

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 830**

51 Int. Cl.:

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C08G 59/56** (2006.01)

**B32B 27/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11005046 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 2433985**

54 Título: **Sistemas epoxídicos mejorados para materiales compuestos**

30 Prioridad:

**24.06.2010 US 358313 P**

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

**24.11.2020**

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)  
Avenue Jean Monnet 1  
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**CORLEY, LARRY, STEVEN;  
FARRIS, ROBERT, DALE y  
ASH, CARITON, E.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 795 830 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

Sistemas epoxídicos mejorados para materiales compuestos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones de curado para sistemas de resinas epoxídicas y a resinas epoxídicas preparadas utilizando la composición de curado. La presente invención también se refiere a métodos de preparación de sistemas de resinas epoxídicas y a artículos elaborados a partir de los mismos. Los sistemas de resinas epoxídicas de la invención incluyen un agente de curado que contiene al menos una amina terciaria.

**Antecedentes de la invención**

10 Los sistemas de resinas epoxídicas se usan en la fabricación de diversos artículos, incluyendo materiales compuestos; el documento EP 0034309 da a conocer resinas de colada para la producción de cabezales de grabación en mosaico de tinta. Las resinas de colada incluyen una diamina cicloalifática como componente endurecedor o de manera catalítica con una resinas epoxídicas curables de amina terciaria basadas en bisfenol A; se usan amina terciaria adecuada como amina terciaria aromática. El documento US 3801348 da a conocer una resina epoxídica espesa endurecible por calor una mezcla de (1) una resina epoxídica líquida, (2) diciandiamida y (3) un acelerador de amina terciaria, en presencia de una monoamina o diamina. La monoamina o diamina se usa para espesar las mezclas de dicianamida/resina, da a conocer que la amina terciaria no es crítica para la invención. El documento WO 02/42349 da a conocer endurecedores para resinas epoxídicas. Estos endurecedores incluyen endurecedores de clase I que contienen una mezcla de polioles, poliaminas y aminas terciarias y endurecedores de clase II que tienen los mismos polioles mezclados con una o más aminas terciarias. Los endurecedores de clase III contienen los mismos polioles combinados con imadazol o diciandiamida y, opcionalmente, una amina terciaria. Esta formulación requiere grupos hidroxilo para formar complejos amino-hidroxilo que son clave de la invención. En particular, requiere la formación de complejos/aductos de amino-hidroxilo seguido de la reacción de los complejos/aductos con la resina epoxídica.

20 Estos documentos no se consideran el problema del uso de composiciones de agentes de curado para resinas epoxídicas cuando se aplican en grandes marcos de material compuesto y los problemas que se comentan a continuación, ni las soluciones a estos problemas.

25 Los ejemplos de artículos que van a evaluarse para la fabricación a partir de sistemas de resinas epoxídicas incluyen palas de turbinas eólicas. La fabricación de palas de turbinas eólicas incluye varios requisitos para una fabricación eficaz, especialmente cuando se usa un procedimiento de fabricación por infusión de resina. Una necesidad es una liberación de calor exotérmico reducida durante el curado del sistema de resinas epoxídicas del artículo (material compuesto) en secciones más gruesas del artículo, ya que en tales secciones, el calor exotérmico liberado durante el curado no puede alejarse fácilmente del artículo. Si se alcanzan temperaturas excesivas durante el procedimiento de curado, puede producirse la degradación térmica de la resina curada en los "puntos calientes" con la pérdida de propiedad mecánica resultante en el artículo elaborado.

30 Además, durante el curado, el artículo puede experimentar contracción térmica. La contracción térmica de una resina epoxídica curada provoca que se acumulen tensiones en un material compuesto durante el enfriamiento desde la temperatura máxima alcanzada en o después de la gelificación. Las tensiones a veces conducen a agrietamiento interlaminar en el artículo, con la pérdida resultante de propiedades mecánicas. Cuanto mayor sea la temperatura alcanzada durante el curado después del punto de gel, mayor será la cantidad de tensión que se acumulará en el artículo durante el enfriamiento.

35 Los sistemas epoxídicos convencionales usados para fabricar palas de turbinas eólicas se curan con cantidades estequiométricas de aminas alifáticas, normalmente aminas primarias. Los sistemas tienen generalmente temperaturas exotérmicas de curado altas, con el centro de una masa de 100 gramos de mezcla de resina/agente de curado que a menudo alcanza una temperatura máxima de 250°C o más cuando se cura en un baño de agua de 70°C, baño de agua que simula las condiciones de moldeo típicas para el curado de palas de turbinas eólicas. Tales artículos curados tienen frecuentemente muescas con áreas de "colapso" aparente de la pieza debido a la contracción térmica (y/o química).

40 Los sistemas epoxídicos curados con anhídridos a menudo tienen una liberación de calor exotérmico de curado menor que los curados con aminas primarias. Sin embargo, los sistemas curados con anhídrido requieren normalmente temperaturas de moldeo mayores que los sistemas curados con aminas alifáticas primarias para alcanzar un grado aceptable de curado y un nivel de propiedades de curado. Muchos fabricantes de palas de turbinas eólicas carecen de la capacidad para calentar los moldes a las temperaturas requeridas para un curado típico con anhídrido.

45 Los sistemas de resinas usados para la fabricación de grandes palas de turbinas eólicas comerciales deben alcanzar normalmente una temperatura de transición vítrea de curado (Tg) de al menos 70°C en un molde que se mantenga por sí mismo a 70°C. Un desarrollo rápido de la temperatura de transición vítrea es altamente deseable ya que el desarrollo rápido permite que la pieza se retire del molde antes y, por tanto, reduce el tiempo del ciclo de

moldeo, permitiendo que se fabriquen más piezas en un molde en un periodo de tiempo determinado.

5 Otros requisitos incluyen la ausencia de componentes altamente volátiles en el sistema (para infusión a vacío y curado térmico). Los sistemas para aplicaciones de infusión requieren una viscosidad mixta inicial lo suficientemente baja (y la tasa de viscosidad aumenta a una temperatura de infusión lo suficientemente baja) para permitir que la preforma de fibras de refuerzo se infunda completamente con resina antes de que el sistema de resinas se vuelva demasiado viscoso para un flujo satisfactorio a través de las fibras y el material textil del sustrato. El requisito de baja viscosidad inicial y largo tiempo de empleo se vuelve más estricto a medida que aumenta el tamaño de la pala de la turbina eólica y, por tanto, la distancia que debe recorrer la resina líquida durante la infusión.

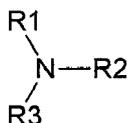
10 Los sistemas de resinas epoxídicas para la fabricación de palas de turbinas eólicas también deben cumplir generalmente determinados requisitos de propiedades mecánicas de curado tales como una resistencia a la tracción mínima de ~60 MPa, un módulo de tracción mínimo de ~2500 MPa y un alargamiento por tracción mínimo de ~4%. Además, no es deseable para los sistemas contener componentes que sean lo suficientemente volátiles para que el sistema presente peligro por combustibilidad durante las condiciones de fabricación normales, o que sean lo suficientemente volátiles para que tiendan a "ebullir" y formen huecos cuando el sistema se cura a vacío.

15 En vista de lo anterior, existe la necesidad en la técnica de agentes de curado para producir sistemas de resinas epoxídicas que tengan una liberación de calor exotérmico reducida combinada con propiedades mecánicas de curado deseadas cuando se comparan con las composiciones de resina de la técnica anterior.

### Sumario de la invención

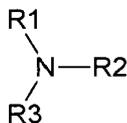
20 En un aspecto, la invención es una composición que incluye un sistema de resinas epoxídicas, sistema que incluye un producto de reacción de un componente de resina epoxídica y al menos un agente de curado de amina terciaria.

En una realización, se proporciona una composición para un sistema de resinas epoxídicas, incluyendo el sistema de resinas epoxídicas un producto de reacción de un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado que comprende un primer compuesto de amina representado por la fórmula:



25 en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, y R3 comprende un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, y un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria o secundaria, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de desde 1:20 hasta 21:20 y la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 0,01:1 hasta 100:1.

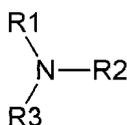
En otra realización, se proporciona un material compuesto que se prepara usando una composición de resina epoxídica, habiéndose preparado la composición de resina epoxídica usando componentes de formulación que incluyen un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado que comprende un primer compuesto de amina representado por la fórmula:



35 en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, y R3 comprende un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, y un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria o secundaria, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de desde 1:20 hasta 21:20 y la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 0,01:1 hasta 100:1.

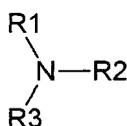
40 En otra realización, se proporciona un método para preparar una composición de resina epoxídica, que incluye proporcionar un componente de resina epoxídica a un dispositivo de mezclado, proporcionar un componente de agente de curado al dispositivo de mezclado, y comprendiendo el componente de agente de curado un primer compuesto de amina representado por la fórmula:

45



5 en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, y R3 comprende un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, y un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria o secundaria, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de desde 1:20 hasta 21:20 y la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 0,01:1 hasta 100:1, y hacer reaccionar el componente de resina epoxídica y el agente de curado.

10 En otra realización, se proporciona un método para fabricar un material compuesto, que incluye proporcionar un sustrato de fibras de refuerzo, mezclar un sistema de resinas epoxídicas de una composición que comprende un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado que comprende un primer compuesto de amina representado por la fórmula:



15 en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, y R3 comprende un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, y un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria o secundaria, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de desde 1:20 hasta 21:20 y la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 0,01:1 hasta 100:1, poner en contacto el sustrato de fibras de refuerzo con el sistema de resinas epoxídicas, y curar el sistema de resinas epoxídicas para formar el material compuesto.

20 El segundo compuesto de amina comprende uno o más compuestos de amina seleccionados del grupo que consiste en una poliéter diamina, una diamina de anillo alifática saturada, una amina alifática lineal, y combinaciones de las mismas. La razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica pueden ser de hasta 1:1, tal como desde 1:20 hasta 1:1, por ejemplo, desde 3:10 hasta 3:4. La poliéter amina puede tener la fórmula:  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x\text{NH}_2$ , y x es de desde 2 hasta 70.

25 El grupo R3 puede comprender un grupo alquilo de 3-12 átomos de carbono, tal como un grupo alquilo de 8-12 átomos de carbono, seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado, un grupo alquilo insaturado, un grupo cíclico, un grupo arilalquilo, y combinaciones de los mismos. El grupo R3 puede comprender además un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo de amina primaria, un grupo de amina secundaria, un grupo de amina terciaria, y combinaciones de las mismas. El grupo R3 puede comprender un grupo alquilo que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono y un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, y combinaciones de los mismos.

30 Cada R1 y R2 pueden comprender cada uno un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un anillo alifático carbocíclico C5-C6, un anillo alifático heterocíclico C5-C6, un anillo alifático saturado C5-C6, un anillo alifático insaturado C5-C6, y combinaciones de los mismos. En una realización, R1 y R2 son ambos grupos funcionales metilo. De manera adicional, ambos R1 y R2 pueden formar juntos un anillo.

35 El primer compuesto de amina puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA), octildimetilamina (ODMA), dodecildimetilamina (DDMA), decildimetilamina (DMA), dimetilaminoetoxietanol (DMAEE), y combinaciones de los mismos. El primer compuesto de amina puede comprender dodecildimetilamina, y la segunda amina puede comprender una mezcla de isoforondiamina y la poliéter amina:  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{2,5}\text{NH}_2$ . La fórmula del primer compuesto de amina anterior también puede comprender una base de Mannich de amina terciaria.

40 También puede usarse un compuesto de amina modificada con el primer compuesto de amina descrito en el presente documento. El compuesto de amina modificada puede incluir un compuesto seleccionado del grupo de una base de Mannich de amina secundaria, un compuesto de poliamida, un aducto de epoxi-amina, y combinaciones de los mismos. El compuesto de amina modificada puede usarse como agente de cocurado para su uso con los primeros compuestos de amina de amina terciaria tal como se describen en el presente documento. Alternativamente, el compuesto de amina modificada puede usarse en lugar del primer compuesto de amina.

El componente de resina epoxídica puede comprender además un poli(glicidil éter) de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un glicol alifático, un glicol cicloalifático, un triol, un poliol, un poliglicol, y combinaciones de los mismos. El sistema de resinas epoxídicas puede comprender además un poli(éster de acrilato o metacrilato) de un poliol.

- 5 Cuando se cura, el producto de reacción del componente de resina epoxídica y el agente de curado puede presentar una  $T_g$  de 70°C o mayor a un tiempo de curado de menos de 2 horas tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido. Cuando se cura, el producto de reacción del componente de resina epoxídica y el agente de curado puede presentar una temperatura exotérmica máxima de 230°C o menor para una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.
- 10 El material compuesto formado a partir del componente de resina epoxídica y el agente de curado puede presentar una temperatura exotérmica máxima de 230°C o menor durante la formación. El material compuesto puede incluir además un sustrato de fibras de refuerzo. El material compuesto puede estar en forma de una pala de turbina eólica. El material compuesto puede presentar una resistencia a la tracción transversal de más de 50 MPa con una deformación del 0,5% o mayor y un módulo de tracción transversal de más de 11 GPa, una resistencia a la flexión a 0° de más de 900 MPa con un módulo de flexión a 0° de más de 33 GPa, y una resistencia a la cizalladura en el plano de más de 60 MPa.

La reacción del componente de resina epoxídica y el agente de curado pueden presentar una temperatura exotérmica máxima de 230°C o menor para una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

- 20 El sustrato de fibras reforzado puede ser una o más capas de material de fibra vidrio. El contacto del sustrato de fibras de refuerzo con el sistema de resinas epoxídicas puede comprender un procedimiento de aplicación seleccionado del grupo que consiste en incluir laminación manual, un procedimiento de infusión, bobinado de filamentos, pultrusión, moldeo por transferencia de resinas, procedimientos de impregnación previa de fibras, y combinaciones de los mismos.

#### Descripción de las figuras

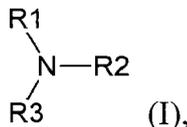
- 25 Lo siguiente es una breve descripción de las figuras en las que la numeración similar indica elementos similares.
- La figura 1 es un gráfico que ilustra una realización de una tasa de desarrollo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) frente al tiempo de curado para sistemas de la invención y sistemas de control y comparativos (de la tabla 1) durante el curado a 70°C;
- 30 La figura 2 es un gráfico que ilustra una realización de una temperatura exotérmica frente al tiempo para sistemas de la invención y sistemas de control y comparativos (de la tabla 1) durante el curado a 70°C;
- La figura 3 es un gráfico que ilustra una realización de una tasa de desarrollo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) frente al tiempo de curado para sistemas de la invención y sistemas de control y comparativos (de la tabla 2) durante el curado a 70°C;
- 35 La figura 4 es un gráfico que ilustra una realización de una temperatura exotérmica frente al tiempo para sistemas de la invención y sistemas de control y comparativos (de la tabla 2) durante el curado a 70°C;
- La figura 5 es un gráfico que ilustra una realización de una temperatura exotérmica máxima frente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para una serie de compuestos dados a conocer en el presente documento;
- La figura 6 es un gráfico que ilustra otra realización de una temperatura exotérmica máxima frente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para una serie de compuestos dados a conocer en el presente documento;
- 40 La figura 7 es un gráfico que ilustra otra realización de temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) frente a la viscosidad para diversas razones molares de enlaces -NH frente a equivalentes epoxídicos.

#### Descripción detallada de la invención

- 45 El sistema de resinas epoxídicas de la invención incluye el producto de reacción de al menos un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado que contiene al menos una amina terciaria. La invención comprende el uso de aminas terciarias como agentes de curado para resinas epoxídicas, especialmente en aplicaciones de materiales compuestos o aplicaciones de recubrimientos curados en el ambiente y con calor. Las aminas terciarias pueden usarse solas o en combinación con aminas primarias y/o secundarias. Los enlaces -NH de las aminas primarias y/o secundarias pueden proporcionarse con razones estequiométricas con respecto a grupos epoxi de menos de 1.
- 50 En comparación con sistemas de la técnica anterior basados en mezclas de resinas epoxídicas con cantidades estequiométricas de aminas primarias y/o secundarias, los sistemas de resinas epoxídicas descritos en el presente documento han proporcionado de manera inesperada y sorprendente las ventajas de temperaturas exotérmicas de curado reducidas y generación de calor con control mejorado de la contracción de curado, y en algunos casos, una

tasa de curado más rápida en condiciones de moldeo típicas (permitiendo tiempos de ciclo reducidos). De manera adicional, materiales compuestos elaborados a partir de sistemas de resinas epoxídicas han mostrado de manera inesperada y sorprendente propiedades mejoradas con respecto al esfuerzo de tracción, la flexión y la resistencia a la cizalladura.

- 5 En una realización de la invención, se proporciona una composición de un sistema de resinas epoxídicas e incluye un producto de reacción de un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado que comprende al menos una amina alifática terciaria representada por la fórmula:



- 10 y los grupos R1 y R2 pueden ser cada uno, independientemente, un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono. El grupo funcional orgánico puede ser un grupo funcional orgánico alifático o alicíclico. Alternativamente, R1 y R2 pueden comprender un anillo común. El grupo R3 puede ser un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, tal como desde 4-12 átomos de carbono o, en un ejemplo, desde 8-18 átomos de carbono.

- 15 De manera adicional, el componente de agente de curado puede incluir además un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria o secundaria. La razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica puede ser de desde 1:20 hasta 21:20, tal como desde 1:10 hasta 19:20.

#### A. Componente de resina epoxídica

- 20 Los sistemas de resinas epoxídicas de la invención incluyen al menos un componente de resina epoxídica. Las resinas epoxídicas son aquellos compuestos que contienen al menos un grupo epoxi vecinal. La resina epoxídica puede ser saturada o insaturada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica y puede estar sustituida. La resina epoxídica también puede ser monomérica o polimérica. El componente de resina epoxídica comprende desde el 55% en peso (% p) hasta el 98% en peso, tal como del 70% en peso al 95% en peso del sistema de resinas epoxídicas.

#### 25 Resina epoxídica

En una realización, el componente de resina epoxídica puede prepararse haciendo reaccionar una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina, con un compuesto que contiene al menos uno, dos o más grupos hidroxilo en condiciones básicas, tales como en un medio de reacción alcalino o en presencia de una base adecuada.

- 30 Los ejemplos de tales componentes de resina epoxídica adecuados incluyen, pero no se limitan a, poli(glicidil éteres) de fenoles poli o dihidroxilados, poli(glicidil éteres) de glicoles o poliglicoles, novolacas epoxídicas, otras resinas polifenólicas glicidadas, poli(ésteres glicidílicos) de ácidos policarboxílicos, productos de reacción de fusión entre los resinas epoxídicas y compuestos fenólicos polihidroxilados adicionales como los dados a conocer y descritos en las patentes estadounidenses n.ºs 3.477.990 y 4.734 468, y combinaciones de los mismos.

- 35 Los ejemplos de compuestos fenólicos adecuados usados en la preparación de las resinas epoxídicas incluyen, pero no se limitan a, resorcinol, catecol, t-butilcatecol, hidroquinona, bisfenol A (BPA), bisfenol E (BPE), bisfenol F (BPF), tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,6,2',6'-tetracloro-p,p'-bisfenol A, 2,6,2',6'-tetrabromo-p,p'-bisfenol A, 2,6,2',6'-tetrametil-3,5,3',5'-tetrabromo-p,p'-bifenol, 2,6,2',6'-tetrametil-3,5,3',5'-tetrabromo-p,p'-bifenol, tetrametilbifenol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, bis(2-hidroxi-1-naftil)metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)éter y similares, y combinaciones de los mismos.

- 40 Los ejemplos de tales componentes de resina epoxídica incluyen, pero no se limitan a, resinas EPON 825, 826, 828, 862 y 1001 comercialmente disponibles de Momentive Specialty Chemicals, Inc., de Columbus, Ohio.

En otra realización, la resina epoxídica puede contener un diluyente epoxídico monofuncional o multifuncional como reductor de la viscosidad.

#### 45 Resina epoxídica modificada con diluyentes epoxídicos monofuncionales o polifuncionales

En otra realización, el componente de resina epoxídica incluye opcionalmente un diluyente, tal como éteres monofuncionales o poli(glicidil éteres) de glicoles o trioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, o poliglicoles. Los diluyentes epoxídicos monofuncionales también pueden incluir ésteres monoglicidílicos.

- 50 Los ejemplos de los glicoles incluyen, pero no se limitan a, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, BPA hidrogenado, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetiloetano,

trimetilolpropano, y combinaciones de los mismos. Similar a las resinas epoxídicas a base de fenol di y tri polihidroxiladas, los glicidil éteres y poli(glicidil éteres) alifáticos se preparan habitualmente haciendo reaccionar epíclorohidrina con un diol alifático seleccionado (o triol o poliol o poliglicol o mezclas) en presencia de un catalizador ácido de Lewis, seguido por la conversión del/de los producto(s) intermedio(s) de reacción con hidróxido de sodio para dar el/los producto(s).

Los ejemplos de poli(glicidil éteres) de un glicol alifático incluyen diglicidil éter de 1,6-hexanodiol (HDDGE) y diglicidil éter de 1,4-butanodiol (BDDGE). Los ejemplos comercialmente disponibles de tales componentes diluyentes de resina epoxídica incluyen, pero no se limitan a, HELOXY Modifier 32 (un diglicidil éter de un poli(óxido de propileno)glicol), HELOXY Modifier 68 (el diglicidil éter de neopentilglicol), HELOXY Modifier 67 (un diglicidil éter de 1,4-butanodiol), HELOXY HD (un diglicidil éter de 1,6-hexanodiol) y HELOXY Modifier 107 (el diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol) de Momentive Specialty Chemicals, Inc.

Los poli(glicidil éteres) opcionales de glicoles o trioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, o poliglicoles se combinan con el componente de resina epoxídica en una razón en peso de desde 0 hasta 100 partes de éter, tal como desde 5 partes hasta 35 partes, por cada 100 partes del componente de resina epoxídica. En otra realización, los poli(glicidil éteres) de glicoles o trioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, o poliglicoles se combinan con el componente de resina epoxídica en una razón en peso de 5 a 100 partes de éter por cada 100 partes de componente de resina epoxídica.

Los éteres monofuncionales pueden incluir monoglicidil éteres de fenoles o glicidil éteres basados en alcoholes alifáticos o cicloalifáticos mono o multivalentes. Los ejemplos de tales diluyentes son, por ejemplo, fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, butil glicidil éter, glicidil éter de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, diglicidil éter de butanodiol, diglicidil éter de hexanodiol, diglicidil éter de ciclohexanodimetanol, glicidil éteres basados en polietileno o polipropilenglicoles, y combinaciones de los mismos.

Los diluyentes epoxídicos monofuncionales también pueden incluir ésteres monoglicidílicos. Los ésteres monoglicidílicos adecuados incluyen ésteres monoglicidílicos alifáticos, tales como ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, un éster glicidílico de ácido hexanoico o un éster glicidílico de ácido neodecanoico.

Resina epoxídica modificada con un poli(éster de acrilato o metacrilato) de un poliol

En otra realización, el componente de resina epoxídica incluye opcionalmente un poli(éster de acrilato o metacrilato) de un poliol que contiene más de un grupo terminal acrilato o metacrilato. Los ésteres son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes polihidroxilados alifáticos tales como, por ejemplo, los di y poli(acrilatos) y los di y polimetacrilatos de alquilenglicoles, alcoxilenglicoles, glicoles alicíclicos y polioles superiores, tales como etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tetrametilenglicol, hexanodiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol y similares, o mezclas entre sí o con sus análogos parcialmente esterificados. Alternativamente, el componente de resina epoxídica incluye opcionalmente un éster de monoacrilato o monometacrilato de un alcohol o poliol.

Los ejemplos de ésteres de acrilato o metacrilato adecuados de polioles incluyen, y no se limitan, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, y combinaciones de los mismos. Ésteres de acrilato o metacrilato particularmente preferidos de polioles son diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol.

Los ésteres de acrilato o metacrilato adicionales de polioles son los ésteres de acrilato o metacrilato de las resinas epoxídicas, en los que las resinas epoxídicas tal como se usan en el presente documento se considera que son polioles. Las resinas epoxídicas útiles para hacer reaccionar con ácido acrílico o metacrílico son las resinas epoxídicas descritas anteriormente. Los procedimientos para preparar los ésteres de acrilato y metacrilato de las resinas epoxídicas se describen en la patente estadounidense n.º 3.377.406 que se incorpora aquí mediante referencia.

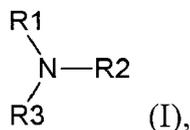
Los ésteres de acrilato o metacrilato opcionales de los polioles se combinan con el componente de resina epoxídica en una razón en peso de desde 0 hasta 100 partes de éster por cada 100 partes de componente de resina epoxídica. En otra realización, los ésteres de acrilato o metacrilato de los polioles se combinan con el componente de resina epoxídica en una razón en peso de 5 a 100 partes de éster por cada 100 partes de componente de resina epoxídica.

#### B. Componente de agente de curado

Los sistemas de resinas epoxídicas de la invención incluyen un componente de agente de curado que contiene al menos una amina terciaria y, opcionalmente, una o más aminas que tienen uno o más grupos de amina primaria, grupos de amina secundaria, o ambos. La amina terciaria puede añadirse directamente como el componente de agente de curado o puede formarse *in situ* como el componente de agente de curado del sistema de resinas

epoxídicas. El componente de agente de curado comprende desde el 5% en peso (% p) hasta el 30% en peso, tal como desde el 10% en peso hasta 25% en peso del sistema de resinas epoxídicas.

Las aminas terciarias adecuadas para su uso en el agente de curado pueden incluir una o más aminas terciarias que tienen la fórmula:



los grupos R1 y R2 pueden ser cada uno, independientemente, un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, tal como un grupo orgánico alifático, un grupo orgánico alicíclico, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos alifáticos incluyen grupos alquilo seleccionados del grupo de un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo. El grupo orgánico alicíclico puede incluir, por ejemplo, un anillo alifático carbocíclico C5-C6, un anillo alifático heterocíclico C5-C6, un anillo alifático saturado C5-C6 o un anillo alifático insaturado C5-C6. Alternativamente, R1 y R2 pueden comprender juntos un anillo común, y R3 puede tener un átomo de carbono, tal como un grupo metilo cuando R1 y R2 comprenden juntos un anillo común.

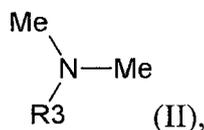
El grupo R3 puede ser un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono, tal como un grupo alquilo de 3-12 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo alquilo de 8-12 átomos de carbono. El grupo alquilo R3 puede incluir una estructura seleccionada del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado, un grupo alquilo insaturado, un grupo cíclico, un grupo alquilo que tiene un anillo de arilalquilo, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, para un grupo que contiene un anillo de arilalquilo, el anillo de arilalquilo no está unido al átomo de nitrógeno terciario. Los grupos alquilo R3 adecuados pueden incluir además un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, enlaces sulfona, y combinaciones de los mismos. El grupo alquilo R3 puede incluir además un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo de amina primaria, un grupo de amina secundaria, un grupo de amina terciaria, y combinaciones de los mismos.

Además, el grupo alquilo R3 puede incluir un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> puede ser ambos metilo y R<sub>3</sub> contiene un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida. Alternativamente, para un grupo alquilo R3 que consiste además en un grupo metacrilamida, el grupo metacrilamida puede comprender desde 7-18 átomos que no son de hidrógeno, y que incluye cualquier átomo de hidrógeno adicional según se requiera para formar el grupo, tal como un grupo metacrilamidopropilo. Un ejemplo de un compuesto de este tipo es la dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA).

Alternativamente, el grupo R3 puede comprender un aralquilo. El grupo aralquilo puede tener uno o más átomos de carbono dispuestos entre la estructura del anillo de arilo y el grupo de nitrógeno. Un ejemplo del grupo R3 es un grupo bencilo, y un ejemplo de un compuesto de este tipo es bencildimetilamina (BDMA).

Las aminas terciarias adecuadas pueden contener además entre 10 y 50 átomos que no son de hidrógeno, tales como átomos de carbono, átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno, átomos de azufre, y combinaciones de los mismos.

Un ejemplo de aminas terciarias adecuadas puede ser alquildimetilaminas representadas por la fórmula:



representando Me un grupo metilo y siendo el grupo R3 un grupo alquilo lineal alifático que tiene una estructura principal de 8-12 átomos de carbono tal como se describe en el presente documento.

Los ejemplos de aminas terciarias adecuadas incluyen, y no se limitan a, dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA), octildimetilamina (ODMA), dodecildimetilamina (DDMA o ADMA-12), decildimetilamina (DMA), dimetilaminoetoxietanol (DMAEE), y combinaciones de los mismos.

En una realización del componente de agente de curado, la amina terciaria descrita anteriormente es el único componente de agente de curado presente en el sistema de resinas epoxídicas.

En otra realización del componente de agente de curado, el primer compuesto de amina de la amina terciaria descrita anteriormente se usa en combinación con una segunda amina terciaria. Un ejemplo de la segunda amina

5 terciaria es 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG). La combinación del primer compuesto de amina de la amina terciaria descrita anteriormente en combinación con una segunda amina terciaria puede ser el único componente de agente de curado presente en el sistema de resinas epoxídicas. Alternativamente, la combinación del primer compuesto de amina de la amina terciaria descrita anteriormente en combinación con una segunda amina terciaria puede usarse  
5 junto con el segundo compuesto de amina descrito en el presente documento.

En otra realización del componente de agente de curado, el componente de agente de curado incluye un primer compuesto de amina de una amina terciaria que tiene la fórmula descrita en el presente documento y un segundo compuesto de amina que tiene uno o más átomos de hidrógeno activo en un enlace -NH, y los átomos de hidrógeno activo pueden estar unidos al mismo átomo de nitrógeno o a átomos de nitrógeno diferentes. El segundo compuesto  
10 de amina puede incluir una o más aminas seleccionadas del grupo de una amina primaria, una amina secundaria, y combinaciones de las mismas. La amina primaria puede tener uno o más grupos de amina primaria, tal como una diamina con dos grupos de amina primaria; y la amina secundaria puede tener al menos un grupo de amina secundaria y uno o más grupos de amina primaria o grupos de amina secundaria.

El segundo compuesto de amina puede incluir un compuesto de amina seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de poliéter amina, una amina monoprimary, un compuesto de diamina lineal, un compuesto de diamina  
15 cíclica, una triamina, una poliamina, y combinaciones de los mismos.

Una poliéter amina adecuada puede tener la fórmula:  $H_2NCH(CH_3)CH_2[OCH_2CH(CH_3)]_XNH_2$ , en la que X es el número de repeticiones de grupos éter de la estructura principal de la poliéter amina y X puede ser de desde 1 hasta 70 en número, por ejemplo, 2,5, 6,1, 33 ó 68. Los números no enteros de X representan el valor promedio sobre una  
20 distribución de peso molecular de un compuesto. Los ejemplos de poliéter aminas comerciales son poliéter aminas Jeffamine™, tales como Jeffamine™ D-230 disponible de Huntsman, Inc., de The Woodlands, Texas. Alternativamente, la poliéter amina descrita anteriormente puede tener uno o más de los grupos amina sustituidos con un átomo de hidrógeno o un grupo funcional orgánico, tal como un grupo etilo.

La amina monoprimary puede tener dos carbonos o más, y puede ser una amina monoprimary cíclica. Las aminas monoprimarys adecuadas para su uso en las composiciones descritas en el presente documento pueden incluir, y no se limitan a, N-(3-aminopropil)morfolina, bencilamina, □-metilbencilamina, fenetilamina, ciclohexilamina, benzhidrilamina, y combinaciones de las mismas.  
25

Una diamina puede incluir un compuesto de diamina lineal o un compuesto de diamina cíclico, tal como isoforondiamina. Los ejemplos de diaminas que pueden usarse incluyen isoforondiamina (IPDA), 1,3-  
30 bis(aminometil)benceno, 1,2-diaminociclohexano, hexametilendiamina, y combinaciones de los mismos.

La poliamina puede ser una poliamina primaria o secundaria alifática. Los ejemplos de tales poliaminas primarias o secundarias alifáticas incluyen 1,6-hexanodiamina, 1,2-etanodiamina, 2-metil-1,3-pentanodiamina, aminoetilanolamina, dietilentriamina, trietilentriamina, tetraetilenpentamina, y combinaciones de las mismas, entre  
35 otros.

La segunda amina, cuando se utiliza, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica de al menos 1:100 o mayor, tal como 1:20 o mayor, incluyendo desde 1:20 hasta 21:20, tal como desde 1:10 hasta 19:20, incluyendo desde 3:10 hasta 3:4, por ejemplo, desde 2:5 hasta 1:2.  
40

La razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina, tal como la amina terciaria alifática, en el agente de curado puede ser de desde 0:1 (cuando no se usa segundo compuesto de amina) hasta 10:1, tal como desde 0,01:1 hasta 100:1, tal como desde 0,1 hasta 8:1 ó 9:1, y por ejemplo, desde 1:1 hasta 6:1. En un ejemplo, la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 2:1 hasta 3:1.  
45

De manera adicional, la razón equivalente de enlaces -NH con respecto a átomos de nitrógeno de amina terciaria del segundo compuesto de amina con respecto a la primera amina puede comprender desde 1 hasta 4 veces la razón molar. Por ejemplo, una diamina con cuatro enlaces -NH en comparación con una amina terciaria que tiene un único nitrógeno de amina terciaria, tal como dodecildimetilamina, tendrá una razón equivalente de 4 veces la razón molar.  
50

Alternativamente, el primer compuesto de amina puede comprender desde el 5% en peso hasta el 95% en peso, tal como desde el 20% en peso hasta el 80% en peso del componente de agente de curado cuando se usa en combinación con el segundo compuesto de amina para proporcionar un total del 100% en peso. El primer compuesto de amina puede comprender desde el 1% en peso hasta el 10% en peso, tal como desde el 2% en peso hasta el 8% en peso de la composición del sistema epoxídico.  
55

El segundo compuesto de amina puede comprender desde menos del 95% en peso (% p), tal como desde el 5% en peso hasta el 95% en peso, basándose en el peso del componente de agente de curado.

El segundo compuesto de amina puede comprender desde el 1% en peso hasta el 35% en peso, tal como desde el 5% en peso hasta el 20% en peso de la composición del sistema epoxídico.

En otra realización, el sistema de resinas epoxídicas puede incluir un producto de reacción de un éster de acrilato o metacrilato monofuncional o multifuncional, una cantidad subestequiométrica de una amina que contiene dos o más grupos de amina primaria o secundaria, y una amina alifática terciaria tal como se describió anteriormente. Se cree que una ventaja particular de este tipo de sistema es que el éster de acrilato actúa como un reductor de la viscosidad para el sistema, promoviendo la infusión en una matriz de material compuesto mientras proporciona todavía una  $T_g$  de curado cercana a la del sistema que no contiene un diluyente.

En otra realización, el agente de curado puede incluir además un compuesto de amina modificada. El compuesto de amina modificada puede usarse con el primer compuesto de amina descrito en el presente documento. El compuesto de amina modificada puede incluir un compuesto seleccionado del grupo de una base de Mannich de amina secundaria, un compuesto de aminopoliamida, un aducto de epoxi-amina, y combinaciones de los mismos. El compuesto de amina modificada puede usarse como un agente de cocurado para usar con los primeros compuestos de amina de amina terciaria tal como se describe en el presente documento. Alternativamente, el compuesto de amina modificada puede usarse en lugar del primer compuesto de amina.

Una base de Mannich es un compuesto de aminoalquilfenol o aminoalquilcarbonilo formado por la reacción de una amina, un aldehído, tal como formaldehído, y un anión enolato o fenolato. La base de Mannich es un producto de una adición nucleofílica de un aldehído no enolizable y cualquier amina primaria o secundaria (reacción de Mannich) para producir una imina estabilizada por resonancia (ion iminio o sal de imina), respectivamente, que tiene un grupo de amina secundaria o terciaria, que luego reacciona con el anión fenolato o enolato. Los ejemplos pueden incluir los condensados de fenol y formaldehído o butiraldehído con dietilentriamina o trietilentetramina.

La aminopoliamida es un oligómero terminado en amina de un ácido dicarboxílico, tal como un ácido graso dimerizado, con una diamina o poliamina, tal como dietilentriamina o una trietilentetramina. El compuesto de aminopoliamida puede ser un compuesto de poliamida aromática, un compuesto de poliamida alifática, o combinaciones de los mismos.

Un aducto de epoxi-amina es un aducto de una resina epoxídica con una o más aminas alifáticas. Por ejemplo, el aducto de epoxi-amina puede ser el aducto de un diglicidil éter de bisfenol A con una diamina o poliamina, tal como etilendiamina o dietilentriamina.

### C. Otros aditivos para el sistema de resinas epoxídicas

La composición puede incluir alternativamente compuestos adicionales, tales como un acelerador, un agente de endurecimiento, cargas, un agente modificador de la viscosidad, un agente de liberación para moldes, y combinaciones de los mismos.

En una realización de la composición, la composición puede incluir un acelerador que se sabe que es compatible con grupos funcionales de amina. Los ejemplos incluyen sulfonatos tales como alquilbencenosulfonatos, fosfonatos, sulfatos, tetrafluoroboratos, carboxilatos y nitratos de los grupos IA, IIA y metales de transición de la tabla periódica (versión CAS), preferiblemente sales y complejos de Mg, Ca y Sn (II). Otros ejemplos de aceleradores incluyen ácidos inorgánicos tales como  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácidos carboxílicos, particularmente ácidos carboxílicos que contienen grupos hidroxilo tales como ácido salicílico, ácido láctico, ácido glicólico y ácido resorcílico; compuestos fenólicos tales como fenol, t-butilfenol, nonilfenol y BPA; imidazoles; compuestos de cianamida tales como dicianamida y cianamida; sulfonamidas tales como p-toluenosulfonamida; e imidas tales como ftalimida, succinimida, maleimida, diimida perilentetracarboxílica y sacarina. En una realización, los aceleradores útiles para la presente invención incluyen, pero no se limitan a, nitrato de calcio, alquilbencenosulfonatos de calcio, alcanosulfonatos de magnesio, dicianamida, ácido tetrafluorobórico, ácido salicílico, fenol, ácido dicloroacético, ácido trifluoroacético, ácido tiociánico y ácido mercaptoacético. En otra realización, puede usarse la sal de amonio, calcio o magnesio de un ácido en lugar de los propios ácidos.

La cantidad de acelerador opcional variará dependiendo del agente de curado particular usado (debido a la química de curado y el peso equivalente de agente de curado) y puede determinarse fácilmente por un experto habitual en la técnica. En una realización, el acelerador se usa normalmente en una cantidad del 5% en peso o menos, basándose en el peso total del agente de curado.

El agente de endurecimiento puede ser polímeros de núcleo-cubierta, caucho o materiales termoplásticos, incluyendo cualquier combinación o subconjunto de los mismos. Los polímeros de núcleo-cubierta a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, productos Kaneka Kane Ace® MX que son dispersiones de caucho de núcleo-cubierta en resina epoxídica, éster de cianato u otras resinas. En una realización, los polímeros de núcleo-cubierta incluyen un caucho de estireno-butadieno, un caucho de polibutadieno o un caucho de siloxano. En otra realización, el núcleo del polímero de núcleo-cubierta incluye un caucho de estireno-butadieno, un caucho de polibutadieno o un caucho de siloxano. Los materiales de caucho a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, caucho de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN), caucho de butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN), caucho de acrilato de butilo y caucho de silicio. Los materiales termoplásticos a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, Arkema Nanostrength® MMA (metacrilato de metilo) y copolímeros de bloque SBM (estireno-butadieno-metacrilato), copolímeros de bloque de estireno-butadieno, polisulfona, polietersulfona,

poliamida, poliuretano y poli(tereftalato de butileno). Por ejemplo, un caucho CTBN puede usarse con un caucho ATBN, en algunas realizaciones. También pueden usarse combinaciones de diferentes tipos de agentes de endurecimiento. Por ejemplo, puede usarse un polímero de núcleo-cubierta con un material de caucho. Los subconjuntos de estas combinaciones también pueden usarse con la invención. El policarbonato también puede usarse como agente de endurecimiento.

Las cargas pueden incluir nanomateriales, nanofibras, y combinaciones de los mismos. Los nanomateriales a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, nanoarcillas como nanotubos de haloisita (tal como los proporcionados por NaturalNano™) y nanotubos de carbono de pared simple y múltiple (tal como los proporcionados por Zyvex® Performance Materials y Nanocyl® S.A.). En una realización, el nanomaterial se caracteriza como una estructura que tiene un tamaño de desde 1 hasta 100 nm en al menos una dimensión. Las nanofibras a modo de ejemplo incluyen aquellas tal como las nanofibras de grafito proporcionadas por Catalyx Nanotech™. En una realización, la nanofibra se caracteriza como una estructura que tiene un tamaño de desde 1 hasta 100 nm en al menos una dimensión. El material de carga también puede comprender materiales minerales que incluyen arcilla, boehmita, carbonatos de calcio, aluminosilicatos, sílice, tal como esferas de vidrio, y combinaciones de los mismos. Los agentes de endurecimiento pueden usarse en combinaciones.

#### D. Composiciones

Se ha encontrado de manera sorprendente e inesperada que el uso del primer compuesto de amina de una amina terciaria y el segundo compuesto de amina que incluye aminas primarias y/o secundarias como componente de agente de curado en los sistemas de resinas epoxídicas con las razones estequiométricas descritas de enlaces -NH con respecto a grupos epoxi proporciona generación de calor exotérmico reducida y temperatura de procesamiento reducida, contracción de curado controlada y una tasa de curado más rápida en condiciones de moldeo típicas que los sistemas de resinas epoxídicas conocidos convencionales.

En una realización, la temperatura exotérmica máxima de la composición curada es de 230°C o menos, tal como desde 170°C hasta 230°C, tal como se mide desde el centro de una masa de resina. Las composiciones de la técnica anterior tienen temperaturas exotérmicas máximas de 260°C o mayores tal como se muestra a continuación.

En una realización, el tiempo de curado a 70°C necesario para alcanzar una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 70°C se logró a las 3 horas o menos, por ejemplo, a las 2 horas o menos. Las composiciones de la técnica anterior requirieron más de 3 horas tal como se muestra a continuación.

En una realización, no había muescas de contracción en la composición curada, por tanto, indicando contracción de curado controlada al contrario que las composiciones de la técnica anterior que tienen muescas de contracción.

En una realización, el alargamiento por tracción de la composición de resina totalmente curada, tal como se mide mediante la norma ASTM D-638 a 25°C, es mayor del 8%, tal como desde el 8 hasta el 15%.

En una realización, los materiales compuestos elaborados con las composiciones de la invención mostraron de manera inesperada y sorprendente propiedades de resistencia a la tracción transversal y deformación por tracción transversal mejoradas con resistencia a la flexión a 0° y resistencia a la cizalladura en el plano mejoradas

Para proporcionar un mejor entendimiento de la presente invención incluyendo las ventajas representativas de la misma, se ofrecen los siguientes ejemplos. Se entiende que los ejemplos son con fines ilustrativos y no deben entenderse como que limitan el alcance de la invención a ningún material ni condiciones específicos.

#### **Ejemplos**

Los sistemas de resinas epoxídicas descritos en el presente documento se formaron proporcionando un componente de resina epoxídica a un dispositivo de mezclado, proporcionando un componente de agente de curado al dispositivo de mezclado y haciendo reaccionar el componente de resina epoxídica y el agente de curado.

El componente de resina epoxídica y el componente de agente de curado pueden proporcionarse en una razón equivalente de componente de resina epoxídica (grupo epoxi) con respecto al componente de agente de curado (enlace N-H) de desde 1:1 hasta 100:1, tal como desde 1,2:1 hasta 10:1. La temperatura de mezclado inicial de los componentes puede ser de desde 20°C hasta 80°C, tal como desde 30°C hasta 70°C. Se realizó la reacción de curado desde 0,08 horas hasta 24 horas, tales como desde 1 hora hasta 6 horas. El dispositivo de mezclado puede incluir un recipiente de reacción discontinuo, un recipiente de reacción semicontinuo, un molde, una mezcladora estática continua, u otro dispositivo adecuado conocido en la técnica.

Algunas realizaciones del procedimiento de mezclado se detallan más en los siguientes ejemplos.

Se midió la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las resinas curadas en los ejemplos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 20°C/minuto desde 50°C hasta 220°C seguido por enfriamiento rápido y un segundo barrido de tasa de calentamiento idéntico. El punto medio de la curva en el que la capacidad calorífica ( $C_p$ ) aumenta desde la meseta vítrea hasta la meseta elástica se tomó como la  $T_g$ . El

instrumento de DSC utilizado era un dispositivo TA Instruments DSC modelo Q20 y su temperatura se calibró usando un patrón de indio y estaño.

5 Se midieron la resistencia a la tracción, el módulo de tracción y el alargamiento por tracción de las resinas curadas en los ejemplos mediante la norma ASTM D-638. Se determinó la resistencia a la tracción como el valor máximo en la curva de tensión-deformación.

10 Se midieron las temperaturas exotérmicas de pico máximo mediante el siguiente procedimiento de prueba en una masa de 100 gramos en un baño de agua. Se calentaron el componente de resina epoxídica y el componente de agente de curado hasta 30°C o 70°C y se mezclaron. Se vertió la mezcla (100 g) en un recipiente de papel con una altura de 3,5 pulgadas (8,9 cm), un diámetro inferior de 2 pulgadas (5,1 cm) y un diámetro superior de 3 pulgadas (7,6 cm). Se recortó el recipiente de papel ligeramente por encima del nivel del líquido contenido y se colocó en un vaso de precipitados de polipropileno de diámetro ligeramente mayor que el recipiente. Se sumergió el vaso de precipitados en un baño de calentamiento a la temperatura de prueba de 30°C o 70°C de manera que el nivel de líquido del baño fuera del vaso de precipitados era mayor que el nivel de la mezcla en el recipiente. Se colocó un termopar dentro de la mezcla con la punta del termopar en el centro de la mezcla. Se determinó la temperatura a través del pico exotérmico en función del tiempo hasta que la energía exotérmica se disipó esencialmente.

15 Ejemplo 1: curado de resina EPON 828 con un componente de agente de curado descrito en el presente documento.

20 Se mezcló a mano una combinación que contenía el 80% en peso de resina EPON 828 y el 20% en peso de diglicidil éter de 1,6-hexanodiol (HDDGE) en vasos de precipitados de polipropileno pequeños con diferentes cantidades de dos aminas primarias (isoforondiamina (IPDA)) y Jeffamine D-230) y una amina terciaria (dodecildimetilamina, DDMA) tal como se indica en la tabla 1 a continuación. Se colocaron pequeñas cantidades de cada combinación en varias bandejas de muestra de aluminio selladas para calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se curaron tanto el material en los vasos de precipitados como el material en las bandejas de muestra en un horno a 70°C. Se retiró del horno una bandeja de DSC de cada formulación a intervalos de tiempo de curado de una hora desde 2 hasta 6 horas. Al final de cada periodo de curado, se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las muestras en las bandejas de DSC ejecutando un barrido de DSC desde temperatura ambiente hasta 200°C. El punto medio de la parte de la rampa del barrido se tomó como la  $T_g$ . Se retiraron las muestras curadas de los vasos de precipitados de polipropileno después de 6 horas de curado a 70°C y se evaluaron de manera visual. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación. La tasa de aumento en la  $T_g$  con el tiempo de curado a 70°C se muestra en la figura 1 para diversas formulaciones de la tabla 1.

30 Se realizó un experimento separado para simular las temperaturas que pueden desarrollarse en el curado de secciones gruesas de las mezclas de resina debido a la acumulación de calor del procedimiento exotérmico de curado. Se prepararon las formulaciones de la tabla 1 a continuación en una masa de 100 gramos en un vaso de precipitados de polipropileno. Se colocó la punta de un termopar en el vaso de precipitados y se posicionó en el centro de la mezcla de resina líquida. Se colocó el vaso de precipitados en un baño de agua a 70°C y se monitorizó la temperatura en el centro de la masa de resina en función del tiempo. Las temperaturas máximas respectivas alcanzadas y los tiempos para alcanzar las temperaturas máximas respectivas para las muestras se muestran en la tabla 1. Las curvas de temperatura frente al tiempo para diversas formulaciones de la tabla 1 se muestran en la figura 2.

Tabla 1

Curado de una resina EPON 828 diluida con diversas aminas primarias y terciarias

n.º de mezcla	1 (control)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resina EPON 828, g	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16
HDDGE, g (diluyente)	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
IPDA, g	0,92	0,62	0,62	0,31	0,31	0,31	0,64	0	0	0
Jeffamine D-230, g	1,39	0,92	0,92	0,46	0,46	0,46	0	0,90	0	0
Razón NH/epoxi	1,0	0,68	0,68	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0	0
Tetrametilguanidina (TMG), g	0	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0
DDMA, g	0	0	0,27	0,27	0,40	0,54	0,54	0,54	0,54	0,81
¿Se derritió el vaso de precipitados de PP?	Sí	N/A	N/A	No						
¿Muecas de contracción en la muestra curada?	Sí	N/A	N/A	No						
T <sub>g</sub> , °C, después del tiempo de curado a 70°C:										
2 horas	51	43	55	38	52	59	N/A	54	43	47
3 horas	65	77	73	45	64	77	N/A	55	49	74
4 horas	72	82	77	51	75	80	N/A	67	60	78
5 horas	77	84	81	55	81	83	N/A	74	77	80
6 horas	80	N/A	83	70	83	85	N/A	76	78	82
6 horas (repetir curado)	77	N/A	86	75	81	89	91	76	79	83
Curado en masa de 100 gramos en baño de agua a 70°C:										
Temperatura de pico exotérmico máximo en el centro, °C	261	275	233	188	200	208	N/A	204	172	191
Tiempo hasta la temperatura de pico máximo, min.	18	25	22	29	28	29	N/A	27	36	35
Propiedades de tracción:										
Límite elástico, MPa	66,2	N/A	64,3	56,5	63,4	61,3	N/A	58,4	55,5	N/A
Módulo, MPa	2953	N/A	2663	2629	2677	2551	N/A	2517	2423	N/A
Alargamiento en la rotura, %	9,7	N/A	10,7	14,2	10,5	10,7	N/A	8,6	10,9	N/A

En la industria de la energía eólica, se acepta generalmente que una parte puede retirarse normalmente de un molde (permitiendo que el molde se use para la siguiente parte) cuando su T<sub>g</sub> alcanza 70°C. La figura 1 ilustra una comparación de la tasa de desarrollo de T<sub>g</sub> de los sistemas y control de la invención (de la tabla 1) durante el curado a 70°C.

5

Tal como se muestra en la figura 1, varias de las composiciones tuvieron una tasa de desarrollo más rápida de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) a la temperatura de curado de 70°C que el primer sistema de control (n.º 1). La primera composición de control (n.º 1) requirió casi 4 horas a una temperatura de curado de 70°C para alcanzar una T<sub>g</sub> de 70°C. Tres de las composiciones de la invención (n.º 6, n.º 3 y n.º 10) alcanzaron este valor de T<sub>g</sub> en 3 horas o menos (medido por calorimetría diferencial de barrido) a pesar de temperaturas exotérmicas de curado mucho menores de 208, 233 y 191°C, respectivamente (en comparación con 261°C para el sistema de control n.º 1). También es cierto que un sistema comparativo n.º 2 que usa tetrametilguanidina (que no forma parte de la invención) también alcanzó una T<sub>g</sub> de 70°C en 3 horas o menos en las condiciones de curado. Sin embargo, este sistema mostró en la figura 2 una temperatura exotérmica de curado máxima muy alta de 275°C, incluso mayor que el valor para el sistema de control n.º 1.

15

La figura 2 ilustra la temperatura frente al tiempo en el centro de una masa de 100 gramos de resina durante el curado en un baño de agua a 70°C para sistemas de control y comparativos de la invención de la tabla 1. Tal como

se muestra en la figura 2, varias de las composiciones tenían un pico exotérmico máximo mucho menor en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C (figura 2). El sistema de control n.º 1 tenía una temperatura de pico exotérmico máxima de 261°C, mientras que la temperatura de pico exotérmico máxima para la mayoría de los sistemas que incorporan las aminas terciarias descritas en el presente documento era de 210°C o menor, tal como se muestra en la tabla 1.

5

De manera adicional, a partir de la tabla 1, los sistemas que se curaron con una amina terciaria (dodecildimetilamina) o una mezcla de dodecildimetilamina con una cantidad subestequiométrica de una o dos aminas primarias (isoforondiamina y una poliéter amina, Jeffamine D-230) no mostraron muescas de contracción cuando se curaron a 70°C durante 6 horas en los vasos de precipitados de polipropileno. Los sistemas tampoco fundieron los vasos de precipitados durante el curado. En cambio, el sistema de la técnica anterior (sistema n.º 1) mostró muescas de contracción profundas y deformación al final del curado y también fundió el vaso de precipitados durante el curado.

10

Ejemplo 2: curado de resina EPON 828 con diferentes agentes de curado.

Se mezcló a mano una combinación que contenía 100 partes de una composición del 80% de resina EPON 828 y el 20% en peso de diglicidil éter de 1,6-hexanodiol (HDDGE) en vasos de precipitados de polipropileno pequeños con de 10 a 30 partes de dos diaminas primarias (isoforondiamina (IPDA)) y una poliéter amina, Jeffamine D-230) y una amina terciaria (dodecildimetilamina, DDMA, decildimetilamina, DMA o dimetilaminoetoxietanol, DMAEE) o tetrametilguanidina (TMG), tal como se indica en la tabla 2 a continuación.

15

Se colocaron las muestras en bandejas de DSC como en el ejemplo 1 anterior y se curaron a 70°C durante periodos de tiempo diferentes. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación. La tasa de aumento en la  $T_g$  con el tiempo de curado a 70°C se muestra en la figura 3 para diversas formulaciones de la tabla 2.

20

Se realizó un experimento separado para simular las temperaturas que pueden desarrollarse en el curado de secciones gruesas de las mezclas de resina debido a la acumulación de calor a partir de la exoterma de curado. Se prepararon las formulaciones de la tabla 2 a continuación en una masa de 100 gramos en un vaso de precipitados de polipropileno. Se colocó la punta de un termopar en el vaso de precipitados y se posicionó en el centro de la mezcla de resina líquida. Se colocó el vaso de precipitados en un baño de agua a 70°C y se monitorizó la temperatura en el centro de la masa de resina en función del tiempo. La temperatura máxima respectiva alcanzada y los tiempos para alcanzar tales temperaturas para las muestras se muestran en la tabla 2. Las curvas de temperatura frente al tiempo para diversas formulaciones de la tabla 2 se muestran en la figura 4.

25

Tabla 2

Curado de una resina EPON 828 diluida con diversas aminas primarias y terciarias

n.º de mezcla	1 (control)	2	3	4	5
Resina EPON 828 y HDDGE (diluyente), partes	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	12	9	6	6
IPDA, partes	12	8	6	4	4
Tetrametilguanidina (TMG), partes	0	3,5	0	0	0
DDMA, partes	0	0	6	0	0
DMA, partes	0	0	0	6	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	3,4
T <sub>g</sub> , °C, después del tiempo de curado a 70°C:					
2 horas	51	43	68	74	78
3 horas	65	77	78	80	N/A
4 horas	72	82	82	84	88
5 horas	77	84	86	85	88
6 horas	80	N/A	87	87	92
6 horas (repetir curado)	77	87	87	87	89
T <sub>g</sub> , °C, después de 6 horas de curado a 70°C y después de 30 min a 200°C:	88,5	85,2	80,7	82,4	94
Temperatura de pico exotérmico máxima en el centro, °C*	261	275	228	218	208
Tiempo hasta la temperatura de pico máxima, min.	18	27	22	26	24
Viscosidad, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	311	279	276	342	N/A
Propiedades de tracción:					
Límite elástico, MPa	66,2	69,8	62,9	60,9	N/A
Resistencia a la rotura, MPa	N/A	N/A	54,7	43,3	N/A
Módulo, MPa	2953	2961	2718	3342	N/A
Deformación en el límite elástico, %	4,5	5,0	5,0	3,3	N/A
Deformación en la rotura, %	9,7	9,8	9,4	10,9	N/A

\* Curado en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

- La figura 3 ilustra una comparación de la tasa de desarrollo de T<sub>g</sub> de los sistemas de la invención y sistemas de control y comparativos (de la tabla 2) durante el curado a 70°C. Tal como se muestra en la figura 4, varias de las composiciones tuvieron una tasa de desarrollo más rápida de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) a la temperatura de curado de 70°C que el primer sistema de control (n.º 1). La primera composición de control (n.º 1) requirió casi 4 horas a una temperatura de curado de 70°C para alcanzar una T<sub>g</sub> de 70°C. Los sistemas n.º 3, n.º 4 y n.º 5, que usan las aminas terciarias respectivas descritas en el presente documento, alcanzaron el valor de T<sub>g</sub> en menos de 2,5 horas (tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido) a pesar de temperaturas exotérmicas de curado máximas mucho menores de 228°C, 218°C y 208°C, respectivamente (en comparación con 261°C para el sistema de control n.º 1 y 275°C para el sistema comparativo n.º 2). También es cierto que el sistema comparativo n.º 2 que usa tetrametilguanidina (que no forma parte de la invención) alcanzó del mismo modo una T<sub>g</sub> de 70°C en 3 horas o menos en las condiciones de curado. Sin embargo, este sistema mostró en la figura 3 una temperatura exotérmica de curado máxima muy alta de 275°C, incluso mayor que el valor para el sistema de control n.º 1.
- La figura 4 ilustra la temperatura frente al tiempo en el centro de una masa de 100 gramos de resina durante el curado en un baño de agua a 70°C para sistemas de la invención y de control y comparativos de la tabla 2. Tal como

se muestra en la figura 4, los sistemas n.º 3, n.º 4 y n.º 5, que usan las aminas terciarias respectivas descritas en el presente documento, tienen un pico exotérmico máximo mucho menor (228°C, 218°C y 208°C, respectivamente) en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C (figura 4). El sistema de control n.º 1 tenía una temperatura de pico exotérmico máxima de 261°C y el sistema comparativo n.º 2 tenía una temperatura de pico exotérmico máxima de 275°C.

De manera adicional, a partir de la tabla 2, los sistemas n.º 3, n.º 4, y n.º 5 en la tabla 2 no mostraron muescas de contracción cuando se curaron a 70°C durante 6 horas en los vasos de precipitados de polipropileno. Los sistemas tampoco fundieron los vasos de precipitados durante el curado. En cambio, el sistema de la técnica anterior (sistema n.º 1) mostró muescas de contracción profundas y deformación al final del curado y también fundió el vaso de precipitados durante el curado.

Ejemplo 3: efecto de aminas terciarias alifáticas frente a otros agentes de curado “catalíticos” (tetrametilguanidina y un imidazol) sobre la exoterma, la tasa de desarrollo de  $T_g$  y otras propiedades de una resina epoxídica de curado

Se mezcló a mano una combinación que contenía 100 partes de una composición del 80% de resina EPON 828 y el 20% en peso de diglicidil éter de 1,6-hexanodiol (HDDGE) en vasos de precipitados de polipropileno pequeños con 4 partes de isoforondiamina (IPDA), 6 partes de un poliéter amina (Jeffamine D-230), y diversas cantidades de aminas terciarias diferentes (dodecildimetilamina, DDMA, decildimetilamina, DMA o dimetilaminoetoxietanol, DMAEE) u otros agentes de curado “catalíticos” tales como tetrametilguanidina (TMG) y 1-bencil-2-metilimidazol (1-Bz-2-MI), tal como se indica en las tablas 3A y 3B a continuación. Una mezcla de control contenía 18 partes de Jeffamine D-230 y 12 partes de IPDA (razón N-H/epoxi estequiométrica)

Se colocaron las muestras en bandejas de DSC como en el ejemplo 1 anterior y se curaron a 70°C durante periodos de tiempo diferentes. Los resultados se muestran en las tablas 3A y 3B a continuación.

Se realizó un experimento separado para simular las temperaturas que pueden desarrollarse en el curado de secciones gruesas de las mezclas de resina debido a la acumulación de calor a partir de la exoterma de curado. Se prepararon las formulaciones de las tablas 3A y 3B a continuación en una masa de 100 gramos en un vaso de precipitados de polipropileno. Se colocó la punta de un termopar en el vaso de precipitados y se posicionó en el centro de la mezcla de resina líquida. Se colocó el vaso de precipitados en un baño de agua a 70°C y se monitorizó la temperatura en el centro de la masa de resina en función del tiempo. La temperatura máxima respectiva alcanzada y los tiempos para alcanzar tales temperaturas para las muestras se muestran en las tablas 3A y 3B.

Tabla 3A

Curado de resina EPON 828 diluida con mezclas de aminas primarias con aminas terciarias u otros agentes de curado "catalíticos", muestras 1-8

n.º de mezcla	Control 1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla del 80% de resina EPON 828 / el 20% de HDDGE (diluyente), partes	100	100	100	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	6	6	6	6	6	6	6
IPDA, partes	12	4	4	4	4	4	4	4
Razón N-H/epoxi	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
DDMA, partes	0	3,5	5,2	7,0	0	0	0	0
DMA, partes	0	0	0	0	4,5	6,1	9,1	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	0	0	0	3,4
TMG, partes	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Bz-2-MI, partes	0	0	0	0	0	0	0	0
Tg, °C, después del tiempo de curado a 70°C:								
2 horas	51	38	52	59	54	74	N/A	78
3 horas	65	45	64	77	73	80	N/A	N/A
4 horas	72	51	75	80	82	84	N/A	88
5 horas	77	55	81	83	85	85	N/A	88
6 horas	80	70	83	85	85	87	N/A	92
6 horas (repetir curado)	77	75	81	89	86	87	82	89
Tg, °C, después de 6 horas de curado a 70°C y después de 30 min a 200°C:	88,5	80	82	79	86	82	71	94
Temperatura de pico exotérmico máxima en el centro, °C*	261	188	200	208	208	218	N/A	208
Tiempo hasta la temperatura de pico máxima, min*	18	29	28	29	23	24	N/A	24
Viscosidad, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	203	312	269	240	N/A	N/A	N/A	362
Límite elástico, MPa	66,2	56,5	63,4	61,3	N/A	60,9	N/A	N/A
Resistencia a la rotura, MPa	N/A	47,2	57	54,4	N/A	43,3	N/A	N/A
Módulo, MPa	2953	2629	2677	2551	N/A	3342	N/A	N/A
Deformación en el límite elástico, %	4,5	4,4	5,4	5,6	N/A	3,3	N/A	N/A
Deformación en la rotura, %	9,7	14,2	10,5	10,7	N/A	10,9	N/A	N/A

\* Curado en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

Tabla 3B

Curado de resina EPON 828 diluida con mezclas de aminas primarias con aminas terciarias u otros agentes de curado "catalíticos", muestras 1 y 9-12

n.º de mezcla	Control 1	9	10	11	12
Mezcla del 80% de resina EPON 828 / el 20% de HDDGE (diluyente), partes	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	6	6	6	6
IPDA, partes	12	4	4	4	4
Razón N-H/epoxi	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33
DDMA, partes	0	0	0	0	0
DMA, partes	0	0	0	0	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	0
TMG, partes	0	2,6	5,2	0	0
1-Bz-2-MI, partes	0	0	0	4,2	8,3
Tg, °C, después del tiempo de curado a 70°C:					
2 horas	51	41	51	51	56
3 horas	65	55	81	55	86
4 horas	72	71	83	79	91
5 horas	77	85	86	81	90
6 horas	80		95	85	96
6 horas (repetir curado)	77	82	90	88	97
Tg, °C, después de 6 horas de curado a 70°C y después de 30 min a 200°C:	88,5	92	81	113	105
Temperatura de pico exotérmico máxima en el centro, °C*	261	240	299	266	307
Tiempo hasta la temperatura de pico máxima, min*	18	38	38	28	24
Viscosidad, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	203	N/A	N/A	399	360
Límite elástico, MPa	66,2	N/A	N/A	N/A	N/A
Resistencia a la rotura, MPa	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Módulo, MPa	2953	N/A	N/A	N/A	N/A
Deformación en el límite elástico, %	4,5	N/A	N/A	N/A	N/A
Deformación en la rotura, %	9,7	N/A	N/A	N/A	N/A

\* Curado en una masa de 100 gramos en un baño de agua de 70°C.

5 Las figuras 5 y 6 son gráficos de datos de las tablas 3A y 3B para la temperatura de pico exotérmico máxima (en °C para 100 gramos de masa y ambiente de 70°C) frente a la T<sub>g</sub> (temperatura de transición vítrea en el punto medio de DSC) después de 2 horas (figura 5) o 3 horas (figura 6) de curado a 70° C. A partir de estas figuras, puede observarse la superioridad de los sistemas curados con las aminas terciarias de DDMA (muestras 2-4), DMA (muestras 5-7) y DMAEE (muestra 8) con respecto a los curados con TMG (muestras 9-10) y 1-bencil-2-metilimidazol (muestras 11-12), en cuanto a la temperatura de pico exotérmico máxima menor a valores comparables de T<sub>g</sub> después de 2 ó 3 horas de curado a 70°C. El desarrollo de un determinado valor de T<sub>g</sub>,

generalmente 70°C o 75°C (o más), es importante para que un elemento moldeado, tal como parte pieza de una pala de turbina eólica, pueda retirarse del molde. Cuanto antes sea el momento en que se logra tal  $T_g$ , más corto será el tiempo del ciclo de producción para esa parte. Por tanto, es importante tener un rápido desarrollo de  $T_g$  en el molde mientras todavía tiene un valor de temperatura de pico exotérmico máxima lo suficientemente baja para minimizar la probabilidad de degradación térmica y pérdida de propiedades de curado en secciones gruesas.

5 **Ejemplo 4:** efecto de una amina terciaria alifática sobre la viscosidad de no curado y la  $T_g$  de curado de sistemas de resinas curados con aminas primarias a razones estequiométricas o casi estequiométricas de N-H con respecto a grupo epoxi

10 Se mezcló a mano una combinación que contenía 100 partes de una composición del 81,5% de resina EPON 826 y el 18,5% en peso de diglicidil éter de 1,4-butanodiol (BDDGE) en vasos de precipitados de polipropileno pequeños con combinaciones de agentes de curado tal como se muestra en la tabla 4. Se mezclaron a mano de manera similar combinaciones resistentes a la cristalización de resina EPON 828, resina EPON 827 y resina EPON 862 (una resina epoxídica a base del bisfenol de formaldehído, BPF) con BDDGE con combinaciones de agentes de curado tal como se muestra en la tabla 5.

15 Se colocaron las muestras en bandejas de DSC como en el ejemplo 1 anterior y se curaron a 70°C durante periodos de tiempo diferentes. Los resultados se muestran en las tablas 4 y 5 a continuación.

20 Se realizó un experimento separado para simular las temperaturas que pueden desarrollarse en el curado de secciones gruesas de las mezclas de resina debido a la acumulación de calor a partir de la exoterma de curado. Se prepararon algunas de las formulaciones de la tabla 4 a continuación en una masa de 100 gramos en un vaso de precipitados de polipropileno. Se colocó la punta de un termopar en el vaso de precipitados y se posicionó en el centro de la mezcla de resina líquida. Se colocó el vaso de precipitados en un baño de agua a 70°C y se monitorizó la temperatura en el centro de la masa de resina en función del tiempo. La temperatura máxima respectiva alcanzada y los tiempos para alcanzar tales temperaturas para las muestras se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4**

Efecto de dodecildimetilamina (DDMA) sobre la viscosidad de no curado y la  $T_g$  de curado de sistemas de resinas curados con aminas primarias a una razón casi estequiométrica de N-H con respecto a grupo epoxi

n.º de mezcla	1 (control)	2	3	4	5	6	7
Mezcla del 81,5% de resina EPON 826 / el 18,5% de BDDGE (diluyente), partes	100	100	100	100	100	100	100
Formulación de agente de curado:							
Jeffamine D-230, partes	20,48	20,48	20,48	19,44	19,44	18,46	18,46
IPDA, partes	10,92	10,92	10,92	10,47	10,47	9,94	9,94
DDMA, partes	0	1,00	2,00	1,00	2,00	2,00	3,00
Razón N-H/epoxi	0,991	0,991	0,991	0,95	0,95	0,902	0,902
Viscosidad, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	198,7	183,5	174,7	191,0	177,7	185,0	174,2
Tiempo para una viscosidad de 1 Pa-s a 30°C, min	162,5	136	N/A	N/A	148,5	151,5	N/A
$T_g$ , °C, después de 6 horas a 70°C:	73,6	77,2	77,6	76,8	77,9	79,0	77,8
$T_g$ , °C, después de 6 horas de curado a 70°C y 30 min a 180°C:	87,0	86,6	80,8	88,3	83,1	85,7	80,6
Temperatura de pico exotérmico máxima en el centro, °C*	272	269	N/A	N/A	266	264	N/A
Tiempo hasta la temperatura de pico máxima, min*	13	13	N/A	N/A	14	13	N/A

\* Curado en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

Tabla 5

Efecto de dodecildimetilamina (DDMA) sobre la viscosidad de no curado y la  $T_g$  de curado de sistemas de resinas BPA/BPF curados con aminas primarias a una razón casi estequiométrica de N-H con respecto a grupo epoxi

n.º de mezcla	1 (control)	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulación de resina:									
Resina EPON 828, partes	48,9	48,9	48,9	0	0	0	0	0	0
Resina EPON 827, partes	0	0	0	65,2	65,2	65,2	54,6	54,6	54,6
Resina EPON 862, partes	32,6	32,6	32,6	16,3	16,3	16,3	26,9	26,9	26,9
BDDGE, partes	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Formulación de agente de curado:									
Jeffamine D-230, partes	20,41	20,41	18,39	20,54	20,54	18,46	20,67	20,67	18,59
IPDA, partes	10,99	10,99	9,91	11,06	11,06	9,94	11,13	11,13	10,01
DDMA, partes	0	1,00	2,00	0	1,00	2,00	0	1,00	2,00
Razón N-H/epoxi	0,999	0,999	0,901	1,001	1,000	0,899	0,999	0,999	0,899
Viscosidad, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	208,5	193,8	200,7	198,9	185,1	193,5	190,5	179,1	186,0
$T_g$ , °C, después de 6 horas a 70°C:	68,37	70,58	74,58	71,6	73,3	76,31	65,44	72,5	75,05
$T_g$ , °C, después de 6 horas de curado a 70°C y 30 min a 180°C:	79,72	81,57	81,39	80,49	81,7	83,07	80,47	81,09	81,98

\* Curado en una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

- 5 A partir de las tablas 4 y 5 puede observarse que la adición de pequeñas cantidades de DDMA a los sistemas epoxídicos curados con aminas primarias con una razón N-H/epoxi estequiométrica o casi estequiométrica puede producir (deseablemente) tanto una disminución en la viscosidad del sistema mixto como un aumento en la  $T_g$  (después de un ciclo de curado convencional de 6 horas a 70°C). Esto se mantiene tanto para el sistema de resinas en la tabla 4 como para los tres tipos de sistemas de resinas en la tabla 5. La figura 7 es un gráfico de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea en el punto medio de DSC después de un ciclo de curado convencional de 6 horas a 70°C) frente a la viscosidad mixta (viscosidad Brookfield inicial a 25° C de la mezcla en mPa-s (cp)) para los sistemas de la tabla 4. Las tres líneas/curvas en la figura 7 conectan puntos para sistemas con tres razones N-H/epoxi diferentes (0,991, 0,95 y 0,902). A lo largo de cada línea o curva (razón N-H/epoxi constante), cuanto más lejos esté un punto de la izquierda (menor viscosidad), mayor será la cantidad de DDMA que contiene (lo que refleja el efecto diluyente del DDMA). Aquí puede observarse gráficamente el aumento en  $T_g$  (hasta un punto) y la disminución de la viscosidad a medida que se añade DDMA a los sistemas a razones N-H/epoxi diferentes.
- 10
- 15 En una realización del agente de curado, el agente de curado incluye el 27,25% en peso de IPDA, el 27,25% en peso de ADMA-12 y el 45,5 de Jeffamine™ D-230. La mezcla de agente de curado puede añadirse a una mezcla de resina epoxídica del 58% en peso de una resina epoxídica BPA con un WPE (peso por epóxido) desde 179 hasta 184, el 20% en peso de una resina epoxídica BPF con un WPE desde 165 hasta 173 y el 22% en peso de digicidil éter de 1,4-butanodiol (BDDGE). El agente de curado se añade a la mezcla de resina epoxídica a 23,5 partes de la mezcla de agente de curado por 100 partes de mezcla de resina epoxídica.
- 20 Los sistemas de resinas epoxídicas descritos en este documento pueden usarse para la fabricación de composiciones de recubrimiento tales como composiciones de recubrimiento curadas a temperatura ambiente, así como composiciones de recubrimiento curadas por calor. Los sistemas de resinas epoxídicas pueden usarse y/o formarse en formulaciones de recubrimiento de una parte o de dos partes (2K).
- 25 De manera adicional, los sistemas de resinas epoxídicas descritos en el presente documento pueden usarse para la fabricación de materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden formarse aplicando una composición de resina epoxídica curable a un sustrato o un material de refuerzo, tal como impregnando, infundiendo, moldeando o

recubriendo el sustrato o material de refuerzo, y curando la composición curable. El curado de las composiciones curables dadas a conocer en el presente documento puede requerir una temperatura de hasta 250°C, tal como a una temperatura de desde 30°C hasta 120°C, por ejemplo, 70°C, durante periodos de minutos hasta horas, dependiendo de los componentes del sistema de resinas epoxídicas. Los sistemas de resinas epoxídicas descritos anteriormente pueden estar en forma de polvo, suspensión o líquido. Después de que se haya producido un sistema de resinas epoxídicas curable, tal como se describió anteriormente, puede disponerse sobre, dentro o entre los sustratos descritos, antes o durante el curado de la composición curable.

En una realización, puede elaborarse un material compuesto mediante un procedimiento de proporcionar un sustrato de fibras de refuerzo, mezclar un sistema de resinas epoxídicas a partir de una composición que comprende un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado tal como se describe en el presente documento, poner en contacto el sustrato de fibras de refuerzo con el sistema de resinas epoxídicas y curar el sistema de resinas epoxídicas para formar el material compuesto. Poner en contacto el sustrato de fibras de refuerzo con el sistema de resinas epoxídicas puede implicar cualquier procedimiento típico de fabricación de materiales compuestos, incluyendo la laminación manual, un procedimiento de infusión, bobinado de filamentos, pultrusión, moldeo por transferencia de resinas, procedimientos de impregnación previa de fibras, moldeo por compresión, y combinaciones de los mismos.

El sustrato de fibras de refuerzo puede ser fibras y/o materiales textiles de materiales orgánicos, tales como materiales poliméricos, materiales inorgánicos, tales como vidrio, cerámica, fibras que contienen metales, o combinaciones de los mismos, y combinaciones de materiales orgánicos o inorgánicos. Las fibras pueden incluir carbono/grafito, boro, cuarzo, óxido de aluminio; vidrio, tal como vidrio E (vidrio eléctrico), vidrio S, material S-2 GLASS®, vidrio C o vidrio de basalto; carburo de silicio o fibras de carburo de silicio que contienen titanio, y combinaciones de los mismos. Las fibras pueden tener una orientación aleatoria, o ser fibras unidireccionales o fibras de dirección +/- 45°, tales como fibras unidireccionales o fibras de vidrio E de dirección +/- 45°. Los ejemplos de fibras comercialmente disponibles pueden incluir fibras orgánicas, tales como KEVLAR™, fibras que contienen óxido de aluminio, tales como fibras NEXTEL™ de 3M, fibras de carburo de silicio, tales como NICALON™ de Nippon Carbon, y fibras de carburo de silicio que contienen titanio, tales como TYRANNO™ de Ube.

Los materiales textiles pueden elaborarse de fibras tejidas o no tejidas tal como se describe en el presente documento. Los materiales textiles pueden estar compuestos de fibras que tienen múltiples direcciones, incluyendo 0°/90°, fibras de dirección +/- 45°, orientaciones aleatorias u otras orientaciones. Los materiales textiles pueden ser de dos o más capas de fibras.

El sustrato puede ser una estructura de material de una sola capa o de múltiples capas. Por ejemplo, el sustrato puede ser un material compuesto de dos aleaciones, un artículo polimérico de múltiples capas y un polímero recubierto de metal, entre otros, por ejemplo. En otras diversas realizaciones, una o más capas de la composición curable pueden disponerse sobre un sustrato.

Los sistemas de resinas epoxídicas descritos en el presente documento pueden usarse para sustratos reforzados con fibras descritos en el presente documento. En una realización, los sustratos reforzados con fibras comprenden filamentos de alta resistencia o fibras de carbono (grafito), vidrio, boro, y similares. Los materiales compuestos pueden contener hasta el 75%, tal como desde el 45% hasta el 60%, de estas fibras basándose en el volumen total (% en volumen) del material compuesto. Por ejemplo, las fibras del material compuesto pueden comprender el 70% en volumen de fibras de vidrio E unidireccionales continuas o comprender hasta el 75% en volumen de fibras de vidrio E continuas de dirección +/- 45°.

Por ejemplo, los materiales compuestos reforzados con fibras pueden formarse mediante preimpregnado por fusión en caliente. El método de preimpregnado implica impregnar bandas o materiales textiles de fibra continua con un sistema de resinas epoxídicas tal como se describe en el presente documento en forma líquida para producir un preimpregnado, que se coloca y se cura o se cura parcialmente para proporcionar un material compuesto.

Los materiales compuestos pueden estar en diversas formas, tales como placas de circuito y similares para la industria electrónica, la industria automotriz, la industria aeroespacial, palas de turbinas eólicas y equipos deportivos, incluyendo esquís, bastones de esquí y cañas de pescar, entre otros.

Los ejemplos de materiales compuestos y propiedades se muestran a continuación. Los materiales compuestos para los siguientes ejemplos se formaron mediante el siguiente procedimiento.

En una realización del procedimiento, un dispositivo de formación de material compuesto, un conjunto de infusión, se ensambló de la siguiente manera. Se proporcionó un molde rígido y se dispusieron sobre el molde una "pila" rectangular de material textil de fibra de vidrio con orientación de fibras especificada y una o más capas de material textil (hojas). Se proporcionó un medio de flujo de resina a lo largo de un extremo de la pila de fibra de vidrio usado como un colector para llevar resina a la pila de fibra de vidrio y se proporcionó un medio de flujo de vacío a lo largo de un extremo de la pila de fibra de vidrio (opuesto al extremo de la resina) para proporcionar un flujo de vacío uniforme desde la pila de fibra de vidrio hasta la fuente de vacío. Se colocó una placa metálica rígida sobre la parte superior de la pila de fibra de vidrio para proporcionar una superficie superior plana y luego se cubrieron los

5 componentes en un envase de plástico flexible ("bolsa") para proporcionar un sellado hermético al vacío entre la superficie del molde y todos los componentes anteriores. Se colocó una manta calefactora flexible con una unidad de control de temperatura para proporcionar un calentamiento uniforme y un control de temperatura preciso durante la parte de curado del ciclo de calentamiento sobre la parte superior del molde y la bolsa. Se conectaron un tubo de resina con una conexión hermética al vacío al medio de flujo de resina y un tubo de vacío con una conexión hermética al medio de flujo de vacío al envase de plástico flexible, y se acopló una bomba de vacío capaz de proporcionar presiones absolutas normalmente de menos de 35 milibar a la tubería de vacío.

10 Luego se realizó el procedimiento encendiendo el vacío al conjunto de infusión con el tubo de resina cerrado, midiendo y mezclando completamente los componentes de resina y de agentes de curado tal como se describen en el presente documento, colocando la resina mezclada en un envase de infusión y asegurando el tubo de resina al envase de infusión. La apertura del tubo de infusión permite que la resina fluya dentro del molde hasta que la resina ha llenado completamente el material textil de fibra de vidrio. Se aplicó calor encendiendo la manta calefactora y calentando hasta la temperatura de curado deseada y se continuó el procedimiento de infusión manteniendo la temperatura de curado durante un tiempo de curado especificado.

15 Los materiales textiles de fibra de vidrio usados para los resultados de prueba notificados fueron materiales textiles cosidos "no rizados" que se usan normalmente para elaborar grandes palas de turbinas eólicas. Se usaron materiales textiles unidireccionales (nominal de 970 gramos/metro cuadrado) y  $\pm 45^\circ$  (nominal de 818 g/metro cuadrado).

De manera adicional, se sometieron a prueba las propiedades usando las siguientes pruebas:

20 La resistencia a la tracción, el módulo de tracción y el alargamiento por tracción de las resinas curadas en los ejemplos se midieron mediante el procedimiento de la norma ISO 527-5. La primera resistencia a la rotura por tracción se determinó como el valor máximo en la curva de tensión-deformación al valor de deformación en el que se observa la primera caída significativa del valor de tensión/aceleración. La resistencia a la flexión a  $0^\circ$  y el módulo de flexión a  $0^\circ$  se midieron mediante el procedimiento de la norma ASTM D790. La resistencia a la cizalladura en el plano se midió mediante la norma ISO 14129.

25 La tabla 6 a continuación ilustra una comparación entre los materiales compuestos elaborados con DDMA y los materiales compuestos de control 1 a diferentes tiempos de curado.

Tabla 6

Prueba de propiedad	Panel de control 1	Panel de control 2	Panel 1 a base de DDMA	Panel 1 a base de DDMA
Sistema de resinas	Mezcla de resina R Agente de curado C	Mezcla de resina R Agente de curado C	Mezcla de resina R Agente de curado C DDMA	Mezcla de resina R Agente de curado C DDMA
Razón de mezcla (partes en peso)	100:30	100:30	100:15:6	100:15:6
Condiciones de curado	75°C a las 5 horas	75°C a las 8,3 horas	72°C y 75°C cada una a las 3 horas	75°C a las 7,5 horas
Resistencia a la tracción transversal (TTS) MPa-1ª rotura	29,9	25,5	51,1	53,7
Deformación por TTS -1ª rotura, %	0,25	0,25	0,56	0,51
Resistencia a la flexión a 0° MPa	813	852	1015	998
Módulo de flexión a 0° GPa	32,7	33,7	33,9	35
Resistencia a la cizalladura en el plano (+45 de tracción), MPa	54,7	N/A	62	N/A

1. La mezcla de resina R contiene el 80% en peso de resina EPON™ 828 y el 20% en peso de diglicidil éter de 1,6-hexanodiol (HDDGE).

2. La mezcla de agente de curado C contiene el 60% en peso de Jeffamine™ D-230 y el 40% en peso de isoforondiamina (IPDA). Tal como se ilustra en la tabla 6, los paneles elaborados con los agentes de

Tal como se ilustra en la tabla 6, los paneles elaborados con los agentes de curado de aminas terciarias y primarias/secundarias de la presente invención mostraron propiedades de resistencia a la tracción transversal y de deformación por tracción transversal inesperada y sorprendentemente mejoradas con resistencia a la flexión a 0° y resistencia a la cizalladura en el plano mejoradas.

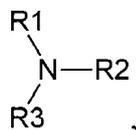
De manera adicional, se produjeron y sometieron a prueba múltiples paneles del panel de control y del panel de DDMA de la tabla 6 para determinar la consistencia de los datos, y se encontraron de manera consistente resultados sorprendentes. Por ejemplo, se midió la resistencia a la tracción transversal para tener un intervalo desde 49 hasta 57,5 MPa en comparación con el intervalo del panel de control de 24,4 a 46,3 MPa. Se encontró que las propiedades de deformación por tracción transversal para los paneles a base de DDMA eran de 0,39 a 0,62 en comparación con de 0,23 a 0,27 de los paneles de control. Se encontró que las propiedades de resistencia a la flexión a 0° para los paneles a base de DDMA eran de 970 a 1051 MPa en comparación con de 729 a 952 MPa de los paneles de control. Se encontró que las propiedades de resistencia a la cizalladura en el plano para los paneles a base de DDMA eran de 60,9 a 63,1 MPa en comparación con los 51,6 a 57,1 MPa de los paneles de control.

Si bien la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos habituales en la técnica apreciarán que la invención se presta por sí misma a variaciones no ilustradas necesariamente en el presente documento.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de curado para sistema de resinas epoxídicas, que comprende un componente de agente de curado que comprende:

un primer compuesto de amina terciaria representado por la fórmula:



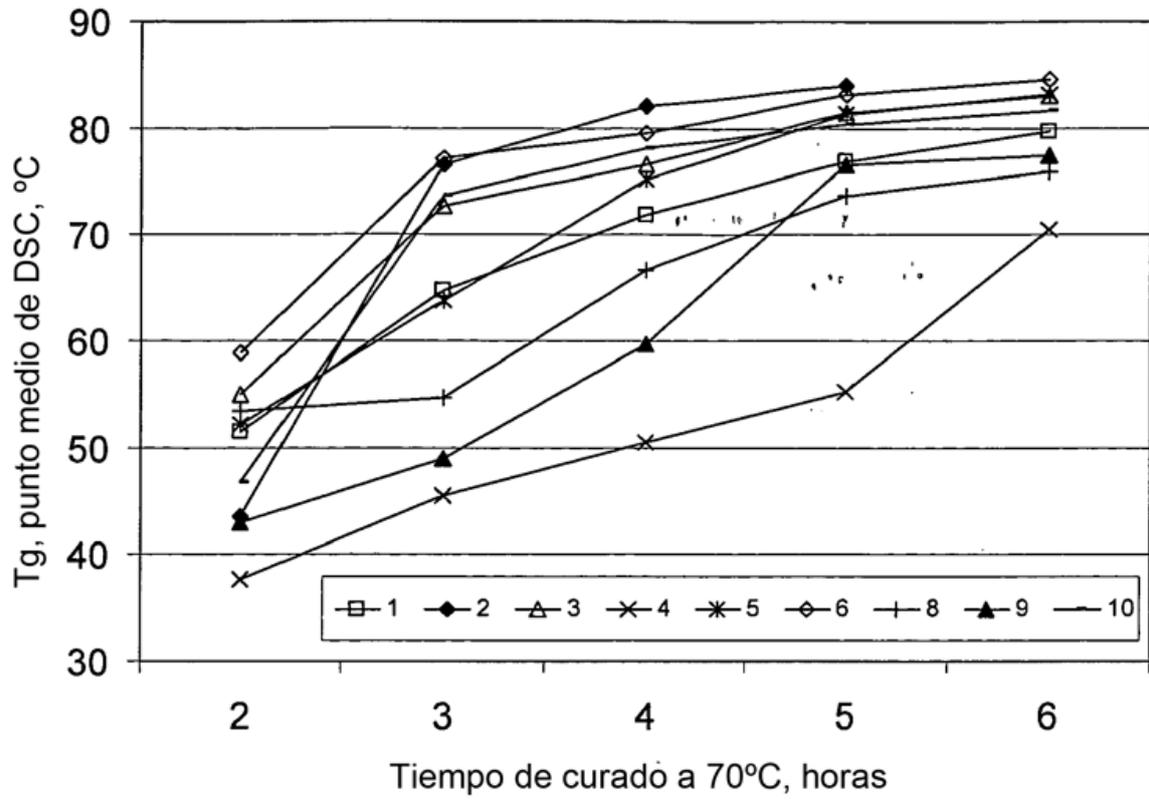
en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional orgánico que tiene desde 1-6 átomos de carbono, y R3 comprende un grupo alquilo, que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono; y

un segundo compuesto de amina que tiene uno o más grupos de amina primaria, uno o más grupos de amina secundaria, o combinaciones de los mismos, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de desde 1:20 hasta 21:20 y la razón molar del segundo compuesto de amina con respecto al primer compuesto de amina es de desde 0,01:1 hasta 100:1.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el segundo compuesto de amina comprende uno o más compuestos de amina seleccionados del grupo que consiste en una poliéter diamina, una diamina de anillo alifático saturada, una amina alifática lineal, y combinaciones de las mismas.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que la razón estequiométrica de los enlaces -NH del segundo compuesto de amina con respecto a los grupos epoxi del componente de resina epoxídica es de hasta 1:1.
4. Composición según la reivindicación 2, en la que, la poliéter amina tiene la fórmula:  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x\text{NH}_2$ , y x es de desde 2 hasta 70.
5. Composición según la reivindicación 1, en la que el grupo R3 comprende un grupo alquilo de 8-12 átomos de carbono seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal, un grupo alquilo ramificado, un grupo alquilo insaturado, un grupo cíclico, un grupo arilalquilo, y combinaciones de los mismos, y en la que el grupo R3 comprende además un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo de amina primaria, un grupo de amina secundaria, un grupo de amina terciaria, y combinaciones de las mismas.
6. Composición según la reivindicación 1, en la que R1 y R2 comprenden cada uno un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un anillo alifático carbocíclico C5-C6, un anillo alifático heterocíclico C5-C6, un anillo alifático saturado C5-C6, un anillo alifático insaturado C5-C6, y combinaciones de los mismos, y en la que R1 y R2 son ambos grupos funcionales metilo.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el primer compuesto de amina se selecciona del grupo que consiste en dodecildimetilamina (DDMA), decildimetilamina (DMA), dimetilaminopropilmetacrilamida, octildimetilamina (ODMA), dimetilaminoetoxietanol (DMAEE), y combinaciones de los mismos, y, además, en la que la amina terciaria comprende dodecildimetilamina, y la segunda amina comprende una mezcla de isoforondiamina y la poliéter amina  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{2,5}\text{NH}_2$ .
8. Composición según la reivindicación 1, en la que R3 comprende un grupo alquilo que tiene una estructura principal de 2-18 átomos de carbono y un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, y combinaciones de los mismos.
9. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente de resina epoxídica comprende un poli(glicidil éter) de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un glicol alifático, un glicol cicloalifático, un triol, un poliol, un poliglicol, y combinaciones de los mismos.
10. Composición según la reivindicación 1, en la que el sistema de resinas epoxídicas comprende además un poli(éster de acrilato o metacrilato) de un poliol.
11. Composición según la reivindicación 1, en la que, cuando se cura, el producto de reacción del componente de resina epoxídica y el agente de curado presenta una  $T_g$  de 75°C o mayor a un tiempo de curado de tres horas o menos tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido.
12. Composición según la reivindicación 1, en la que, cuando se cura, el producto de reacción del componente de resina epoxídica y el agente de curado presenta una temperatura exotérmica máxima de 230°C o menor

para una masa de 100 gramos en un baño de agua a 70°C.

13. Composición según la reivindicación 1, en la que el agente de curado comprende además un compuesto de amina modificada seleccionado del grupo que consiste en una base de Mannich de amina secundaria, un compuesto de poliamida, un aducto de epoxi-amina, y combinaciones de los mismos.
- 5 14. Material compuesto preparado usando una composición de curado según la reivindicación 1, en el que el material compuesto del componente de resina epoxídica y el agente de curado presenta una  $T_g$  de 75°C o mayor a un tiempo de curado de 3 horas o menos tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido, y en el que el material compuesto formado a partir del componente de resina epoxídica y el agente de curado presenta una temperatura exotérmica máxima de 230°C o menor durante la formación..
- 10 15. Material compuesto según la reivindicación 14, en el que el material compuesto incluye además un sustrato de fibras de refuerzo, en el que el sustrato de fibras de refuerzo comprende el 70% en peso de fibras unidireccionales continuas y el 30% en peso de fibras de vidrio E continuas a +/- 45°, y en el que el material compuesto está en forma de una pala de turbina eólica.



**FIG. 1**

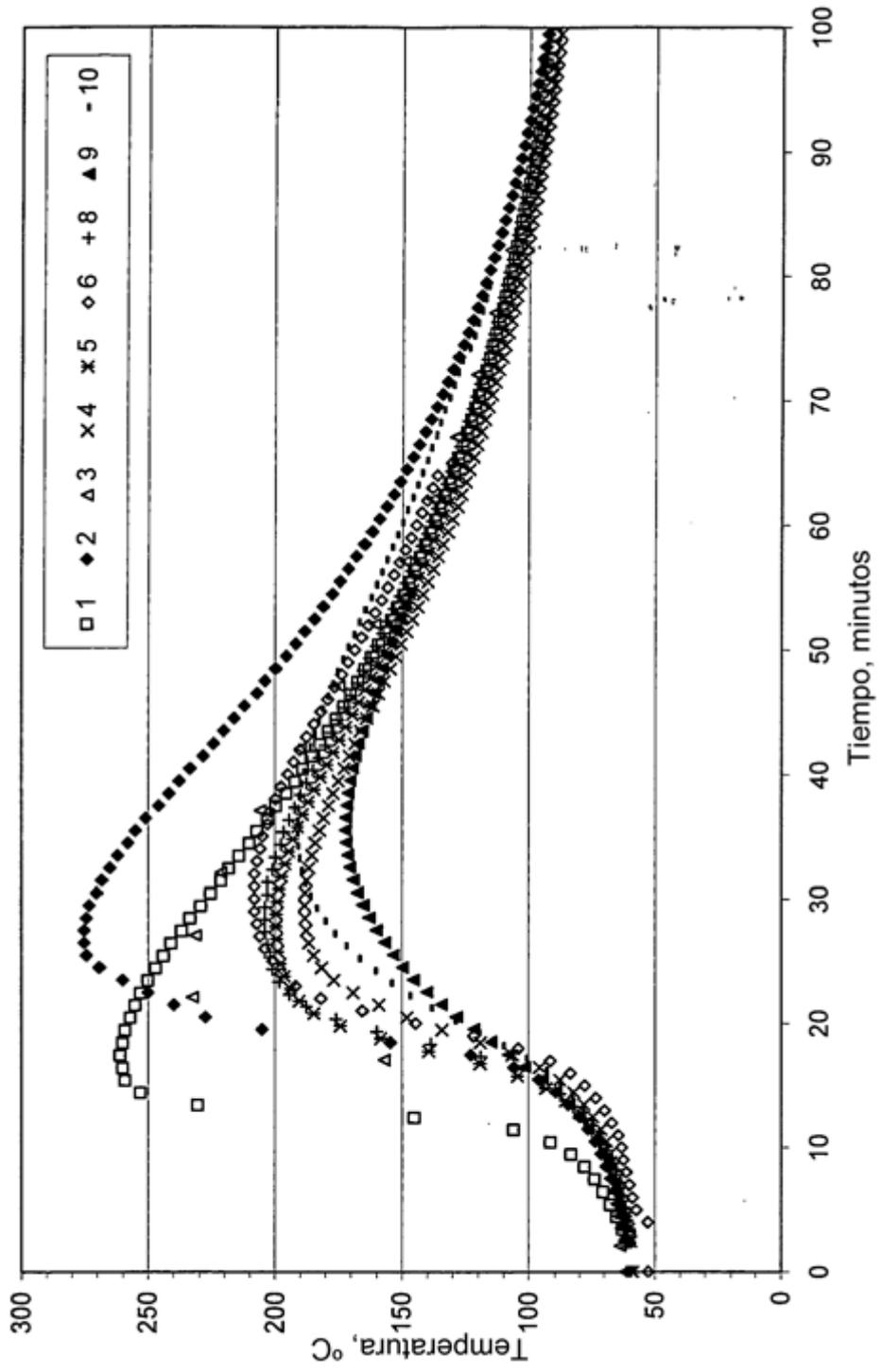
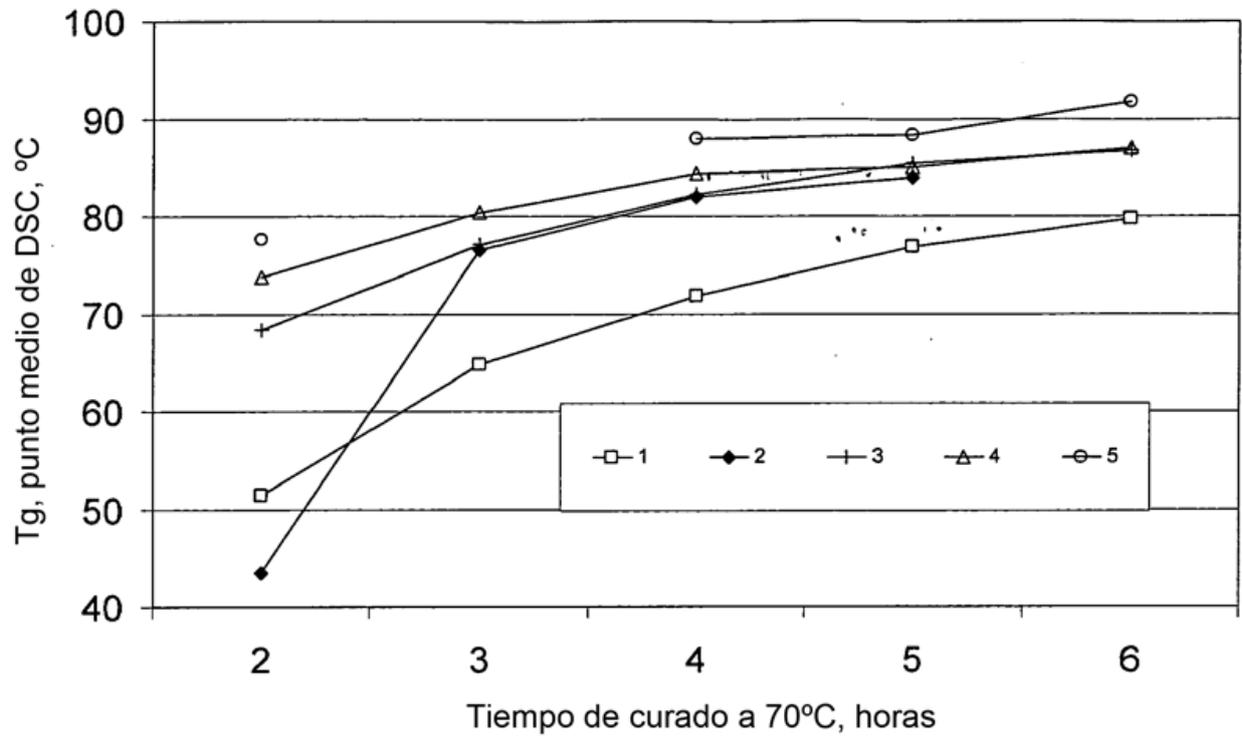


FIG. 2



**FIG. 3**

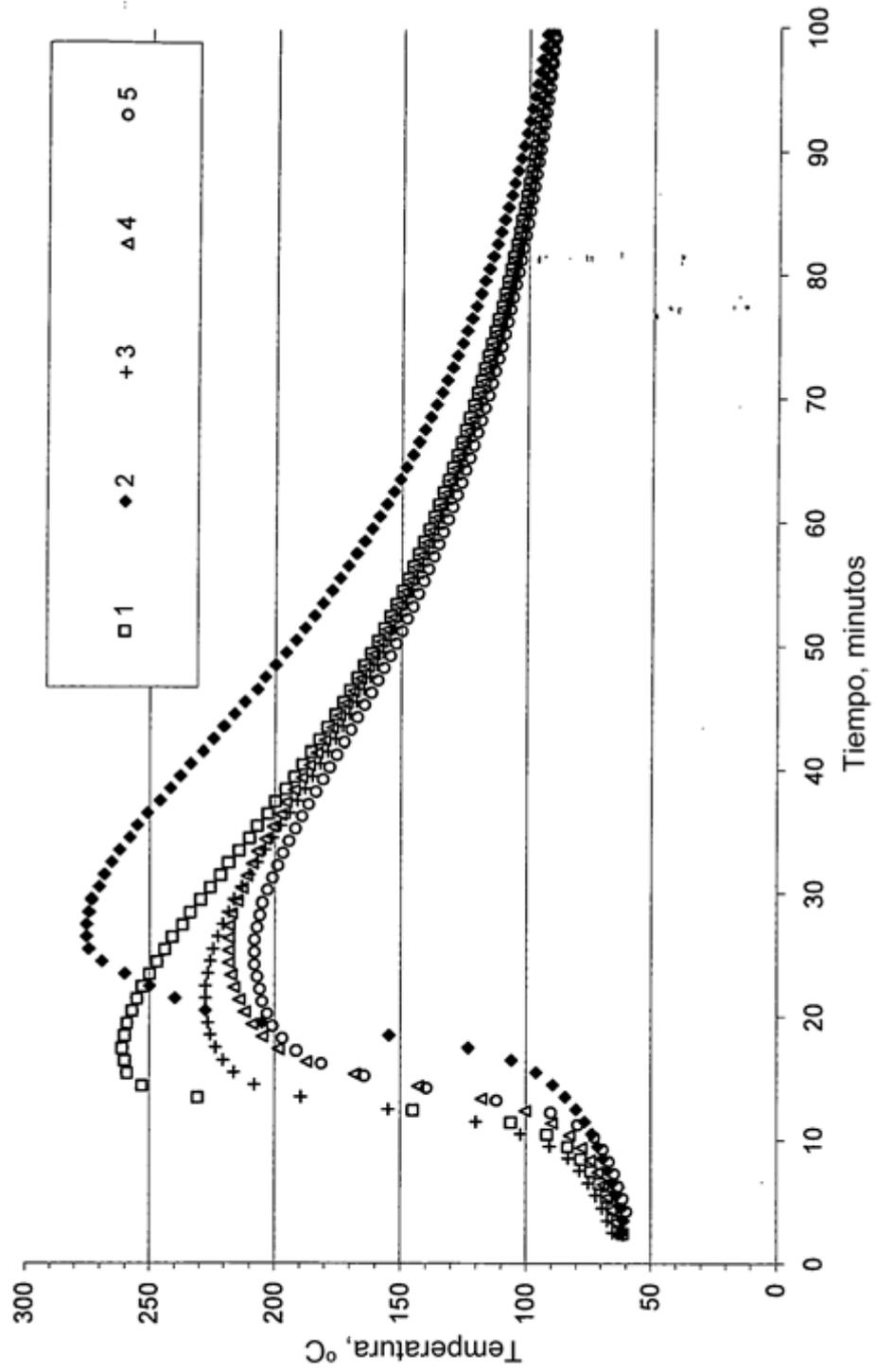


FIG. 4

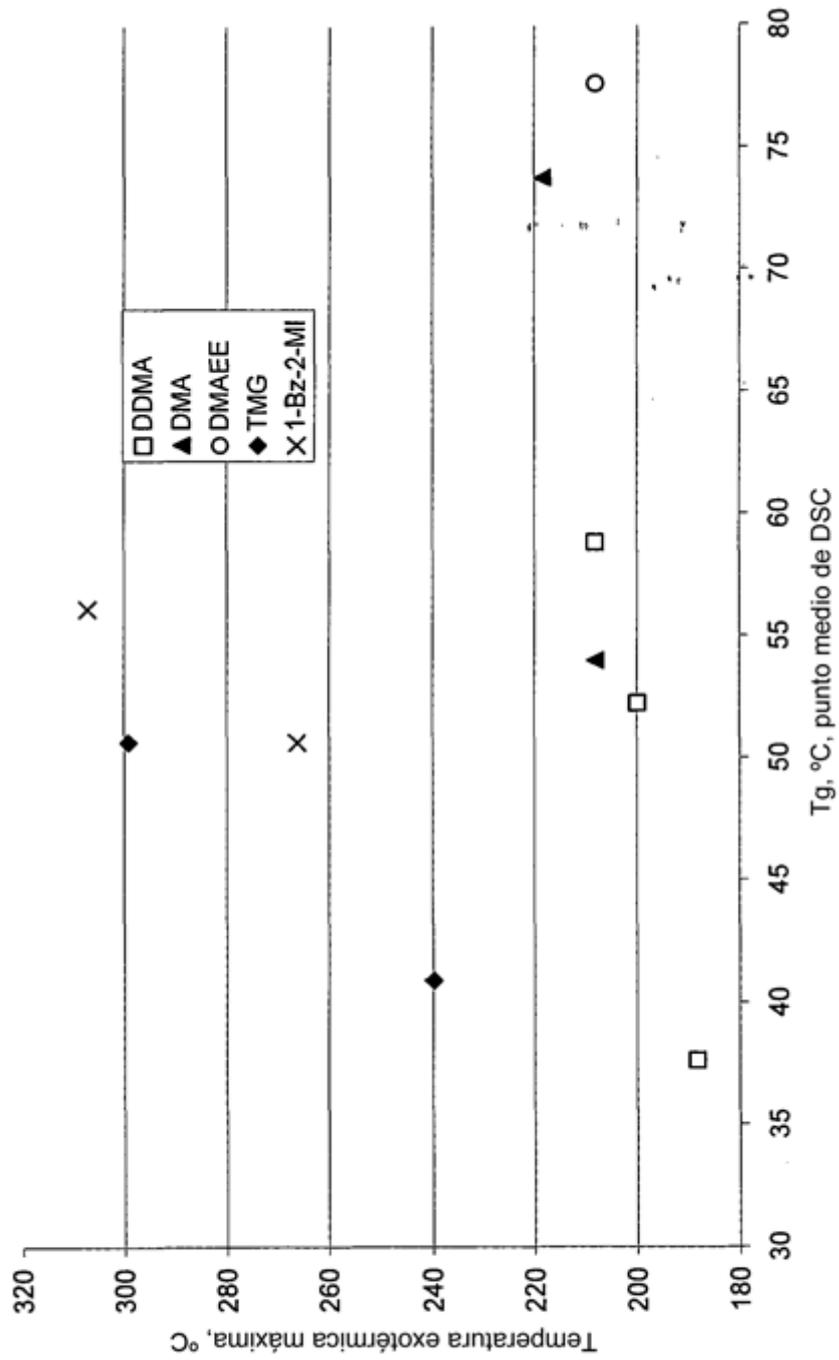


FIG. 5

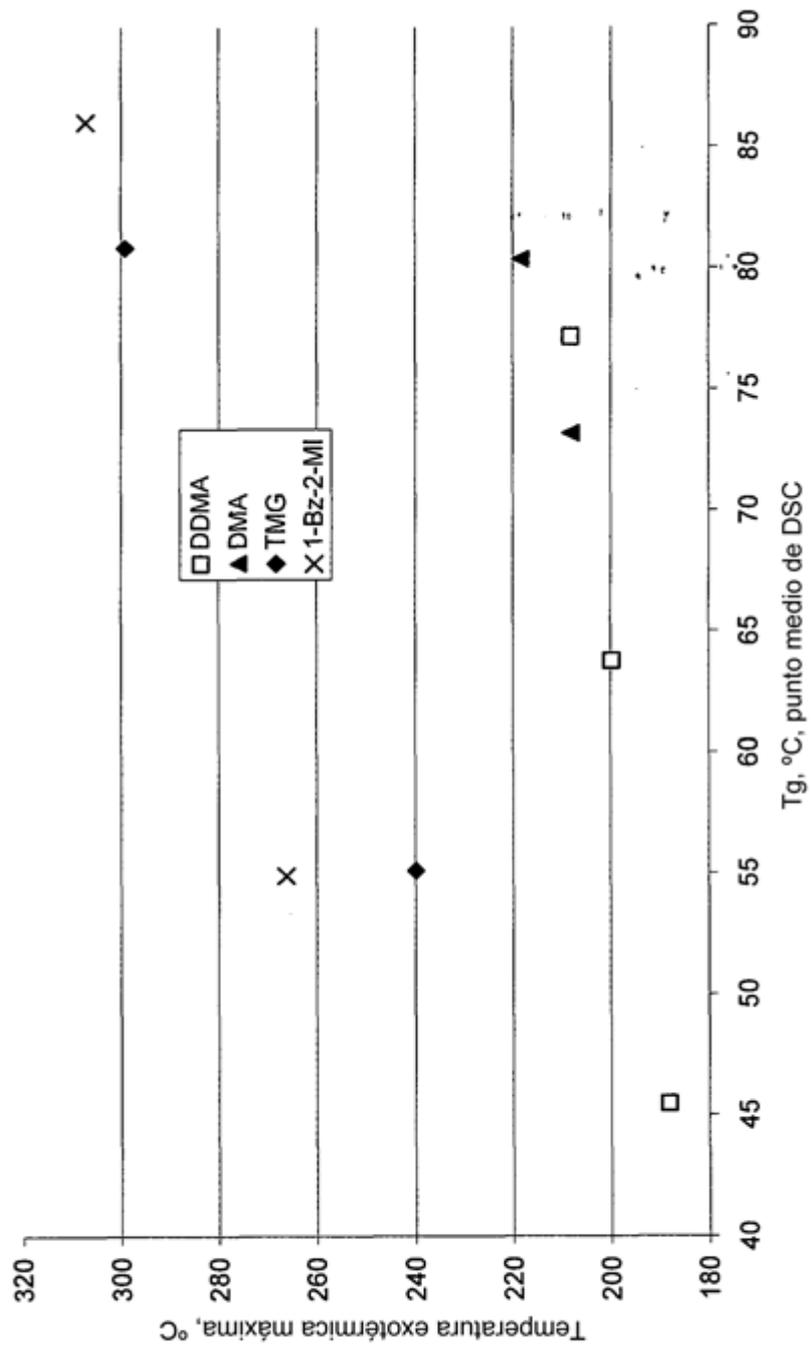


FIG. 6

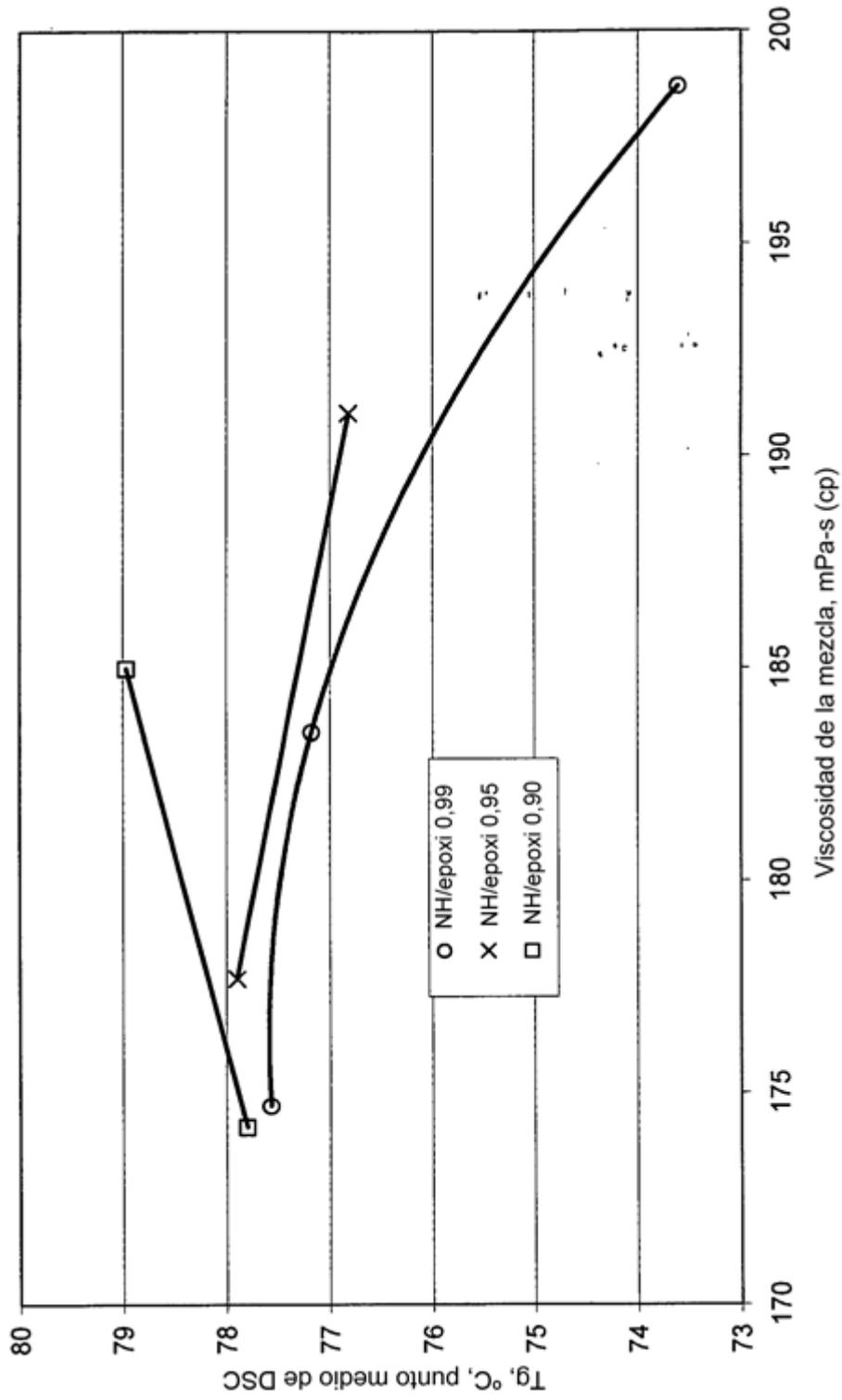


FIG. 7