**Producción de materiales preimpregnados y laminados de materiales preimpregnados estables en almacenamiento**

45 **Ejemplo 12:**

Los componentes de resina y de endurecedor del ejemplo 5 se mezclaron con ayuda de un mezclador SpeedMixer a temperatura ambiente. Entonces se vertió la mezcla en la cubeta de resina de una instalación de impregnación (Basecoater de la empresa Coatema). Se guio una malla de carbono biaxial (Toray T700, +/-45 Biax, peso por  
50 unidad de superficie: 308 g/m<sup>2</sup>) a través de la cubeta de resina, se impregnó con la mezcla y pasó a continuación por dos cilindros de apriete. En los cilindros de apriete se eliminó por apriete el material de resina en exceso. A continuación se guio el producto semielaborado durante 20 min a través de un horno. El soplador en el horno estaba ajustado a 100°C. Allí se eliminó el disolvente y se realizó la reacción previa. Al abandonar el horno el producto semielaborado de fibra-matriz se enfrió rápidamente y estaba seco. Finalmente se enrolló el producto semielaborado  
55 de fibra-matriz. El peso por unidad de superficie del producto semielaborado se encontraba a 610 g/m<sup>2</sup>.

Para la producción de laminados de materiales preimpregnados se cortaron los materiales preimpregnados de manera adecuada para la forma de la prensa y se colocan en la herramienta de prensado. La prensa estaba calentada a 140°C. Se cerró la prensa y se endureció el material preimpregnado. La prensa pudo abrirse de nuevo tras 60 min y extraerse el laminado endurecido. La presión de prensado se encontraba a 15 bar.

**Ejemplo 13:**

65 La producción de materiales preimpregnados y laminados de materiales preimpregnados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 12 con la composición del ejemplo 6 como matriz. Se utilizó una fibra de carbono biaxial.

**Ejemplos comparativos (no según la invención)**

**Ejemplo comparativo 1**

5 Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828.

Para la producción del componente de endurecedor se mezclaron 1,52 kg de TAD con 70 g de PAT 657 BW a temperatura ambiente.

10 **Ejemplo comparativo 2**

Como componente de resina se utilizaron 5,5 kg de Epikote 828.

15 Para la producción del componente de endurecedor se calentaron 1,52 kg de TAD hasta 40°C y se disolvieron 35 g de 2,4-EMI con agitación. A continuación se añadieron a la mezcla 70 g de PAT 657 BW a temperatura ambiente.

**Ejemplo comparativo 3**

20 Como componente de resina se utilizaron 7 kg de Epikote 828.

El endurecedor estaba compuesto por 0,455 kg de dicianodiamida y 0,065 kg de 2,4-EMI.

**Ejemplo comparativo 4**

25 Como componente de resina se utilizaron 7 kg de Epikote 828.

El endurecedor estaba compuesto por 0,43 kg de dicianodiamida, 0,043 kg de IPD y 0,06 kg de 2,4-EMI.

**Ejemplo comparativo 5**

30 Como componente de resina se utilizaron 7 kg de Epikote 828.

El endurecedor estaba compuesto por 0,455 kg de dicianodiamida y 1,49 g de 2,4-EMI. Los componentes sólidos se disolvieron en 5 kg de dimetilformamida a 40°C.

35 **Producción láminas de SMC y materiales preimpregnados a partir de los ejemplos comparativos 1-5**

**Ejemplo comparativo 6:**

40 La producción de láminas de SMC y laminados prensados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 8 con la composición del ejemplo comparativo 1 como matriz.

**Ejemplo comparativo 7:**

45 La producción de láminas de SMC y laminados prensados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 8 con la composición del ejemplo comparativo 2 como matriz.

**Ejemplo comparativo 8:**

50 La producción de materiales preimpregnados y laminados de materiales preimpregnados tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 12 con la composición del ejemplo comparativo 1 como matriz. Se utilizó una fibra de carbono biaxial.

**Ejemplo comparativo 9:**

55 Los componentes de resina y de endurecedor del ejemplo comparativo 5 se mezclaron con un mezclaron SpeedMixer a temperatura ambiente. Entonces se vertió la mezcla en la cubeta de resina de una instalación de impregnación (Basecoater de la empresa Coatema). Se guio una malla de carbono biaxial (Toray T700, +/-45 Biax, peso por unidad de superficie: 308 g/m<sup>2</sup>) a través de la cubeta de resina, se impregnó con la mezcla y se pasó a continuación por dos cilindros de apriete. En los cilindros de apriete se eliminó por apriete el material de resina en exceso.

60 A continuación se guio el producto semielaborado durante 20 min a través de un horno. El soplador en el horno estaba ajustado a 130°C. Allí se eliminó el disolvente y se realizó la reacción previa. Al abandonar el horno el producto semielaborado de fibra-matriz se enfrió rápidamente y estaba seco. Finalmente se enrolló el producto

semielaborado de fibra-matriz. El peso por unidad de superficie del producto semielaborado se encontraba a 580 g/m<sup>2</sup>.

5 Para la producción de laminados de materiales preimpregnados se cortaron los materiales preimpregnados de manera adecuada para la forma de la prensa y se colocó en la herramienta de prensado. La prensa estaba calentada a 140°C. Se cerró la prensa y se endureció el material preimpregnado. La prensa pudo abrirse de nuevo tras 60 min y extraerse el laminado endurecido. La presión de prensado se encontraba a 15 bar.

**Métodos de medición**

10 Para la caracterización de los sistemas epoxi, las láminas de SMC, los materiales preimpregnados y los materiales compuestos producidos a partir de láminas de SMC y materiales preimpregnados se utilizaron los siguientes aparatos y métodos:

15 Reómetro MCR 301 de Anton-Paar Parameter (manejo descrito en la norma DIN 53019).

Primer método para la matriz de SMC: placa-placa, isotérmico, amplitud gamma = 2%, frecuencia f = 1 Hz, duración del punto de medición: 5 s. Determinación del tiempo de gelificación (cuando el módulo de memoria = módulo de pérdida) y de la viscosidad inicial (menor viscosidad medida) a temperaturas ≥100°C.

20 Segundo método para materiales preimpregnados: placa-placa, rampa de temperatura de 80-180°C, 5 K/min, amplitud gamma = 2%, frecuencia f = 1 Hz, duración del punto de medición 5 s. Determinación del tiempo de gelificación (cuando el módulo de memoria = módulo de pérdida).

25 Viscosímetro de rotación Brookfield RC30 de Rheotec (manejo descrito en la norma DIN 53019) de cilindros concéntricos, isotérmico, duración del punto de medición 10 s.

Determinación de la viscosidad inicial (menor viscosidad medida) a temperaturas <100°C

30 DSC Mettler (manejo descrito en la norma DIN 11357)

Temperatura de -30 a +250°C, tasa de calentamiento 10 K/ min

35 Determinación de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), método de media onda, punto central norma DIN 51007 y de la entalpía de reacción (corriente de calor exotérmica)

Determinación del rendimiento:

$$\left(1 - \left(\frac{\text{corriente de calor exotérmica tras el endurecimiento}}{\text{corriente de calor exotérmica antes del endurecimiento}}\right)\right) * 100\%$$

40 Ensayos de tracción según la norma DIN EN ISO 527

Ensayos de flexión según la norma DIN EN ISO 14125

45 Ensayos de flexión de barra corta para la determinación de la resistencia al cizallamiento interlaminar aparente (ILSS) según la norma DIN EN ISO 14130

**Resultados**

50 Resultados para el ejemplo 2-4, 7-11 (láminas de SMC) y ejemplos comparativos 1-4

Las formulaciones del ejemplo 2-4 y las formulaciones de los ejemplos comparativos 1 a 4 se mezclaron y se caracterizaron por medio de DSC y reómetro, para determinar las propiedades de partida y la estabilidad en almacenamiento. Como propiedad de partida se expuso en la tabla 2 la viscosidad de mezcla inicial a 30°C.

55 Tabla 2: Viscosidades de mezcla de las mezclas de resina/endurecedor del ejemplo 2-4, 14 y el ejemplo comparativo 1-4 a 30°C

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 14	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 2	Ej. comparativo 3	Ej. comparativo 4
Viscosidad a 30°C [mPa*s]	380	840	850	930	700	710	7030	8320

## ES 2 750 595 T3

Los ejemplos 2-4 y 14 muestran a 30°C una viscosidad por debajo de 1000 mPa\*s. El ejemplo comparativo 1 y 2 muestran igualmente una viscosidad por debajo de 1000 mPa\*s. El ejemplo comparativo 3 y 4 muestran una viscosidad inicial por encima de 1000 mPa\*s y por tanto son menos adecuados con respecto a la impregnación de fibras.

5 La estabilidad en almacenamiento se comprobó almacenando las mezclas durante varias semanas a temperatura ambiente y examinándose a intervalos regulares por medio de un reómetro a 150°C en cuanto a la viscosidad y por medio de DSC en cuanto a la Tg. Los resultados se exponen en la tabla 3 y la tabla 4.

10 Tabla 3: Viscosidades de mezclas del ejemplo 2-4, 14 y el ejemplo comparativo 1-4 a 150°C (almacenamiento a 23°C)

Viscosidad a 150°C [mPa*s]	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 14	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Tras 0 d (tras la producción)	<10	20	137	16	20	13	23	31
Tras 1 d	176	1166	1036	580	230	341	34	26
Tras 7 d	4865	4847	5930	3340	1650	2373	71	3470
Tras 14 d	5701	5664	7431	6480	2387	3640	26.117.000	38.370.000
Tras 21 d	5861	5845	7643	7370	2626	-	-	-
Tras 28 d	6020	6105	7952	7640	3151	-	-	-

15 Como puede reconocerse en la tabla 3, los ejemplos 2-4 y 14 muestran directamente tras la producción todavía una viscosidad muy reducida en estado fundido a 150°C, pero que ya aumenta claramente tras un día (d). Tras 7 días la viscosidad en estado fundido para los ejemplos 2-4 y 14 se encuentra por encima de 3000 mPa\*s. Por el contrario, los ejemplos comparativos 1, 2 y 3 tienen tras 7 días todavía una viscosidad en estado fundido por debajo de 3000 mPa\*s. Así, la viscosidad en estado fundido es demasiado baja, de modo que la matriz fluiría demasiado intensamente durante el prensado posterior. Tras 14 días la viscosidad en estado fundido del ejemplo comparativo 3 y 4 está por encima de 10.000.000 mPa\*s y es así demasiado alta. Además no puede reconocerse que se alcance una meseta de viscosidad para los ejemplos 3 y 4, de modo que las formulaciones no pueden considerarse estables en almacenamiento. Por el contrario, los ejemplos 2-4 y 14 alcanzan como máximo tras 14 días una meseta de viscosidad.

20 Tabla 4: Exámenes de DSC de mezclas del ejemplo 2-4,14 y el ejemplo comparativo 1-4 tras almacenamiento a 23°C

Tg, [°C] (DSC, 1 <sup>er</sup> calentamiento)	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 14	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Tras 0 d (tras la producción)	-18	-13	-14	-18	-20	-18	-19	-17
Tras 1 d	15	31	30	25	28	31	-15	-14
Tras 7 d	47	49	50	49	46	48	-7	0
Tras 14 d	51	54	52	54	50	54	18	27
Tras 21 d	53	56	55	54	52	-	-	-
Tras 28 d	55	59	60	58	54	-	-	-

25 Los exámenes de DSC en la tabla 4 muestran para los ejemplos 2-4 y 14, que la Tg aumenta en primer lugar y entonces tras aproximadamente 7 días (d) se estabiliza a entre 50 y 60°C. Se observa el mismo comportamiento para los ejemplos comparativos 1 y 2. Por el contrario, para el ejemplo comparativo 3 y 4 no puede observarse ninguna estabilización a un determinado nivel de Tg. Así tampoco puede observarse en la DSC ninguna estabilidad en almacenamiento para el ejemplo comparativo 3 y 4.

30 Las láminas de SMC según el ejemplo 7-11 mostraron debido a la baja viscosidad de partida una humectación de fibras muy buena. Se prensaron tras un tiempo de almacenamiento de 3 días. De los laminados creados se determinaron las propiedades mecánicas, que se exponen en la tabla 5.

35 Tabla 5: Propiedades mecánicas de elementos constructivos SMC según el ejemplo 7-11

	Unidad	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Tamaño de la placa de prueba	mm	250 x 120				
Resistencia a la flexión	MPa	530	393	664	463	636
Módulo de flexión	GPa	33	14	30	13	32
Resistencia a la tracción	MPa	188	148	265	212	237
Módulo de tracción	GPa	33	17	42	22	43
Alargamiento de rotura	%	0,6	1,6	0,7	1,6	0,6

Las láminas de SMC según el ejemplo comparativo 6 y 7 se prensaron tras un tiempo de almacenamiento de 3 días a 150°C. Debido a la baja viscosidad en estado fundido no pudo producirse ningún laminado ni determinarse ninguna propiedad mecánica.

5 Resultados con respecto al ejemplo 5-6, 12-13 (materiales preimpregnados) y los ejemplos comparativos 1 y 4

Con respecto a los ejemplos según la invención 5 y 6 y con respecto a los +ejemplos comparativos 1 y 5 se midieron en primer lugar las viscosidades iniciales. Se exponen en la tabla 6.

10 Tabla 6: Viscosidad de partida del ejemplo 5 y 6 y del ejemplo comparativo 1 y 5

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 5
Porcentaje de disolvente	20%	0%	0%	40%
Viscosidad a 23°C [mPa*s]	32	1343	1263	180
Viscosidad a 40°C [mPa*s]	-	281	-	-

15 El ejemplo 5 tiene con un porcentaje de disolvente del 20% una viscosidad muy reducida a 23°C y por consiguiente es adecuado para la impregnación de fibras. El ejemplo 6 sin disolvente tiene una viscosidad correspondientemente mayor. Mediante el aumento de la temperatura de impregnación desde temperatura ambiente hasta 40°C, la viscosidad disminuye hasta 281 mPa\*s, lo que es igualmente suficiente para una buena impregnación de fibras. Lo mismo es aplicable para el ejemplo comparativo 1 a base TAD. El ejemplo comparativo 5 a base de DiCy presenta solo una viscosidad reducida cuando el porcentaje de disolvente es muy alto (40%). Como disolvente se seleccionó DMF. Alternativamente para DiCy también pueden usarse disolventes menos peligrosos para la salud, tal como acetona. Sin embargo en este caso se necesita más disolvente (solubilidad de DiCy: 27,2 g en 100 g de DMF, 0,8 g en 100 g de acetona; fuente: ficha técnica de la dicianodiamida, Alz Chem).

20 Para la determinación de la entalpía residual de la matriz de material preimpregnado se disolvió de los materiales preimpregnados material de matriz de las fibras y entonces se analizó.

25 Tabla 7: Entalpía residual tras la producción de material preimpregnado

	Ej. 12	Ej. comparativo 9
Exotermia residual tras la producción de material preimpregnado	95 J/g	184 J/g
Exotermia de la matriz antes de la producción de material preimpregnado	418 J/g	454 J/g
Rendimiento	77%	59%

30 La tabla 7 muestra la entalpía de reacción de la matriz según la invención en comparación con una matriz a base de DiCy. La entalpía total antes de la reacción está aproximadamente al mismo nivel. Como material preimpregnado, la composición según la invención del ejemplo 12 muestra sin embargo solo la mitad de exotermia que un material preimpregnado de DiCy en el ejemplo comparativo 9, lo conduce a más seguridad de proceso durante la producción de laminados, dado que se libera menos calor.

35 Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento de los materiales preimpregnados se disolvió material de matriz de las fibras y entonces se analizó.

Tabla 8: Estabilidad en almacenamiento de materiales preimpregnados

	Ej. 12	Ej. 13	Ej. comparativo 8	Ej. comp. 9
Tras 1 d				
Tiempo de gelificación	10 min, 56 s	6 min, 12 s	13 min, 36 s	11 min, 38 s
Temperatura en el tiempo de gelificación	135°C	110°C	147°C	
Tras 7 d				
Tiempo de gelificación	10 min, 48 s	6 min, 6 s	13 min, 12 s	10 min, 34 s
Temperatura en el tiempo de gelificación	133°C	109,6	146°C	133°C
Tras 21 d				
Tiempo de gelificación	10 min, 36 s	5 min, 6 s	13 min, 5 s	8 min, 23 s
Temperatura en el tiempo de gelificación	132°C	106°C	144°C	122°C

40 Como puede reconocerse en la tabla 8, los valores para el tiempo de gelificación varían a lo largo del tiempo de almacenamiento de 21 días solo ligeramente para los ejemplos 12 y 13 y para el ejemplo comparativo 8. Por el contrario, para el ejemplo comparativo 9 los tiempos de gelificación a lo lago de 21 días varían sustancialmente de manera más intensa, lo que permite deducir una estabilidad en almacenamiento reducida.

En la tabla 9 se determinaron las viscosidades de procesamiento de las matrices de material preimpregnado a 140°C. Para ello se disolvió material de matriz de las fibras y entonces se analizó.

5 Tabla 9: Viscosidad de procesamiento a 140°C tras 1 d

	Ej. 12	Ej. 13	Ej. comparativo 8
Viscosidad inicial a 140°C	3210	3640	1940

10 Como se expone en la tabla 9, la viscosidad de procesamiento para los ejemplos 12 y 13 a 140°C se encuentra por encima de 3000 mPa\*s. Por tanto, los materiales preimpregnados podían prensarse bien sin que fluyese demasiada resina fuera del molde. Los parámetros mecánicos con respecto a los ejemplos 12 y 13 pueden encontrarse en la tabla 10. Por el contrario, el ejemplo comparativo 8 tiene una viscosidad sustancialmente menor. Esto condujo durante el prensado a un flujo de resina intenso.

Tabla 10: Propiedades mecánicas de laminados a base del ejemplo 12 y 13

	Ej. 12	Ej. 13
Resistencia a la tracción [MPa]	856	878
Módulo de tracción [GPa]	55,8	56,2
Alargamiento de rotura [%]	1,7	1,5
Resistencia a la flexión [MPa]	813	827
Módulo de flexión [GPa]	49,4	49,7
ILSS	62	66

15

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Composición de resina epoxi que contiene:
- 5 A) al menos un compuesto epoxi
- y
- 10 B) una composición de endurecedor compuesta por:
- B1) el 65-99% de al menos una poliamina a base de triacetoniadamina
- y
- 15 B2) el 1-35% de al menos un compuesto con al menos un grupo funcional reactivo frente a grupos epoxi del componente A) seleccionado de
- isoforonadamina,
- 20 4,4'-diaminodihexilmetano, 2,4'-diaminodihexilmetano 2,2'-diaminodihexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,
- una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina,
- 25 endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y di- y/o poliaminas B2) o una combinación de las di- y/o poliaminas B2) mencionadas anteriormente,
- variando la relación estequiométrica de los grupos epoxi de A) y del número de átomos de hidrógeno activos de los grupos funcionales de B) desde 1 con respecto a 2 hasta 2 con respecto a 1,
- 30 C) el 0,1-10% en peso de al menos un acelerador del endurecimiento,
- sumando las cantidades de A)-C) el 100%,
- 35 D) dado el caso aditivos.
- 2.- Composición de resina epoxi según la reivindicación 1, caracterizada porque están contenidos compuestos epoxi A) seleccionados de compuestos epoxi saturados, insaturados, alifáticos, ciclo alifáticos, aromáticos o heterocíclicos y estos pueden presentar también grupos hidroxilo.
- 40 3.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque están contenidos compuestos epoxi A) seleccionados de glicidil éteres, ésteres glicídicos, epóxidos alifáticos, diglicidil éteres a base de bisfenol A y/o bisfenol F, metacrilatos de glicidilo.
- 45 4.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque están contenidas poliaminas a base de triacetoniadamina B1) seleccionadas de 2,2,6,6-tetrametil-4-amino-piperidina, hexametileno-bis-(4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), N-butil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N,N-dimetilaminopropil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-propil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-isopropil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-hidroxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-metoxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-metoxietil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N',N'-dimetilaminoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-morfolinoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-piperazinoetil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-morfolino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 50 5.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los compuestos B2) presentan al menos 2 grupos funcionales reactivos seleccionados de los siguientes grupos reactivos: grupos OH, NH<sub>2</sub>, NH, SH, NCO.
- 55 6.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque están contenidas di- y/o poliaminas B2) seleccionadas de di- y/o poliaminas primarias y/o secundarias.
- 60 7.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como componente B2) se utiliza
- 65 a) isoforonadamina,

- b) y/o una combinación de isoforonadiamina y de una mezcla de los isómeros de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, y/o 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano, solos o en mezclas de los isómeros,
- 5 c) y/o endurecedores de aductos a base de los productos de reacción de compuestos epoxi y las aminas B2) mencionadas anteriormente o combinación de aminas B2) mencionadas anteriormente.
- 8.- Composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como aceleradores del endurecimiento C) están contenidos imidazol y/o derivados de imidazol.
- 10 9.- Uso de una composición de resina epoxi según al menos una de las reivindicaciones anteriores para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento.
- 15 10.- Materiales compuestos estables en almacenamiento, esencialmente constituidos a partir de
- 1) al menos un soporte en forma de fibras
- y
- 20 2) una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 1-8
- 11.- Procedimiento para la producción de materiales compuestos estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:
- 25 I. proporcionar una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 1-8,
- II. impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,
- 30 III. hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C hasta una conversión del 1-90%,
- IV. desenrollar o tender el material compuesto estable en almacenamiento.
- 12.- Materiales preimpregnados estables en almacenamiento o materiales compuestos SMC estables en almacenamiento (*sheet moulding compound*), esencialmente constituidos a partir de
- 35 1) al menos un soporte en forma de fibras
- y
- 40 2) una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 1-8.
- 13.- Procedimiento para la producción de materiales compuestos SMC estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:
- 45 I. proporcionar una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 1-8
- II. impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,
- 50 III. hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C hasta una conversión del 1-90%,
- IV. depositar los materiales compuestos SMC reactivos.
- 55 14.- Procedimiento para la producción de materiales preimpregnados estables en almacenamiento mediante las etapas de procedimiento:
- I. proporcionar una composición de resina epoxi según una de las reivindicaciones 1-8
- 60 II. impregnar un soporte en forma de fibras con la composición de I,
- III. hacer reaccionar la composición de resina epoxi de I a temperaturas de 23-200°C hasta una conversión del 1-90%,
- 65 IV. depositar el material preimpregnado reactivo.
- 15.- Elementos constructivos compuestos, constituidos por al menos un soporte en forma de fibras y al menos una composición de resina epoxi reticulada según una de las reivindicaciones 1-8.