

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 072**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2020 PCT/EP2020/060220**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2020 WO20212258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2020 E 20716824 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3956378**

54 Título: **Composiciones de matriz de fibra a base de resina de epóxido con etilenaminas sustituidas con alquilo**

30 Prioridad:

**18.04.2019 EP 19170220**

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

**26.10.2023**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Str. 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KOPCZYNSKI, MATTHAEUS;  
ALTENHOFF, ANSGAR GEREON;  
KOLASSA, DIETER;  
ZIPFEL, HANNES FERDINAND;  
EIDAMSHAUS, CHRISTIAN y  
PASTRE, JOERG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 952 072 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de matriz de fibra a base de resina de epóxido con etilenaminas sustituidas con alquilo

5 La presente invención se refiere a composiciones de matriz de fibra a base de resina de epóxido con etilenaminas sustituidas con alquilo, como por ejemplo dimetildietilentiaramina (DMDETA, también dimetil-1,4,7-triazaheptano), como agente de curado. La invención se refiere a otros procedimientos para la fabricación de materiales compuestos curados de la composición de matriz de fibra, en particular procedimiento de pultrusión y de bobina, así como los materiales compuestos curados obtenibles con ellos.

10 Las resinas de epóxido son conocidas en general y, debido a su tenacidad, flexibilidad adherencia y resistencia química, son usadas como materiales para recubrimiento de superficies, como adhesivos y para el moldeo y laminación y para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra.

Partiendo de compuestos de epóxido con por lo menos dos grupos epóxido, puede ocurrir un curado por ejemplo con un compuesto amino con dos grupos amino, mediante una reacción de poliadición (alargamiento de cadena). Los compuestos de amino con elevada reactividad son añadidos en general justo antes del curado deseado. Por ello, tales sistemas son denominados "sistemas de los componentes" (sistemas 2K).

15 Básicamente, los agentes de curado amínicos (agentes de curado de amino) son divididos, de acuerdo con su estructura química en tipos alifáticos, cicloalifáticos o aromático. Adicionalmente, es posible una clasificación del grado de sustitución del grupo amino, que puede ser primario, secundario o también terciario. No obstante, para las aminas terciarias se postula un mecanismo de curado catalítico de resinas de epóxido, mientras para las aminas secundarias y primarias, la construcción de la red de polímero se basa en reacciones de curado estequiométrico.

20 En general se ha mostrado que dentro de los agentes de curado de amina primaria, las aminas alifáticas muestran la reactividad más alta durante curado con epóxido. Usualmente las aminas cicloalifáticas reaccionan usualmente algo más lentamente, mientras las aminas aromáticas (aminas en las cuales el grupo amino está unido directamente a un átomo de C del anillo aromático) exhiben con mucho la reactividad más baja.

25 Estas diferencias conocidas de reactividad son usadas durante el curado de resinas de epóxido, para poder ajustar de acuerdo con la necesidad, el tiempo de procesamiento y la velocidad de curado. Para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra (materiales compuestos) es deseable si la composición de resina de epóxido (componente de matriz) usada para la integración o impregnación de las fibras de refuerzo exhibe un tiempo de procesamiento (tiempo útil de aplicación: intervalo de tiempo en el cual puede procesarse la composición) tan largo como sea posible. Durante la fabricación de materiales compuestos mediante el procedimiento de procedimiento de pultrusión (*Pultrusion*), procedimiento de intrusión o de inyección como infusión al vacío (VARTM) o presión de atomización (RTM) es necesario un tiempo de procesamiento suficientemente largo, para que el componente de matriz humedezca bien las fibras de refuerzo y se distribuya homogéneamente alrededor de las fibras de refuerzo, en particular durante la fabricación de componentes grandes. Por la misma razón es deseable también una baja viscosidad mixta del componente de matriz. Simultáneamente, el componente de matriz debería curar a temperatura elevada en un tiempo aceptable, para hacer posibles corto ciclos de fabricación y con ello una elevada productividad.

35 Las aminas cicloalifáticas como por ejemplo la isofofondiamina (IPDA) hacen posible un tiempo de procesamiento comparativamente largo y, en una formulación adecuada, simultáneamente también una elevada velocidad de curado y baja viscosidad (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2012, Vol. 13, Epoxi Resins, H. Fam & M. Marks, cap. 15.1.1.2, Tab. 14 (en línea: 15.10.2005, DOI: 10.1002/14356007.a09\_547.pub2)). Además, las resinas de epóxido, que fueron curadas con aminas cicloalifáticas como IPDA, por regla general se distinguen por una elevada temperatura de transición vítrea. Por ello las aminas cicloalifáticas son usadas también en particular para la fabricación de materiales compuestos. Las aminas aromáticas y anhídridos que son usados así mismo durante la fabricación de materiales compuestos, tienen como desventaja que son necesarios largos tiempos de curado o elevadas temperaturas de curado. Además, el curado con anhídridos conduce por regla general a resinas más bien quebradizas. El documento EP2307358 A describe que mediante la adición de tetrametilguanidina durante un curado de resina de epóxido con IPDA y Polyetheramin D230, simultáneamente pueden prolongarse el tiempo útil de aplicación y elevarse la velocidad de curado. No obstante, los sistemas allí descritos exhiben temperaturas de transición vítrea comparativamente bajas.

50 La fabricación de materiales compuestos mediante el procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) impone requerimientos particulares para la composición curable. Durante el procedimiento de pultrusión se halan haces de fibras largas (por ejemplo fibras de vidrio, de carbono o de aramida) en un proceso continuo mediante un dispositivo, en el cual se impregnan los haces de fibras en primera instancia con una composición curable (componente de matriz) y a continuación se curan a elevada temperatura hasta dar el componente compuesto (perfil de pultrusión). Como componentes de matriz se usan por regla general composiciones curables a base de resinas de poliéster o resinas de epóxido. La impregnación de las filas puede ocurrir por ejemplo halando las fibras a través de un baño con el componente de matriz (procedimiento de tina o "pultrusión a base de baño de resina"), o inyectando el componente de matriz bajo presión entre las fibras (procedimiento de inyección o "pultrusión de resina por inyección"). Para el curado y moldeo hala la cuerda de fibra impregnada a través de un tramo caliente, donde el componente de matriz es

curado temperaturas en el intervalo de 100 a 200 °C. Para el procedimiento de pultrusión el componente de matriz tiene que exhibir, por un lado, un tiempo útil de aplicación suficientemente largo para la realización de la etapa de impregnación, aunque por otro lado también tiene que curar rápidamente a temperatura elevada. La velocidad de curado limita la velocidad con la cual la cuerda de fibra puede ser halada a través del tramo caliente, y con ello limita el rendimiento del procedimiento. En la práctica como componente de matriz se utilizan usualmente sistemas de resina de epóxido, que se basan en un anhídrido como agente de curado en combinación con un acelerador (por ejemplo imidazoles o aminas terciarias) (descrito por ejemplo en la especificación técnica publicada en 2012 por la compañía Huntsman para mezclas de Araldite® LY 1564 (mezcla de resina de epóxido de bisfenol A y el diluyente de reactivos butanodioldiglicidiléter), Aradur® 917 (mezcla de anhídrido 4-metiltetrahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico) y Accelerator 960-1 (2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol) o para mezclas de Araldite® LY 1556 (resina de epóxido de bisfenol A), Aradur® 917 y Accelerator DY 070 (1-metilimidazol)). De modo desventajoso, el curado con anhídrido de resinas de epóxido da como resultado, a diferencia del curado con amina, productos comparativamente quebradizos (Lee & Neville, Handbook of Epoxy Resins (1967), pp. 12-36f).

El documento WO2016/177533 describe un procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) para la fabricación de barras de refuerzo con un componente de matriz de resina de epóxido y agente de curado de amina, por ejemplo IPDA. En consecuencia, mediante el uso de IPDA en lugar de un agente de curado de anhídrido, se alcanza una estabilidad mejorada a los álcalis y una elevada temperatura de transición vítrea. El tiempo útil de aplicación para sistemas de resina de epóxido a base de IPDA es incluso claramente menor que el de sistemas a base de agente de curado de anhídrido, pero es suficiente para la aplicación en el procedimiento de pultrusión.

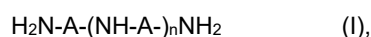
El documento EP0133154A1 divulga un material compuesto de fibra impregnado con una matriz de resina de epóxido curable, que contiene una monoamina alifática primaria.

Por ello, con este antecedente, se buscan composiciones de matriz de fibra a base de resina de epóxido con agente de curado de amina, en particular para el procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) que se distingan, de manera similar a los sistemas de resina de epóxido con el agente de curado de amina IPDA cicloalifática conocido, por un tiempo útil de aplicación comparativamente largo y una baja viscosidad mixta a temperatura ambiente (23 °C), que conduzcan a resinas curadas de epóxido con elevada temperatura de transición vítrea y buenas propiedades mecánicas (como en particular una baja fragilidad), pero que simultáneamente hagan posibles elevadas velocidades de curado con temperaturas medias de curado, por ejemplo 70 a 180 °C, en particular 90 a 150 °C.

La invención basa su objetivo, en suministrar en particular para el procedimiento de pultrusión (*Pultrusion*), aquellas composiciones de matriz de fibra a base de resina de epóxido con velocidad mejorada de curado a temperaturas medias de curado de 70 a 180 °C, en particular 90 a 150 °C, simultáneamente con tiempo útil de aplicación comparativamente prolongado y baja viscosidad mixta a temperatura ambiente. Preferiblemente, la composición debería hacer posibles de modo similar elevadas temperaturas de transición vítrea y buenas propiedades mecánicas (en particular bajo fragilidad) para resina curada, como la composición de resina de epóxido y el agente de curado de amina IPDA cicloalifática.

En el marco de esta invención se encontró que el uso de etilenaminas sustituidas con alquilo, como por ejemplo dimetildietilentriamina (DMDETA), aunque estructuralmente una amina alifática, exhibe un tiempo útil de aplicación y viscosidad mixta a temperatura ambiente comparables con el agente de curado de amina IPDA cicloalifática, y conduce a una resina curada de epóxido con similar temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas similarmente buenas, pero simultáneamente cura de modo particularmente rápido a una temperatura media de curado de 70 a 180 °C, en particular 90 a 150 °C, y con ello es particularmente bien adecuado para el uso en el procedimiento de pultrusión (*pultrusion*). Las etilenaminas sustituidas con alquilo, como por ejemplo DMDETA, combinan de modo inesperado el curado rápido típico para las aminas alifáticas con tiempos útiles de aplicación prolongados y elevadas temperaturas de transición vítrea, típicos de las aminas cicloalifáticas.

De manera correspondiente, la presente invención se refiere a una composición de matriz de fibra, con un componente de fibra, consistente en fibras de refuerzo, y un componente de matriz, que comprende resina de epóxido y agente de curado, caracterizada porque el agente de curado comprende por lo menos una etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I,



como por ejemplo dimetildietilentriamina (DMDETA),

en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo etileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CHR-, con R = H, etilo o metilo,

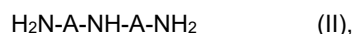
aunque por lo menos un A de la etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I es un grupo alquiletileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CHR-, con R = etilo o metilo, y

en donde n = 1 a 4, preferiblemente n = 1 o 2, en particular n = 1.

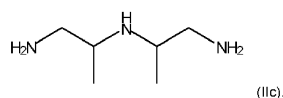
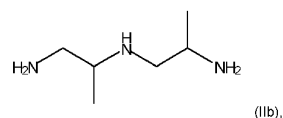
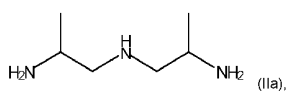
En una forma preferida de realización, la etilenamina sustituida con alquilo de acuerdo con la invención es un compuesto de la fórmula I,

en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo metiletileno de la fórmula  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , y en donde n = 1 a 4, preferiblemente n = 1 o 2.

- 5 En una forma de realización particularmente preferida, la etilenamina sustituida con alquilo es dimetildietilentriamina (DMDETA), un compuesto de la fórmula II o una mezcla de isómeros de varios compuestos de la fórmula II,



- 10 en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo metiletileno de la fórmula  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ . Preferiblemente, la DMDETA de acuerdo con la invención es un isómero de la fórmula IIa, IIb o IIc, o una mezcla de los isómeros de las fórmulas IIa, IIb y IIc (o una mezcla de dos de estos tres isómeros),



- 20 Durante el uso de acuerdo con la invención de mezclas de isómeros de DMDETA se usan en particular mezclas que consisten esencialmente en los compuestos de las fórmulas IIa y IIb. Éstas mezclas consisten por ejemplo en por lo menos 60 % en peso, en particular en por lo menos 80 % en peso de los compuestos de las fórmulas IIa y IIb.

- 25 El peso equivalente empírico del agente de curado de amina (*empiric amine hardener equivalent weight*,  $\text{AHEW}_{\text{emp}}$ ) de la DMDETA de acuerdo con la invención está preferiblemente en el intervalo de 25 a 30 g/eq.

La aplicabilidad básica de DMDETA como agente de curado para resinas de epóxido fue mencionada por Akhmadeyeva y Zagidullin (editados por Mukmeneva, *Materialy Yubileinoi Nauchno-metodicheskoi Konferentsii "III Kirpichnicovskie Chteniya"*, Kazan, Federación Rusa, Mar. 25-28, 2003, pp. 473-475), sin entrar allí en más detalle.

- 30 Las resinas de epóxido de acuerdo con esta invención poseen usualmente 2 a 10, preferiblemente 2 a 6, muy particularmente preferido 2 a 4 y en particular 2 grupos epóxido. Los grupos epóxido son en particular grupos glicidiléter, como surgen durante la reacción de grupos alcohol con epiclorhidrina. Las resinas de epóxido pueden ser compuestos de bajo peso molecular, que en general tienen un promedio de peso molar ( $M_n$ ) menor que 1.000 g/mol o pueden ser compuestos de alto peso molecular (polímeros). Tales resinas de epóxido poliméricas tienen preferiblemente un grado de oligomerización de 2 a 25, particularmente preferido de 2 a 10 unidades. Puede tratarse de compuestos alifáticos, también cicloalifáticos o de compuestos con grupos aromáticos. En particular las resinas de epóxido son compuestos con dos anillos aromáticos o alifáticos de seis miembros o sus oligómeros. Son de importancia técnica las resinas de epóxido, que son obtenibles mediante reacción de la epiclorhidrina con compuestos que tienen por lo menos dos átomos son reactivos de H, en particular con polioles. Son de importancia particular resinas de epóxido, que son obtenibles por reacción de la epiclorhidrina con compuestos que contienen por lo menos dos, preferiblemente dos grupos hidroxilo y dos anillos aromáticos o alifáticos de 6 miembros. Como tales compuestos se mencionan en particular Bisfenol A y Bisfenol F, así como Bisfenol A y Bisfenol F hidrogenados - las correspondientes resinas de epóxido son el diglicidiléter de Bisfenol A o Bisfenol F, o de Bisfenol A o Bisfenol F hidrogenado. como resina de epóxido de acuerdo con esta invención se utiliza usualmente Bisfenol-A-diglicidiléter (DGEBA). Las resinas de epóxido adecuadas de acuerdo con esta invención son también tetraglicidil-metilendianilina (TGMDA) y triglicidilaminofenol o sus mezclas. Entran en consideración también productos de reacción de la epiclorhidrina con otros fenoles, por ejemplo, con cresoles o productos de adición de fenol-aldehído, como resinas de fenol-formaldehído, en particular Novolacas. Son adecuadas también resinas de epóxido, que se derivan de la epiclorhidrina. Entran en consideración, por ejemplo, resinas de epóxido, que contienen grupos epóxido por reacción con glicidil(met)acrilato. Preferiblemente se usan resinas de epóxido o sus mezclas, que son líquidas a temperatura ambiente (23 °C). El peso equivalente de epóxido (EEW) indica el promedio de masa de la resina de epóxido en g por mol de grupos epóxido.
- 50

Preferiblemente, el componente de matriz de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención consiste en por lo menos 50 % en peso de resina de epóxido.

En una forma de realización particular, la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente diluyentes de reactivos. En el sentido de la invención, los diluyentes de reactivos son compuestos que disminuyen la viscosidad mixta (también viscosidad inicial) de la composición curable y en el curso del curado de la composición curable llegan a una unión química con la red que se forma de resina de epóxido y agente de curado. En el sentido de esta invención, los diluyentes preferidos de reactivos son compuestos de bajo peso molecular orgánicos, preferiblemente alifáticos con uno o varios grupos epóxido.

Los diluyentes de reactivos de acuerdo con la invención son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en 1,4-butanodiolbisglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter (HDDE), glicidilneodecanoato, glicidilversatato, 2-etilhexilglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, p-tert-butilglicidiléter, butilglicidiléter, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-glicidiléter, alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-glicidiléter, nonilfenilglicidiléter, p-tert-butilfenilglicidiléter, fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, polioxipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter (TMP), glicerintriglicidiléter, triglicidilparaaminofenol (TGPAP), dióxido de divinilbencilo y diepóxido de dicitlopentadieno. Particularmente se prefiere que sean elegidos de entre el grupo consistente en 1,4-butanodiolbisglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter (HDDE), 2-etilhexilglicidiléter, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-glicidiléter, alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-glicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, p-tert-butilglicidiléter, butilglicidiléter, nonilfenilglicidiléter, p-tert-butilfenilglicidiléter, fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter (TMP), glicerintriglicidiléter, dióxido de divinilbencilo y diepóxido de dicitlopentadieno. En particular son elegidos de entre el grupo consistente en 1,4-butanodiolbisglicidiléter, alquil C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-monoglicidiléter, alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-monoglicidiléter, 1,6-hexanodiolbisglicidiléter (HDDE), neopentilglicoldiglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter (TMP), glicerintriglicidiléter y diepóxido de dicitlopentadieno.

Los diluyentes de reactivos constituyen preferiblemente una proporción de hasta 30 % en peso, particularmente preferido a 25 % en peso, en particular de 1 a 20 % en peso, referida a la cantidad de resina de epóxido.

El agente de curado del componente de matriz de acuerdo con la invención puede contener, aparte de la etilamina sustituida con alquilo de acuerdo con la invención, aún otras poliaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas u otras monoaminas primarias. Como poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas son adecuadas por ejemplo dician, dimetilidicican (DMDC), isoformondiamina (IPDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), bis(p-aminociclohexil)metano (PACM), metilendianilina (por ejemplo 4,4'-metilendianilina), polieteraminas, como Polyetheramin D230, Polyetheramin D400, Polyetheramin D2000 o Polyetheramin T403, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina (DODA), 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina (TTD) poliaminoamidas como Versamid 140, diaminodifenilmetano (DDM), diaminodifenilsulfona (DDS), 2,4-toluenodiamina, 2,6-toluenodiamina, 4-metilciclohexano-1,3-diamina, 2-metilciclohexano-1,3-diamina, mezclas de 4-metilciclohexano-1,3-diamina y 2-metilciclohexano-1,3-diamina (MCDA), 1,2-diaminociclohexano (DACH), 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, 2,6-diamino-3,5-dietiltolueno (DETDA), 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, diaminodifenilóxido, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo, 1,12-diaminododecano, 1,10-diaminododecano, 1,5-diaminopentano (cadaverina), 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 2,2'-oxi-bis(etilamina), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicitlohexilmetano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, etilendiamina, hexametilendiamina, mentendiamina, meta-xililendiamina (MXDA), productos de reacción de 1,3-bencenodimetanamina con estireno (Gaskamine® 240), N-(2-aminoetil)piperazina (AEPIP), neopentanodiamina, norbornanodiamina, dimetilaminopropilaminopropilamina (DMAPAPA), octanometilendiamina, 4,8-diaminotriciclo[5.2.1.0]decano, trimetilhexametilendiamina, y piperazina. Son particularmente adecuadas como poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas adicionales, dician, dimetilidicican (DMDC), isoformondiamina (IPDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), bis(p-aminociclohexil)metano (PACM), polieteraminas, como Polyetheramin D230, Polyetheramin D400, Polyetheramin D2000 o Polyetheramin T403, 4,9-dioxa-1,12-dodecanodiamina (DODA), 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina (TTD) poliaminoamidas como Versamid 140, 4-metilciclohexano-1,3-diamina, 2-metilciclohexano-1,3-diamina, mezclas de 4-metilciclohexano-1,3-diamina y 2-metilciclohexano-1,3-diamina (MCDA), 1,2-diaminociclohexano (DACH), 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, 2,6-diamino-3,5-dietiltolueno (DETDA), 1,5-diaminopentano (cadaverina), meta-xililendiamina (MXDA), productos de reacción de 1,3-bencenodimetanamina con estireno (Gaskamine® 240), N-(2-aminoetil)piperazina (AEPIP) y dimetilaminopropilaminopropilamina (DMAPAPA). Como monoaminas primarias adicionales son adecuadas por ejemplo dimetilaminopropilamina (DMAPA) y dietilaminopropilamina (DEAPA).

En una forma de realización particular, la etilamina sustituida con alquilo de acuerdo con la invención representa por lo menos 50 % en peso, particularmente preferido por lo menos 80 % en peso, muy particularmente preferido por lo menos 90 % en peso, referido a la cantidad total del agente de curado en la composición de matriz de fibra. En una forma preferida de realización, la composición de matriz de fibra no contiene agentes de curado de anhídrido. En una forma de realización particular, la composición de matriz de fibra no contiene, aparte de la etilamina sustituida con alquilo de acuerdo con la invención, ningún otro agente de curado.

En el marco de la presente invención se entiende por un agente de curado, un agente de curado de amina o un agente de curado de anhídrido. En el marco de la presente invención, se entiende por un agente de curado de amina una amina con una funcionalidad NH de  $\geq 2$  (de acuerdo con ello, por ejemplo una monoamina primaria exhibe una funcionalidad NH de 2, una diamina primaria exhibe una funcionalidad NH de 4 y una amina con 3 grupos amino

secundarios exhibe una funcionalidad NH de 3). En el marco de la presente invención, se entiende por un agente de curado de anhídrido, un anhídrido intramolecular de ácido carboxílico como por ejemplo anhídrido 4-metiltetrahidroftálico.

Preferiblemente, para el componente de matriz de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, los compuestos de epóxido (resinas de epóxido incluyendo cualquier diluyente de reactivos que exhibe grupos epóxido) y agente de curado de amina son usados en relación aproximadamente estequiométrica, referida a los grupos epóxido o la funcionalidad NH. Las relaciones particularmente adecuadas de grupos epóxido a la funcionalidad NH son por ejemplo 1:0,8 a 1:1,2. Alternativamente, en una forma de realización particular de la invención, los compuestos de epóxido (resinas de epóxido incluyendo cualquier diluyente de reactivos que exhibe grupos epóxido) y agente de curado de amina son usados en el componente de matriz de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, en una relación aproximadamente equivalente, preferiblemente en una relación en el intervalo de 1:0,8 a 1:1,2 referida al EEW de los compuestos de epóxido y al AHEW<sub>emp</sub> del agente de curado de amina.

Preferiblemente las fibras de refuerzo de acuerdo con la invención son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida o fibras de basalto o mezclas de ellas. Particularmente preferido, son fibras de vidrio y fibras de carbono, en particular fibras de vidrio. Como fibras de vidrio se utilizan usualmente fibras de vidrio E, pero también aquellas de vidrio, vidrio R, vidrio S y vidrio T. Mediante la elección del tipo de vidrio puede influirse en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. De acuerdo con la invención, se usan las fibras de refuerzo como fibras individuales, aunque preferiblemente filamentos de fibras (filamentos), cuerdas de fibra (fibras para hilar), esteras de fibra (esteras) o como combinaciones de ellas. Particularmente preferido, las fibras de refuerzo son usadas en forma de cuerdas de fibra (fibras para hilar). Las fibras de refuerzo pueden estar presentes por ejemplo como piezas de fibra corta con una longitud de pocos mm a cm o como piezas de fibra larga con una longitud de pocos cm a pocos m o piezas de fibra larga con una longitud en el intervalo de pocos m o más. De acuerdo con la invención, preferiblemente se usan, en particular para el procedimiento de pultrusión o el procedimiento de bobina, fibras de refuerzo en forma de filamentos de fibra sin fin, cuerdas de fibra sin fin o esteras de fibra sin fin. En el sentido de la invención, los filamentos de fibra sin fin, cuerdas de fibra sin fin o esteras de fibra sin fin tienen una longitud de por lo menos 10 m, preferiblemente de por lo menos 100 m, en particular de por lo menos 200 m.

La composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención puede contener también otros aditivos, como por ejemplo diluyentes inertes, aceleradores de curado, pigmentos, colorantes, materiales de relleno, agentes de separación, agentes que elevan la tenacidad (endurecedores), agentes de fluidez, inhibidores de espuma (*anti-foamer*), agentes ignífugos o agentes espesantes. Tales aditivos son añadidos usualmente en cantidades funcionales, por consiguiente por ejemplo un pigmento en una cantidad que conduce al color deseado para la composición. Usualmente las composiciones de acuerdo con la invención contienen de 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso, por ejemplo 2 a 20 % en peso para la totalidad de todos los aditivos, referido a la totalidad de la composición de matriz de fibra. En el marco de esta invención, se entiende por aditivos todas las adiciones a la composición de matriz de fibra, que no son compuesto de epóxido ni agente de curado (agente de curado de amina y/o agente de curado de anhídrido) ni fibra de refuerzo.

Preferiblemente, la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención es fibra de refuerzo impregnada con componente de matriz.

La presente invención se refiere también al uso de la etilenamina sustituida con alquilo de acuerdo con la invención, como agente de curado para la fabricación de materiales compuestos a base de resina de epóxido.

La DMDETA puede surgir por ejemplo como producto secundario durante la fabricación de 1,2-propanodiamina (PDA) mediante aminación de monoisopropanolamina (MIPOA) con amoníaco. Alternativamente, también puede ser fabricada de modo focalizado mediante alcoholaminación catalítica de MIPOA con PDA en presencia de hidrógeno y, dado el caso, también amoníaco. Además, puede fabricarse DMDETA también, de acuerdo con Akhmadeyeva y Zagidullin (editado por Mukmeneva, Materialy Yubileinoi Nauchno-metodicheskoi Konferentsii "III Kirpichnicovskie Chteniya", Kazan, Federación Rusa, Mar. 25-28, 2003, pp. 473-475) partiendo de 1,2-dicloropropano. Otras etilenaminas sustituidas con alquilo de acuerdo con la invención pueden ser fabricadas de manera correspondiente.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos curados de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención. En el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de tales materiales compuestos curados, se suministra la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención y a continuación se cura. Para ello se ponen en contacto los constituyentes del componente de matriz y se mezclan, se ponen en contacto con las fibras de refuerzo (impregnación de las fibras de refuerzo con el componente de matriz o mezcla (o incorporación) de las fibras de refuerzo en el componente de matriz) y a continuación se cura a una temperatura practicable para la aplicación. Preferiblemente el suministro de la composición de matriz de fibra ocurre mediante impregnación de las fibras de refuerzo con el componente de matriz. Preferiblemente, el curado ocurre a una temperatura de por lo menos 70 °C, particularmente preferido de por lo menos 90 °C. El curado puede ocurrir a temperaturas inferiores a 180 °C, en particular a temperaturas inferiores a 150 °C, en particular puede ocurrir en un intervalo de temperatura de 70 a 180 °C, muy particularmente preferido en un intervalo de temperatura de 90 a 150 °C. El curado puede ocurrir preferiblemente bajo presión normal.

Otro objetivo de la invención es el material compuesto curado de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, en particular de fibras de refuerzo impregnadas con componente de matriz. En particular es un objetivo de la invención el material compuesto curado que es obtenible o ha sido obtenido mediante curado de una o composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, en particular las fibras de refuerzo impregnadas con componente de matriz. En particular es un objetivo de la invención del material compuesto curado que es obtenible o ha sido obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material compuesto curado. Los materiales compuestos curados de acuerdo con la invención, o sus componentes de matriz, exhiben una temperatura Tg de transición vítrea comparativamente elevada.

Como procedimiento de acuerdo con la invención particularmente preferido para la fabricación de materiales compuestos curados, por ejemplo de barras de refuerzo (*rebars*), es objetivo de la invención también un procedimiento de pultrusión (*pultrusion*), que comprende las siguientes etapas:

a. Arreglo de una multiplicidad de fibras de refuerzo hasta dar un haz,

b. halar el haz a través de un dispositivo de impregnación, en donde las fibras de refuerzo del haz son impregnadas con una composición curable, y

c. halar el haz de fibras de refuerzo impregnadas a través de un dispositivo de calentamiento, en el cual el haz es curado a una temperatura en el intervalo de 70 a 180 °C hasta dar un material compuesto curado,

caracterizado porque la composición curable es el componente de matriz de acuerdo con la invención. preferiblemente las fibras de refuerzo son fibras de vidrio o fibras de carbono, en particular son fibras de vidrio, preferiblemente con longitudes de por lo menos 1 m, en particular de por lo menos 10 m. Preferiblemente las fibras de refuerzo están presentes en forma de filamentos de fibras sin fin (filamentos), cuerdas de fibra sin fin (fibras para hilar) o esteras de fibra sin fin (esteras) o como combinaciones de ellas. Para evitar la ocurrencia de fibras inmediatamente en la superficie del haz, puede añadirse al haz aún un velo superficial (*surface veil*) rico en componente de matriz. Preferiblemente el dispositivo de impregnación de la etapa b es una tina llena con la composición curable, en la cual se empapa el haz de fibras de refuerzo, o es un dispositivo de inyección dotado con la composición curable, con el cual se inyecta la composición curable bajo presión en el haz sobre la superficie de las fibras de refuerzo. En particular, el dispositivo de impregnación de la etapa b es un dispositivo de inyección dotado con la composición curable, con el cual se inyecta la composición curable bajo presión en el haz sobre la superficie de las fibras de refuerzo. Preferiblemente el curado del haz de fibras de refuerzo impregnadas ocurre en el dispositivo de calentamiento de la etapa c, a una temperatura en el intervalo de 90 a 150 °C. En una forma de realización particular del procedimiento, el haz de fibras de refuerzo puede ser esparcido en el dispositivo de impregnación, para la mejor impregnación. En una forma de realización particular, el haz fibras de refuerzo impregnadas puede ser moldeado durante el curado en el dispositivo de calentamiento, hasta dar una sección transversal específica (por ejemplo hasta una sección transversal rectangular o una circular, de modo que el material compuesto curado surge en forma de perfiles con la sección transversal específica. Preferiblemente, el procedimiento de pultrusión es ejecutado como proceso continuo. El dispositivo de impregnación y dispositivo de calentamiento están dispuestos en el proceso continuo de modo que, para una velocidad constante con la cual se hala el haz de fibras de refuerzo a través de los dispositivos, se garantiza una suficiente impregnación de las fibras de refuerzo y un curado suficiente. Para una impregnación homogénea y practicable es necesario un tiempo útil de aplicación del componente de matriz suficientemente largo. Simultáneamente, es importante un curado rápido del componente de matriz a la temperatura de curado del dispositivo de calentamiento, para realizar un tramo caliente comparativamente corto del dispositivo de calentamiento o velocidad de pultrusión comparativamente elevada. Una elevada velocidad de pultrusión es esencial para la productividad procedimiento. Los perfiles fabricados mediante el procedimiento de pultrusión pueden ser usados, por ejemplo, como barras de refuerzo (*rebars*) durante la construcción de estructuras de hormigón.

Un procedimiento de bobina (*Filament Winding*) es también objetivo de la invención, como procedimiento de acuerdo con la invención particularmente preferido, para la fabricación de materiales compuestos curados, por ejemplo de barras de refuerzo (*rebars*), el cual comprende las siguientes etapas:

a. Impregnación de una o varias fibras de refuerzo con una composición curable y subsiguiente bobinado y de la(s) una o varias fibras de refuerzo impregnadas así obtenidas sobre un núcleo de bobina hasta dar un material compuesto no curado, y

b. Curado del material compuesto no curado, a una temperatura en el intervalo de 70 a 180 °C, hasta del material compuesto curado

caracterizado porque la composición curable es el componente de matriz de acuerdo con la invención. Preferiblemente las fibras de refuerzo son fibras de vidrio o fibras de carbono, en particular son fibras de carbono, preferiblemente con longitudes de por lo menos 1 m, en particular de por lo menos 10 m. preferiblemente las fibras de refuerzo están presentes en forma de filamentos de fibras sin fin (filamentos), cuerdas de fibra sin fin (fibras para hilar) o esteras de fibra sin fin (esteras) o como combinaciones de ellas. Preferiblemente el dispositivo de impregnación de la etapa a es una tina llena con la composición curable, en la cual se empapa(n) la(s) una o varias fibras de refuerzo. Preferiblemente el curado del material compuesto no curado en la etapa b ocurre a una temperatura en el intervalo de 90 a 150 °C. El

núcleo de bobina puede exhibir, por ejemplo, forma cónica y después del curado puede ser retirado del material compuesto curado, o por ejemplo puede consistir en un material que puede ser disuelto después del curado del material compuesto, o puede permanecer en el material compuesto curado. El procedimiento de bobina es usado preferiblemente para la fabricación de componentes con simetría de rotación, pero también pueden involucrarse núcleos con formas complejas y de manera correspondiente fabricarse componentes moldeados de manera compleja. En una forma de realización particular, el procedimiento de bobina es ejecutado como proceso continuo. Para una impregnación uniforme y practicable es necesario un tiempo útil de aplicación del componente de matriz de suficiente longitud. Simultáneamente, es importante un curado rápido del componente de matriz a la temperatura de curado del dispositivo de calentamiento, para garantizar un curado comparativamente corto o productividad del procedimiento comparativamente elevada. Los componentes fabricados mediante el procedimiento de bobina pueden ser usados por ejemplo como barras de refuerzo (*rebars*) durante la construcción de estructuras de hormigón.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular mediante el procedimiento de pultrusión de acuerdo con la invención y mediante el procedimiento de bobina de acuerdo con la invención, se fabrican barras de refuerzo (*rebars*). Tales barras de refuerzo del material compuesto de acuerdo con la invención son particularmente resistentes a la intemperie, mientras las barras de refuerzo convencionales de acero fallan por corrosión. El uso de tales barras de refuerzo en estructuras de hormigón hace posible por ello la construcción de estructuras particularmente durables.

Por ello, son objetivo de la invención también barras de refuerzo (*rebars*) del material compuesto curado de acuerdo con la invención. En particular son un objetivo de la invención barras de refuerzo, que son obtenibles o fueron obtenidas mediante curado de fibras de refuerzo impregnadas con el componente de matriz. En particular, son objetivo de la invención barras de refuerzo, que son obtenibles o fueron obtenidas mediante un procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de material compuesto curado, preferiblemente mediante el procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) de acuerdo con la invención o mediante el procedimiento de bobina de acuerdo con la invención (*Filament Winding*). Tales barras de refuerzo pueden ser fabricadas en cualquier longitud y espesor, preferiblemente las barras de refuerzo exhiben longitudes en el intervalo de 0,5 a 50 m, en particular de 1 a 20 m y espesores de 0,5 a 5 cm, en particular de 1 a 3 cm. La sección transversal de tales barras de refuerzo puede exhibir cualquier geometría, preferiblemente es esencialmente rectangular o circular. Al respecto, tales barras de refuerzo exhiben preferiblemente un perfil de superficie, por ejemplo una o varias bóvedas o elevaciones que envuelven en forma de espiral la barra, para mejorar la retención del hormigón. Tales perfiles de superficie pueden por ejemplo ser fresados a continuación en la barra de refuerzo ya curada, o pueden ser aplicados antes del curado mediante envoltura con material de fibra de refuerzo impregnado de manera correspondiente. Tales barras de refuerzo pueden exhibir también un recubrimiento superficial adicional, por ejemplo de un material de resina pura de epóxido, para proteger las fibras de refuerzo adicionalmente ante la intemperie, así como ante influencias químicas y térmicas, o para mejorar la interacción con el hormigón.

Como otros procedimientos de fabricación para materiales compuestos curados, para los cuales es adecuado el componente de matriz de acuerdo con la invención se mencionan, aparte del procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) y del procedimiento de bobina (*Filament Winding*), aún el curado de fibras o tejidos de fibra impregnadas previamente (por ejemplo preimpregnados) después del almacenamiento, así como la fabricación de cuerpos moldeados de materiales compuestos, mediante procedimientos de infusión o inyección como infusión al vacío (VARTM), presión por inyección (moldeo de transferencia resina, RTM), y también procedimientos de presión en húmedo como BMC (compresión por moldeo a granel) y SMC (compresión por moldeo en lámina).

Otro objetivo de la invención se refiere al material compuesto curado, caracterizado porque es obtenible o fue obtenido mediante curado de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, o que es obtenible o fue obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de materiales compuestos curados. También son objetivo de la invención artículos moldeados (artículos moldeados de material compuesto), que se caracterizan porque consisten en el material compuesto curado de acuerdo con la invención.

El tiempo útil de aplicación puede ser determinado de acuerdo con la norma DIN 16 945 (1989) ("curso isotérmico de viscosidad"). Ella da un punto de referencia sobre el intervalo de tiempo desde la mezcla de los componentes, en el cual la masa de reacción de resina es manipulable. Para ello, a una temperatura determinada (por ejemplo temperatura ambiente (23 C°) mediante el reómetro (por ejemplo, reómetro de placa-placa controlado por tensión de cizallamiento por ejemplo, MCR 301, Anton Paar) con un diámetro de placa de por ejemplo 15 mm y un ancho de rendija de por ejemplo 0,25 mm) se determina el curso de la viscosidad con el tiempo, hasta alcanzar un límite estipulado de viscosidad (por ejemplo 6.000 mPa\*s). El tiempo útil de aplicación es entonces el tiempo hasta que se alcanza este límite de viscosidad.

El tiempo de formación de gel indica, de acuerdo con la norma DIN 16 945 (1989), un punto de referencia sobre el intervalo de tiempo entre la adición del agente de curado a la mezcla de reacción y la transición de la masa de reacción de resina desde el estado líquido hasta el estado de gel. Al respecto, la temperatura juega un papel especial, con lo cual el tiempo de formación de gel es determinado en cada caso para una temperatura preestablecida. Con ayuda de métodos dinámicos-mecánicos, en particular la viscosimetría de rotación, pueden estudiarse también pequeñas cantidades de muestra de modo cuasi-isotérmico y registrarse la totalidad de su curso de viscosidad o de rigidez. De acuerdo con la norma ASTM D 4473-08 (2016) es el punto de corte entre el módulo G' dinámico y el módulo G'' de

pérdida, en el cual la  $\tan-\delta$  de atenuación tiene el valor 1, el punto de gel, y el tiempo de formación de gel es el intervalo de tiempo desde la adición del agente de curado a la mezcla de reacción, hasta que se alcanza el punto de gel. El tiempo de formación de gel así determinado puede ser visto como medida de la velocidad de curado.

- 5 Para la determinación del tiempo B, que así mismo sirve como medida de la velocidad de curado, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8987 (2005) se aplica una muestra (por ejemplo 0,5 g) de la masa de resina de reacción recientemente preparada, a una placa caliente (por ejemplo 145 °C) (por ejemplo sin depresión) y se determina el tiempo hasta la formación de hilos (punto de gel) o hasta el endurecimiento repentino (curado).

- 10 La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) puede ser determinada mediante el calorímetro diferencial (DSC), por ejemplo de acuerdo con la norma ASTM D 3418-15 (2015). Respecto, se calienta una muy pequeña cantidad de muestra (por ejemplo, aproximadamente 10 mg) en un platillo de aluminio (por ejemplo a 20 °C/min) y se mide el flujo de calor a un platillo de referencia. Se repite este ciclo tres veces. La determinación de la transición vítrea ocurre desde la segunda medición o como valor medio de la segunda y la tercera mediciones. La evaluación de la etapa  $T_g$  de la curva de corriente de calor puede ser determinada mediante el punto de inflexión, después de la mitad de la amplitud o del procedimiento de la temperatura de punto medio.

- 15 El peso equivalente de hidrógeno de amina (*amine hydrogen equivalent weight*, AHEW) puede ser determinado tanto teórica como también empíricamente, como describieron B. Burton et al (Huntsman, "Epoxy Formulations using Jeffamine Polyetheramines", Abr. 27, 2005, p. 8-11). El AHEW calculado teóricamente está definido como el cociente entre el peso molecular de la amina y el número de hidrógenos de amina disponibles (por ejemplo 2 para cada grupo amino primario más 1 por cada grupo amino secundario). Para IPDA por ejemplo, que exhibe un peso molecular de 170,3 g/mol y 2 grupos amino primarios, de consiguiente 4 hidrógenos de amina disponibles, el AHEW calculado teóricamente es  $170,3 / 4 \text{ g/eq} = 42,6 \text{ g/eq}$ . La determinación del AHEW empírico se basa en la presunción de que las cantidades equivalentes de resina de epóxido y agente de curado de amina dan como resultado una resina de epóxido curada, que se caracteriza por una resistencia máxima a la deformación en caliente (*heat distortion temperature*, HDT) o una temperatura máxima de transición vítrea ( $T_g$ ). Por ello, para determinar el AHEW empírico, se curan tan completamente como sea posible mezclas de una cantidad fija de resina de epóxido y una cantidad variable del agente de curado de aminas, se determina sus respectivas HDT o  $T_g$  y se grafican las características así determinadas contra la relación de las sustancias de partida. El AHEW (AHEW<sub>emp</sub>) empírico está definido por la siguiente fórmula:

$$\text{AHEW}_{\text{emp}} = (\text{AH}_{\text{max}} * \text{EEW}_{\text{epox}}) / \text{ER}$$

- 30 con

$\text{AH}_{\text{max}}$  = cantidad en gramos del agente de curado de amina a la máxima HDT o  $T_g$

$\text{EEW}_{\text{epox}}$  = valor de EEW de las resinas de epóxido usada para la prueba

ER = cantidad en gramos de la resina de epóxido usada para la prueba

- 35 En el marco de esta invención, con AHEW<sub>emp</sub> se hace referencia a un peso equivalente empírico de hidrógeno de amina, que se basa en la determinación de una  $T_g$  máxima (medida de acuerdo con DSC de modo correspondiente a la norma ASTM D 3418-15 (2015)). El AHEW<sub>emp</sub> empírico es de importancia particular en casos en los cuales no está disponible el AHEW calculado teóricamente, por ejemplo en mezclas de aminas poliméricas.

- 40 La viscosidad inicial ("viscosidad de mezcla") de una composición curable, por ejemplo del componente de matriz de la composición de matriz de fibra de acuerdo con la invención, puede ser determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 3219 (1993), inmediatamente después de la mezcla de los componentes. La viscosidad de mezcla es determinada con ayuda de un reómetro controlado por tensión de cizallamiento (por ejemplo, MCR 301 de la compañía Anton Paar) con arreglo de cono-placa (por ejemplo, diámetro del cono y la placa: 50 mm; ángulo del cono: 1°; ancho de rendija: 0,1 mm). La temperatura de medición tiene una gran influencia en la viscosidad y la velocidad de curado de la composición curable, y por ello es un factor decisivo en estas mediciones. De modo correspondiente, para ser comparable, la determinación de la viscosidad de mezcla tiene que ocurrir a una temperatura determinada, por ejemplo a temperatura ambiente (23 °C).

La resistencia al impacto de un cuerpo de prueba de resina de epóxido curada puede ser determinada mediante prueba de impacto de acuerdo con Charpy de acuerdo con la norma DIN EN ISO 179-1 (2010) a temperatura ambiente. Una elevada resistencia al impacto corresponde a una baja fragilidad.

- 50 **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1a: Preparación de DMDETA partir de aminopropanol (MIPOA) y propanodiamina (PDA)**

Se llenó un reactor de tubo con 600 ml de catalizador de Cu. Para la activación del catalizador se calentó éste bajo una corriente de nitrógeno a presión normal a una temperatura en el intervalo de 180 a 200 °C. Se introdujo hidrógeno a la corriente de nitrógeno con control cuidadoso de la exoterminia de la activación. Finalmente se condujo sobre el

catalizador hidrógeno puro a presión normal y una temperatura de 200 °C por una duración de 6 h. Después de la activación del catalizador se colocó el reactor bajo 200 bar de presión de hidrógeno y a una temperatura en el intervalo de 180 a 200 °C se condujo una corriente de 100 g/h de 1-aminopropano-2-ol (en mezcla con aproximadamente 10 % de 2-aminopropano-2-ol), 200 g/h de propano-1,2-diamina, 80 g/h de NH<sub>3</sub> y 100 IN/h de H<sub>2</sub> a través del reactor. Se redujo la presión de la corriente de producto hasta la presión normal y se recolectó. El producto crudo así obtenido, que contenía aproximadamente 20 a 30 % en peso de DMDETA fue purificado mediante destilación bajo presión reducida para obtener la fracción de DMDETA. Esta fracción de DMDETA tenía una pureza de > 99 % (para la suma de todos los isómeros de DMDETA) y una relación de isómeros (en % de superficie por GC) de aproximadamente 6:87:6 para los isómeros de las fórmulas IIa:IIb:IIc.

#### 10 **Ejemplo 1b: preparación de DMDETA partir de aminopropanol (MIPOA)**

Se llenó un reactor de tubo con 800 ml de catalizador de Co/Ni/Cu. Para la activación del catalizador se calentó éste bajo una corriente de hidrógeno a presión normal a una temperatura de 280 °C. Después de la activación del catalizador se colocó el reactor bajo 200 bar de presión de hidrógeno, y a una temperatura en el intervalo de 170 a 190 °C se condujo a través del reactor una corriente de 320 g/h de 1-aminopropano-2-ol (en mezcla con aproximadamente 10% de 2-aminopropano-2-ol), 200 a 730 g/h de NH<sub>3</sub> y 100 IN/h de H<sub>2</sub>. Se redujo la presión de la corriente de producto hasta presión normal y se recolectó. El producto crudo así obtenido, el cual aparte del producto principal propanodiamina (PDA) contenía aproximadamente 5 % en peso de DMDETA, fue purificado por destilación bajo presión reducida, para obtener la fracción de DMDETA. Esta fracción de DMDETA tenía una pureza de > 99 % (para la suma de todos los isómeros de DMDETA) y una relación de isómeros (en % de superficie por GC) de aproximadamente 42:53:4 para los isómeros de las fórmulas IIa:IIb:IIc.

#### **Ejemplo 2: Curado de la resina de epóxido con DMDETA**

Se mezclaron en un agitador (1 min a 2000 rpm) mezclas de DMDETA del Ejemplo 1a o Ejemplo 1b y resina de epóxido (Bisfenol-A-diglicidiléter, Epilox A19-03, Leuna, EEW: 185 g/mol) de acuerdo con los datos de cantidades de la tabla 1. Inmediatamente después de la mezcla se realizaron mediciones por DSC (calorimetría de barrido diferencial) y estudios reológicos. Como comparación, se investigaron del mismo modo también composiciones correspondientes con IPDA (Baxxodur® EC 201, BASF), dietilentriamina (DETA, BASF), anhídrido 4-metilteetrahidroftálico (MTHPA, Sigma-Aldrich) en combinación con el acelerador 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (K54, Sigma-Aldrich) o MTHPA en combinación con el acelerador 1-metilimidazol (1-MI, BASF).

Los estudios por DSC de la reacción de curado de DMDETA o IPDA, DETA, MTHPA/K54 o MTHPA/1-MI para la determinación de la temperatura de inicio (T<sub>0</sub>), entalpía exotérmica (ΔH) y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) fueron ejecutados de acuerdo con ASTM D 3418-15 (2015), en donde se usó el siguiente perfil de temperatura: 0 °C → 20 K/min 200 °C → 10 min 200 °C. La T<sub>g</sub> fue determinada en el segundo curso. En la tabla 1 se compilan los resultados.

Las mediciones reológicas para el estudio del perfil de reactividad (tiempo útil de aplicación y tiempo de formación de gel) de los diferentes agentes de curado de amina (IPDA, DETA y DMDETA) o de los diferentes sistemas de agente de curado de anhídrido (MTHPA/K54 y MTHPA/1-MI) con la resina de epóxido, fueron realizadas en un reómetro (MCR 301, Anton Paar) de placa-placa controlado por tensión de cizallamiento, con un diámetro de placa de 15 mm y un ancho de rendija de 0,25 mm, a diferentes temperaturas. Para los tiempos útiles de aplicación - como medida del intervalo de tiempo en el cual la masa de reacción de resina es manipulable - se midió rotando en el reómetro mencionado anteriormente a temperatura ambiente (23 °C), el tiempo requerido por la masa de reacción de resina recientemente preparada, para alcanzar una viscosidad de 6.000 mPa\*s. Los tiempos de formación de gel fueron determinados oscilando en el reómetro mencionado anteriormente 90 °C o 110 °C, en donde de acuerdo con la norma ASTM D 4473-08 (2016) el punto de corte del módulo de pérdida (G'') y el módulo dinámico (G') entregan el tiempo de formación de gel. La determinación de las viscosidades mixtas (η<sub>0</sub>) ocurrió de acuerdo con la norma DIN ISO 3219 (1993) inmediatamente después de la mezcla de los componentes, con ayuda de un reómetro controlado por tensión de cizallamiento (por ejemplo MCR 301 de la compañía Anton Paar) con arreglo de cono-placa (por ejemplo diámetro del cono y de la placa: 50 mm; ángulo de cono: 1°; ancho de rendija: 0,1 mm) a temperatura ambiente (23 °C). Para la determinación de los tiempos B, que así mismo sirven como medida de la velocidad de curado, se aplicaron muestras (aproximadamente 0,5 g) de la masa de reacción de resina recientemente preparada sobre una placa caliente a 145 °C, sin depresión y de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8987 (2005), se determinó el tiempo hasta la formación de hilos (punto de gel) o hasta el endurecimiento repentino (curado). En la tabla 1 se combinan los resultados de las mediciones reológicas.

Inmediatamente después de la mezcla de resina de epóxido y agente de curado de amina o sistema de agente de curado de anhídrido se desgasificaron éstos a 1 mbar y después de ello se curó (8 h a 60 °C, a continuación 4 h a 100 °C, a continuación 2 h a 160 °C). Después del curado se determinaron las propiedades mecánicas de la resina curada (módulo de elasticidad por tracción (E-t), resistencia a la tracción (σ-M), elongación por tracción (ε-M), módulo de elasticidad por flexión (E-f), resistencia a la flexión (σ-fM) y elongación de flexión (ε-fM)) de acuerdo con las normas ISO 527-2:1993 y ISO 178:2006, a temperatura ambiente. En la tabla 1 se compilan asimismo los resultados. La resistencia al impacto fue determinada mediante la prueba de impacto de acuerdo con Charpy de acuerdo con la norma DIN EN ISO 179-1 (2010) a temperatura ambiente. Una elevada resistencia al impacto corresponde a una baja fragilidad.

## ES 2 952 072 T3

Tabla 1: Comparación del curado de resina de epóxido con diferentes agentes de curado de amina (de acuerdo con la invención: DMDETA; ensayo comparativo: IPDA y DETA) o con los diferentes sistemas de agente de curado de anhídrido (ensayo comparativo: MTHPA con K54 y MTHPA con 1-MI)

	IPDA	DETA	DMDETA		MTHPA	
			Ej. 1a	Ej. 1b	K54	1-MI
AHEW <sub>emp</sub>	43	20,6	27	27	--	--
Cantidad de agente de curado (g) por 100 g de resina de epóxido	23,2	11,1	14,6	14,7	81	81
Cantidad de acelerador (g) por 100 g de resina de epóxido	--	--	--	--	2	2
$\eta_0$ (mPas) a 23°C	1930	1540	1435	1350	2580	1400
Tiempo útil de aplicación (min) a 23°C	47	31	54	60	854	600
Tiempo de formación de gel (min) a 90°C	18,0	6,0	11,0	11,5	24,0	30,0
Tiempo de formación de gel (min) a 110°C	7,5	2,6	4,6	5,0	7,0	9,4
Tiempo B en placa (seg) a 145°C (punto de gel)	130	25	80	80	110	110
Tiempo B en placa (seg) a 145°C (curado)	145	30	90	90	125	125
To (°C)	68	62	66	68	105	103
$\Delta H$ (J/g)	467	540	487	488	326	370
Tg (°C)	164,9	136,7	161,5	161,3	126,8	137,0
E-f por flexión (MPa)	2884	2865	3057	3024	3251	3089
$\sigma$ -fM por flexión (MPa)	119,4	104	116,3	116,4	141,5	134
$\epsilon$ -fM por flexión (%)	6,08	5,9	6,09	6,10	6,1	6,1
E-t por tracción (MPa)	2734	2726	n.d.	2899	3112	2951
$\sigma$ -M por tracción (MPa)	80,1	70,6	n.d.	83,2	80,4	84
$\epsilon$ -M por tracción (%)	7,8	6,2	n.d.	7,5	5,3	5,8
Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	38,9	22,6	26	23,8	19,2	18,7
▪ (n.d.: No determinado)						

### 5 Ejemplo 3: Pultrudato con una mezcla de resina de epóxido y DMDETA

Mediante procedimiento de pultrusión (*pultrusion*) se fabricaron perfiles de pultrusión. Para ello se impregnaron fibras sin fin de vidrio (vidrio E-CR; PulStrand® 4100 tipo 30; compañía Owens Corning) en un dispositivo de pultrusión (Px 750-08T; compañía Pultrex) con una mezcla de matriz de 100 partes de resina de epóxido (ER 5700, compañía Leuna Harze, EEW: 180,5), 15 partes de DMDETA (del Ejemplo 1a) y 3 partes de agente de separación (PAT C656/3-7, compañía Würtz), se liaron y se curaron a una velocidad de pultrusión de 1,1 m/min y una temperatura de 160 °C (longitud del tramo caliente: 1 m). Aparte de estos perfiles a base de fibra de vidrio (pultrudato GF) de manera

10

correspondiente se fabricaron perfiles de pultrusión (pultrudatos CF) a base de fibra de carbono con fibras sin fin de carbono (Sigrafil C T50-4.0/240-E100, SGL), en donde sin embargo se usaron 5 lotes del agente de separación y se ajustó una velocidad de pultrusión de 0,4 m/min.

5 Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) fueron medidas de acuerdo con ASTM D 3418-15 (2015), como se describe para el Ejemplo 2. Para ello se tomó un poco del material de los pultrudatos y se molió hasta dar un polvo, Se eliminó la proporción de fibra de ellos mediante gradiente de densidad y se ejecutó la determinación de  $T_g$  con el material de resina pulverulento remanente. Los pultrudatos GF alcanzaron una temperatura de transición vítrea de 88,7 °C, y después de un curado posterior (6 h a 110 °C) de 92,1 °C. Los pultrudatos GF alcanzaron una temperatura de transición vítrea de 89,1°C.

10 Los pultrudatos exhiben un contenido volumétrico de fibra de aproximadamente de 60 %.

15 En un ensayo de flexión de tres puntos (aparato de prueba: Z050 Allround (aleta:  $r = 5$  mm, soporte:  $r = 5$  mm), compañía Zwick/Roell), de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14125 (2011), se determinaron el módulo de estabilidad por flexión (E-f), resistencia a la flexión ( $\sigma$ -fM) y elongación de flexión ( $\epsilon$ -fM) en cada caso en dirección longitudinal (0°) y transversal (90°) respecto a la dirección de las fibras. Se estudiaron en cada caso 6 cuerpos de prueba con dimensiones de 3 mm x 15 mm x 200 mm (mediciones en orientación longitudinal) o 5 cuerpos de prueba con dimensiones de 3 mm x 15 mm x 150 mm (mediciones en orientación transversal), a una temperatura de 23°C, una humedad relativa de 50 %, un sensor de fuerza de 50 kN, una velocidad de 1 %/min y un ancho de soporte de 120 mm (mediciones en orientación longitudinal) o 60 mm (mediciones en orientación transversal). Los valores de medición fueron corregidos como se requiere de acuerdo con la norma para las flexiones grandes. En la tabla 2 se compilan los resultados.

Tabla 2: Mecánica de flexión para pultrudatos GF y CF con matriz de resina de epóxido/DMDETA

	Orientación	E-f (GPa)	$\sigma$ -fM (MPa)	$\epsilon$ -fM (%)
Pultrudato CF	0°	140 ± 4	1300 ± 200	1,0 ± 0,1
	90°	7,7 ± 0,4	60 ± 30	0,8 ± 0,3
Pultrudato GF	0°	52 ± 1	1350 ± 60	2,6 ± 0,1
	90°	14,8 ± 0,6	28 ± 2	0,20 ± 0,02

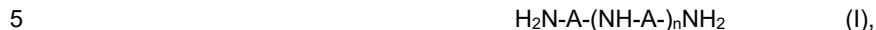
25 La resistencia interlaminar al cizallamiento ("*interlaminarshearstrength*"; ILSS) de los pultrudatos GF y CF fue determinada mediante procedimientos de tres puntos de acuerdo con la norma DIN EN ISO 14130 (1998) (aparato de prueba: Z050 Allround; compañía Zwick/Roell; sin embargo con un radio de soporte de 3 mm), en cada caso longitudinalmente (0 °) respecto a la dirección de las fibras. En cada caso se estudiaron 6 cuerpos de prueba con un espesor de 3 mm a una temperatura de 23°C, una humedad relativa de 50 % y un sensor de fuerza de 50 kN. En la tabla 3 se compilan los resultados.

30 Tabla 3: Resistencia interlaminar al cizallamiento (ILSS) para pultrudatos GF y CF con matriz de resina de epóxido/DMDETA

	ILSS (MPa)
Pultrudato CF	72 ± 1
Pultrudato GF	39 ± 3

## REIVINDICACIONES

1. Composición de matriz de fibra, con un componente de fibra consistente en fibras de refuerzo, y un componente de matriz, que comprende resina de epóxido y agente de curado, caracterizada porque el agente de curado comprende por lo menos una etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I,



en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo etileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o CH<sub>2</sub>-CHR-, con R = H, etilo o metilo, aunque por lo menos un A de la etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I es un grupo alquiletileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CHR-, con R = etilo o metilo, y

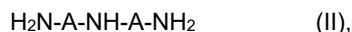
en donde n = 1 a 4.

10 2. La composición de matriz de fibra de acuerdo con la reivindicación 1,

en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo metiletileno de la fórmula -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- o CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, y

en donde n = 1 a 4.

15 3. La composición de matriz de fibra de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etilenamina sustituida con alquilo es una dimetildietilentriamina de la fórmula II,



en donde A, independientemente uno de otro, es un grupo metiletileno de la fórmula -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>).

20 4. La composición de matriz de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la etilenamina sustituida con alquilo representa por lo menos 50 % en peso, referida a la cantidad total del agente de curado en la composición de matriz de fibra.

5. La composición de matriz de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la resina de epóxido es elegida de entre el grupo consistente en diglicidiléter de Bisfenol A, diglicidiléter de Bisfenol F, diglicidiléter de Bisfenol A hidrogenado y diglicidiléter de Bisfenol F hidrogenado, o mezclas de ellos.

25 6. La composición de matriz de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las fibras de refuerzo son fibras de vidrio o fibras de carbono o mezclas de ellas.

7. La composición de matriz de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las fibras de refuerzo están impregnadas con el componente de matriz.

30 8. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos curados, caracterizado porque se suministra y a continuación se cura la composición de matriz de fibra de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el curado ocurre a una temperatura en el intervalo de 70 a 180 °C.

10. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en donde el suministro de la composición de matriz de fibra ocurre mediante impregnación de las fibras de refuerzo con el componente de matriz.

35 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende las siguientes etapas:

a. Arreglo de una multiplicidad de fibras de refuerzo hasta dar un haz,

b. halar el haz a través de un dispositivo de impregnación, en donde las fibras de refuerzo del haz son impregnadas con el componente de matriz, y

40 c. halar el haz fibras de refuerzo impregnadas a través de un segundo dispositivo de calentamiento, en el cual se cura el haz a una temperatura en el intervalo de 70 a 180 °C hasta dar un material compuesto curado.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende las siguientes etapas:

a. Impregnación de una o varias fibras de refuerzo con el componente de matriz y subsiguiente bobinado de las una o varias fibras de refuerzo así obtenidas sobre un núcleo de bobinado hasta dar un material compuesto no curado, y

45 b. Curado del material compuesto no curado a una temperatura en el intervalo de 70 a 180 °C hasta dar un material compuesto curado.

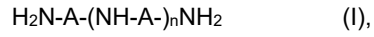
13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, en donde las fibras de refuerzo son usadas en forma de filamentos sin fin, cuerdas sin fin o esteras sin fin.

14. Material compuesto curado, caracterizado porque es obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13.

15. Cuerpo moldeado, caracterizado porque consiste en el material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 14.

5 16. Barra de refuerzo, caracterizada porque consiste en el material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 14.

17. Uso de etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I,



10 con A, independientemente uno de otro, un grupo etileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o CH<sub>2</sub>-CHR-, en donde R = H, etilo o metilo,

aunque por lo menos un A de la etilenamina sustituida con alquilo de la fórmula I es un grupo alquiletileno de la fórmula -CHR-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CHR-, con R = etilo o metilo, y

con n = 1 a 4,

15 como agente de curado para la fabricación de materiales compuestos a base de resina de epóxido.